

جذب متیلن بلو توسط بیوچار حاصل از کاه برنج از محلول‌های آبی

سکینه نبی‌زاده^۱، فردین صادق‌زاده^{۲*}، بهی جلیلی^۳، سید مصطفی عمادی^۴

۱. کارشناسی ارشد خاکشناسی، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری
۲. استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری
۳. استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری
۴. استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری (تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۱۷ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۵/۱۲/۱۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۴/۲۸)

چکیده

بیوچار قابلیت حذف آلاینده‌های آلی از خاک، آب و رسوبات را دارد و از انتقال مواد سمی از محیط به گیاه و سایر موجودات می‌کاهد. در این تحقیق توانایی بیوچارهای مختلف جهت جذب متیلن بلو از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. از چهار نوع ماده خام اولیه کاه برنج، پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده چوب نراد در دو شرایط دمایی ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. آزمایش‌های سینتیک جهت تعیین زمان تعادل، pH بهینه و مقدار جاذب انجام گرفت. هم‌دما جذب متیلن بلو توسط بیوچار کاه برنج تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (ب. ک. ۶۰۰) تعیین شد. از بین بیوچارهای موجود، ب. ک. ۶۰۰ بیشترین توانایی جذب متیلن بلو را داشت. جذب متیلن بلو توسط ب. ک. ۶۰۰ بعد از گذشت ۳۰۰ دقیقه به تعادل رسید. pH بهینه و مقدار جاذب به ترتیب ۷ و ۲/۵ گرم بر لیتر تعیین شد. فرایند جذب متیلن بلو توسط ب. ک. ۶۰۰ با مدل خطی هم‌دما لانگمویر مطابقت داشت و حداکثر ظرفیت جذب ۲۷/۸۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بنابراین ب. ک. ۶۰۰ جاذب مناسبی برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی است.

واژه‌های کلیدی: پساب، زمان تعادل، سینتیک، لانگمویر

مقدمه

پساب‌های حاوی مواد رنگی، سلامت عموم و تنوع زیستی را به خطر می‌اندازد. رنگ‌ها اکسیژن حل شده در سیستم آبی را مصرف می‌کنند، نور خورشید عبوری از جریان‌های آبی را کاهش می‌دهد و در نهایت بسیاری از فرایندها از قبیل فتوسنتز، تنفس و برخی فرایندهای متابولیسمی موجود در آب را متوقف می‌کنند. رنگ‌ها موجب سوزش چشم و آسیب به سلامت انسان و جانداران می‌شوند (Rahman et al., 2014). فاضلاب حاوی مواد رنگی موجب آلودگی آب سطحی و زیرسطحی می‌شود و از طریق آبیاری موجب آلودگی خاک نیز می‌شود. این پساب‌ها چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد کنند (Dimarchi et al., 2013).

رنگ‌های مختلفی برای رنگ کردن محصولات در صنایع نساجی، کارخانه‌های تولید رنگ، غذا، آرایشی، کاغذسازی، پلاستیک‌سازی، چرم‌سازی و غیره وجود دارد. با پیشرفت صنایع نساجی، رنگ‌های جدیدی وارد بازار می‌شوند که خواص رنگ

ریزی بهتری دارند. این بهبود ناشی از پایداری ساختار رنگ‌ها می‌باشد و سبب مقاوم شدن آن‌ها در برابر تجزیه بیولوژیکی و حتی تجزیه شیمیایی می‌شود. در هر یک از مراحل تصفیه پساب بسته به غلظت و نوع آلاینده، روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های رنگی وجود دارد که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را داراست. در بین روش‌های مناسب برای حذف رنگ‌ها، جذب یکی از بهترین و مناسب‌ترین تکنیک برای رنگ-زدایی می‌باشد. روش جذب به دلیل هزینه کم، طراحی ساده، قابلیت و توانایی آن در حذف رنگ با غلظت زیاد، از بهترین روش‌های حذف آلودگی از محلول‌های آبی می‌باشد (Dimarchi et al., 2013). در فرایند جذب از جاذب‌های مختلفی استفاده می‌شود که یکی از آن‌ها بقایای کشاورزی می‌باشد. بقایای کشاورزی به صورت طبیعی و یا اصلاح شده به کار می‌روند (Rangabhashiya et al., 2013). اخیراً کربن فعال به عنوان پرکاربردترین جاذب کربن‌دار شناخته شده است. استفاده از کربن فعال برای اصلاح فاضلاب‌ها به صرفه نمی‌باشد زیرا تولید کربن فعال شامل دو مرحله تولید کربن از بیومس و مرحله فعال سازی می‌باشد (Qiu et al., 2009). بیوچار، محصول کربن‌دار حاصل از پیرولیز زیست توده بدون انجام فرایندهای فعال سازی، اخیراً به عنوان جاذب بسیار مناسبی برای ترکیبات آلی

شناسایی شده است (Zhang and Gao., 2013). بیوپچار تولید شده از بقایای کشاورزی می‌تواند به عنوان جاذب مناسبی برای رنگ‌های کاتیونی و آنیونی عمل کند (Qiu et al., 2009). همچنین بیوپچار در زمینه اصلاح آب و خاک و بازیافت ضایعات کاربرد زیادی پیدا کرده است (Tang et al., 2013). بیوپچار تولید شده در شرایط دمای بالا دارای سطح ویژه بالا و تخلخل مطلوبی می‌باشد که در تکنولوژی‌های اصلاح بر پایه جذب سطحی، دو عامل مهم می‌باشد (Ennis et al., 2012). بیوپچار را می‌توان به دلیل قیمت پایینی که دارد به راحتی تهیه کرد و ممکن است جانشین خوبی برای کربن فعال در جذب رنگ‌های آلاینده باشد. بیوپچار نه تنها به عنوان ماده‌ای که قدرت جذب بالایی دارد، بلکه به عنوان ماده‌ای که از لحاظ زیست محیطی و اقتصادی به صرفه است می‌تواند مورد توجه قرار گیرد و مطالعات بیشتری بر روی آن صورت پذیرد. در مطالعه‌ای سان و همکاران، ۲۰۱۳ از بیوپچار حاصل از هضم بی‌هوازی بقایا، پوست درخت پالم و اکالیپتوس برای جذب متیلن بلو استفاده کرده‌اند. نتایج نشان داد که میزان حذف رنگ متیلن بلو تحت شرایط یکسان توسط بیوپچار حاصل از هضم بی‌هوازی بقایا نسبت به دو جاذب دیگر بیشتر بوده است. بیوپچار پسماند هضم شده بی-هوازی دارای حداکثر ظرفیت جذب ۹/۵ میلی‌گرم بر گرم بوده است. در مطالعه‌ای به این نتیجه رسیدند که بیوپچار خاک اره کائوچو می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر برای خارج کردن متیلن بلو از محلول‌های آبی عمل کند (Ghani et al. 2013). ضایعات آلی از جمله کاه برنج، پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده چوب به عنوان محصولی فرعی و کم ارزش تلقی می‌شوند و می‌توان آن را به بیوپچار تبدیل کرد و از آن به عنوان اصلاح کننده آب و خاک استفاده کرد. در مورد جذب رنگ‌ها توسط بیوپچار کاه برنج، پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده چوب نراد اطلاعات محدودی وجود دارد لذا هدف از این مطالعه، بررسی توانایی بیوپچارهای مذکور در جذب متیلن بلو می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تهیه بیوپچار

نمونه مواد خام اولیه مورد استفاده (خرده چوب نراد، باگاس نیشکر، پوسته و کاه برنج) در این آزمایش از مزارع شهرستان ساری جمع آوری شد و پس از خرد شدن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد آن خشک شد و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در درون کوره الکتریکی با شیب دمایی ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت شرایط عدم وجود اکسیژن به بیوپچار تبدیل شدند.

اندازه‌گیری برخی خصوصیات شیمیایی بیوپچار

برای محاسبه درصد عملکرد و خاکستر بیوپچارهای تولید شده به ترتیب از رابطه ۱ و ۲ استفاده می‌شود (Song and Guo., 2012).

وزن بیوپچارهای تولید شده (گرم)

(رابطه ۱) $\times 100 = \frac{\text{وزن ماده خام آون خشک شده (گرم)}}{\text{وزن بیوپچارهای تولید شده (گرم)}} \times 100$

وزن ماده خام آون خشک شده (گرم)

وزن خاکستر تولید شده (گرم)

(رابطه ۲) $\times 100 = \frac{\text{وزن بیوپچار اولیه (گرم)}}{\text{وزن خاکستر تولید شده (گرم)}} \times 100$

وزن بیوپچار اولیه (گرم)

برای تعیین pH و EC بیوپچارها نسبت ۱:۵ (w/v) از آن‌ها تهیه شد (Sun et al., 2013)، سپس برای مدت ۱ ساعت شیک شده و به ترتیب با دستگاه pH متر و EC متر مدل JENWAY 3520 قرائت گردیدند. درصد ماده آلی بیوپچار با استفاده از اختلاف وزن بیوپچار و خاکستر باقی مانده حاصل از سوزاندن با آب اکسیژنه ۳۵٪ که روی هیتر با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. میزان خاکستر کل بیوپچار از طریق قرار دادن بیوپچار در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۱۲ ساعت به دست آمد (Fallah Tolekolai et al., 2015). ظرفیت تبادل کاتیونی بیوپچارها از طریق جانشینی تمامی کاتیون‌های قابل تبادل با استات سدیم در pH برابر ۸/۲ و جایگزینی با استات آمونیوم تعیین شد (Song and Guo., 2012).

آماده سازی محلول رنگی متیلن بلو

متیلن بلو ترکیب آروماتیک چند حلقه‌ای می‌باشد که در دمای اتاق به صورت جامد و پودر سبز رنگ تیره است و وقتی در آب حل می‌شود به صورت کاتیونی در محلول آبی باقی می‌ماند. متیلن بلو دارای فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$ و جرم مولکولی ۳۵۵/۸۵ گرم بر مول است. ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و سپس غلظت‌های مورد نیاز (۳۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از طریق رقیق سازی محلول مادر با آب مقطر تهیه شد.

تعیین بیوپچار مناسب برای جذب متیلن بلو از محلول آبی

برای انتخاب بهترین جاذب با بیشترین میزان جذب، آزمایشی با استفاده از چهار نوع ماده خام شامل؛ خرده چوب نراد، باگاس نیشکر، کاه برنج و پوسته برنج تولید شده در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بدین صورت که ۰/۵ گرم از هر بیوپچار به لوله سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد، سپس ۴۰ میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به

در روابط بالا q_e = مقدار جذب (میلی گرم بر گرم)، C_e = غلظت تعادلی رنگ در محلول (میلی گرم بر لیتر)، q_{max} = ماکسیمم ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) و b = ثابت لانگمویر، n و K_f = ثابت‌های فرندلیچ می‌باشند.

محاسبات آماری

آزمایش با طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام شد. رسم نمودارها به وسیله نرم افزار اکسل انجام شد.

نتایج و بحث

برخی خصوصیات بیوچارهای مورد آزمایش و بیوچار مناسب برای جذب متیلن بلو

جدول ۱ برخی خصوصیات شیمیایی بیوچارهای مورد بررسی را نشان می‌دهد. با افزایش دمای پیرولیز از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برخی خصوصیات از قبیل pH و هدایت الکتریکی افزایش یافت و برخی نظیر خاکستر، عملکرد و ظرفیت تبادل کاتیونی کاهش یافت. افزایش pH به احتمال زیاد ناشی از افزایش نمک‌های قلیایی در بخش خاکستر در طی فرایند تولید می‌باشد (Tan et al., 2015; Ahmad et al., 2014). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای ساخت بیوچار، هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. مقادیر هدایت الکتریکی بالا نشان‌دهنده وجود مقادیر بالای نمک‌های محلول در آب در این بیوچارها می‌باشد (Singh et al., 2010). به طور کلی عملکرد بیشتر بیوچارهای تولیدی در دمای پایین ناشی از کمتر تلف شدن مواد فرار آن می‌باشد. ماده خام اولیه از ترکیباتی از قبیل همی سلولز، سلولز و لیگنین تشکیل شده است، که به تدریج با افزایش دمای پیرولیز این ترکیبات تجزیه شده و از عملکرد بیوچارها کاسته می‌شود (Shafie et al., 2012). میزان خاکستر بیوچارها، به زیست توده اولیه بستگی دارد. سایر مطالعات نیز نشان داده است که با افزایش دمای تولید، میزان خاکستر تولید شده از بیوچار افزایش و میزان مواد فرار کاهش می‌یابد. در نتیجه دمای تولید بالا، موجب به وجود آمدن بیوچارهای پایدارتر و مستحکم‌تری می‌شود (Singh et al., 2010). تان و همکاران (۲۰۱۵) دلیل پایین بودن مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی در بیوچارهای تولیدی در دمای بالا را آروماتیکی شدن و آزاد شدن گروه‌های عاملی بیان کردند.

نتایج به دست آمده از مقادیر جذب متیلن بلو توسط بیوچارهای مختلف در جدول ۲ بیان شده است. در بین هشت بیوچار تولیدی، ب. ک. ۶۰۰، بیشترین میزان جذب متیلن بلو را داشت. نتایج نشان داد که بیوچارهای تولیدی در دمای ۶۰۰ در

لوله‌ها افزوده و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه شیک شدند. تمامی نمونه‌ها برای مدت ۱۰ دقیقه با دور ۴۰۰۰ سانتریفیوژ شده، سپس با استفاده از فیلتر سرنگی با اندازه منافذ $0.22 \mu\text{m}$ PTEF (Econofilter) صاف شدند. در نهایت غلظت رنگ باقی مانده با دستگاه اسپکتروفوتومتری در طول موج ۶۶۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. ادامه آزمایش با بیوچاری انجام شد که جذب بالاتری داشت.

تعیین شرایط بهینه (زمان تعادل، pH و مقدار جاذب)

برای تعیین شرایط بهینه، زمان تعادل (۱۰-۴۲۰ دقیقه)، pH بهینه (۳-۹) و مقدار جاذب (۰/۰۲۵-۱ گرم)، ابتدا ۴۰ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به درون لوله سانتریفیوژ با حجم ۵۰ میلی‌لیتر انتقال داده سپس مقدار مشخصی از بیوچاری که جذب بالاتری داشته (ب. ک. ۶۰۰) به لوله‌ها اضافه شد. جهت تنظیم pH محلول، از سود (NaOH) ۰/۱ نرمال و اسید کلریدریک (HCL) ۰/۱ نرمال استفاده شد. سپس سانتریفیوژ شده و غلظت نهایی رنگ اندازه‌گیری شد. درصد حذف و مقدار متیلن بلو جذب شده در زمان‌های مختلف از رابطه ۳ و ۴ محاسبه شد (Ghani et al., 2013).

$$R\% = \frac{100(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{رابطه ۴})$$

در رابطه (۳ و ۴)، R درصد حذف، q_e مقدار رنگ جذب شده بر جاذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، C_0 غلظت اولیه رنگ (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی رنگ (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول رنگی (لیتر) و m جرم جاذب (کیلوگرم) می‌باشد.

آزمایش هم‌دما جذب متیلن بلو در محیط آبی

برای کمی نمودن مقادیر جذب و توانایی جذب جاذب، مقدار ۰/۱ گرم بیوچار، توزین شد و به درون لوله‌های سانتریفیوژ ریخته و مقدار ۴۰ میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت‌های ۳۰-۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH ۷ به آن افزوده و برای مدت زمان ۳۰۰ دقیقه شیک شده و در نهایت غلظت رنگ باقی‌مانده اندازه‌گیری شد. داده‌های به دست آمده سپس در مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فرندلیچ قرار داده شدند که به ترتیب در رابطه ۵ و ۶ بیان شده‌اند (Sun et al., 2013).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} (\log c_e) \quad (\text{رابطه ۶})$$

کلی می‌توان بیان کرد که کاربرد بیوجار در فرایند جذب به نوع بیوجار، مواد اولیه و شرایط تولید بستگی دارد. ظرفیت تبادل کاتیونی یکی از خصوصیات اندازه‌گیری شده و تأثیرگذار بر میزان جذب می‌باشد که نتایج کار ما با آن قابل توجیه نمی‌باشد. از عوامل تعیین کننده دیگر خاصیت آبدوستی و آبریزی جاذب است که معمولاً با افزایش دمای تولید آبریزی بیوجارها افزایش می‌یابد.

مقایسه با بیوجارهای تولیدی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، توانایی جذب بیشتر متیلن بلو را دارند. مطالعات مختلفی نشان داده که خصوصیات از جمله ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه، منافذ، آبریزی و آبدوستی بر میزان جذب تأثیرگذار هستند (Ahmad et al., 2014). در مطالعه‌ای بیان کردند که توزیع اندازه منافذ و خصوصیات شیمیایی سطح جاذب بر روی مقدار جذب متیلن بلو تأثیر می‌گذارد (Lei et al., 2006). به طور

جدول ۱- برخی خصوصیات شیمیایی بیوجار استفاده شده

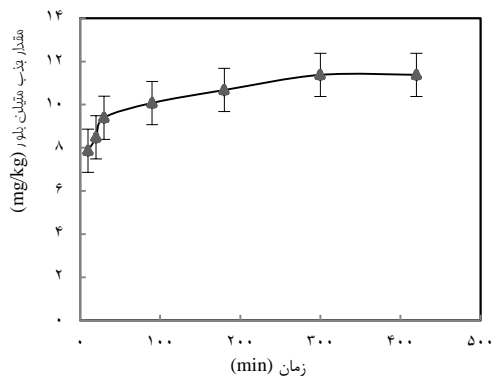
خصوصیات	واحد	کاه برنج ۳۰۰ °C	کاه برنج ۶۰۰ °C	پوسته برنج ۳۰۰ °C	پوسته برنج ۶۰۰ °C	باگاس نیشکر ۳۰۰ °C	باگاس نیشکر ۶۰۰ °C	خرده چوب ۳۰۰ °C	خرده چوب ۶۰۰ °C
عملکرد	%	۵۳/۳۱	۲۷/۶۷	۵۸/۵۰	۴۱/۸۲	۴۹/۳۱	۲۴/۳۶	۷۹/۴۷	۳۰/۹۴
خاکستر	%	۰/۲۳	۰/۳۵	۰/۳۰	۰/۴۵	۰/۰۳	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۲
pH	-	۷/۳	۱۰/۴	۶/۷	۹/۶	۶/۱	۱۰	۶/۹	۸/۵
EC	dS/m	۳/۶	۹/۳	۰/۲	۰/۷	۰/۶	۲/۸	۰/۳	۱/۱
CEC	cmolc/kg	۶۳/۹۴	۵۵/۹۳	۳۸/۳۸	۲۴/۸۸	۸۶/۰۰	۳۲/۸۲	۳۹/۶۲	۱۸/۹۸
ماده آلی	%	۹۶/۶۰	۵۴/۳۰	۳۸/۲۳	۴۴/۶۰	۹۳/۴	۸۷/۱۶	۹۳/۳	۷۸/۳۳

جدول ۲- اثر بیوجارهای مختلف بر مقدار جذب متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر

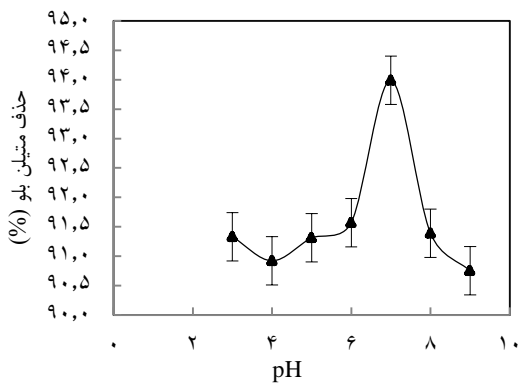
تیماز	مقدار جذب در زمان ۱۸۰ min (mg/kg)
بیوجار کاه برنج ۳۰۰ °C	۴۹۰۰
بیوجار کاه برنج ۶۰۰ °C	۱۰۶۷۰
بیوجار پوسته برنج ۳۰۰ °C	۲۶۸۰
بیوجار پوسته برنج ۶۰۰ °C	۵۱۲۰
بیوجار باگاس نیشکر ۳۰۰ °C	۲۰۲۰
بیوجار باگاس نیشکر ۶۰۰ °C	۸۲۱۰
بیوجار خرده چوب ۳۰۰ °C	۲۶۷۰
بیوجار خرده چوب ۶۰۰ °C	۶۲۰۰

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب متیلن بلو

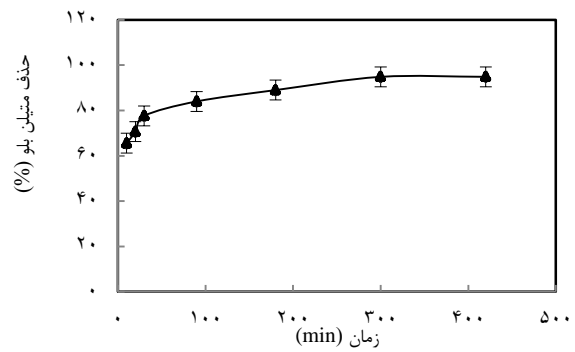
زمان تماس یک متغیر مهم در فرآیند جذب می‌باشد. راندمان حذف و ظرفیت جذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب و راندمان حذف متیلن بلو به ترتیب در شکل ۱ و شکل ۲ نشان داده شده است. کم‌ترین میزان جذب متیلن بلو توسط ب. ک. ۶۰۰ با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در زمان تماس ۱۰ دقیقه، برابر ۷۸۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و بیشترین میزان جذب (۱۱۳۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در زمان تماس ۳۰۰ دقیقه بوده که تفاوت چندانی با زمان ۴۲۰ دقیقه نداشت. با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۳۰۰ دقیقه، میزان حذف متیلن بلو از ۶۶/۵۵ به ۹۴/۸۲ درصد افزایش یافت.



شکل ۱- میزان جذب متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان‌های تماس ۱۰ تا ۳۰۰ و مقدار جاذب ۱۲/۵ گرم بر لیتر



شکل ۲- تأثیر pH (۳ تا ۹) بر راندمان حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۲/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰۰ دقیقه



شکل ۳- درصد حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ گرم بر لیتر در زمان‌های تماس ۱۰ تا ۳۰۰ و مقدار جاذب ۱۲/۵ گرم بر لیتر

pH بهینه برای جذب متیلن بلو با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۷ به دست آمد. بیشترین راندمان حذف و مقدار جذب با استفاده از بیوچار کاه برنج تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در pH ۷، به ترتیب ۹۳/۹۹ درصد و ۱۱۲۷۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمده است. همان طور که در شکل ۳ بیان شد با افزایش pH محلول رنگی از ۳ به ۷، مقدار جذب متیلن بلو افزایش و سپس کاهش یافت. کاهش جذب متیلن بلو در pH‌های پایین ممکن است به این دلیل باشد که بار سطح بیوچار مثبت شده است، وجود یون‌های هیدروژن (H^+) به طور مؤثری با کاتیون‌های رنگ رقابت می‌کند و موجب کاهش در مقدار جذب متیلن بلو می‌شود. وقتی pH محلول افزایش یابد بار مثبت روی سطوح کاهش می‌یابد و سطح بیوچار بار منفی پیدا می‌کند. با افزایش pH، بار منفی بیوچار افزایش و بار مثبت کاهش می‌یابد و در نهایت نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین متیلن بلو و سطح بیوچار به وجود می‌آید (Mavioglu Ayan *et al.*, 2011).

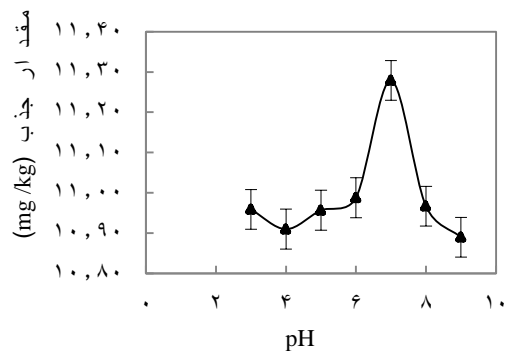
تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب متیلن بلو

یکی از عوامل مهم تأثیرگذار بر مقدار جذب جاذب، مقدار جاذب می‌باشد. میزان جذب و حذف متیلن بلو در مقادیر ۰/۶۲۵ تا ۲۵ گرم بر لیتر بیوچار، به ترتیب در شکل ۵ و ۶ آمده است. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۶۲۵ به ۲/۵ گرم بر لیتر، مقدار جذب از ۳/۴۴ به ۱۶/۵۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت، سپس با افزایش مقدار جاذب تا ۲۵ گرم بر لیتر مقدار جذب از ۱۶۵۵۰ به ۵۹۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۶۲۵ به ۲۵ گرم بر لیتر، درصد حذف از ۱/۴۳ به ۲۷/۵۹ رسید و با افزایش مقدار بیوچار به بیش از ۱۲/۵ تا ۲۵ گرم بر لیتر، درصد حذف به بیش از ۹۳ درصد رسید.

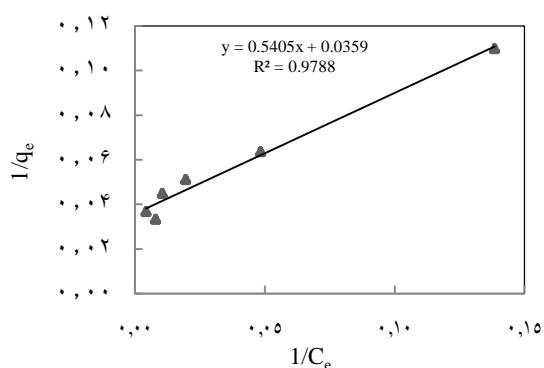
نتایج نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن بلو بعد از گذشت ۳۰۰ دقیقه به تعادل رسیده است و در زمان‌های تماس بالاتر میزان جذب تقریباً ثابت شده است (شکل ۱). دلیل این امر به زیاد بودن جایگاه فعال جذب در سطح بیوچار در ابتدای فرایند بوده و به تدریج و با گذشت زمان بعد از پر شدن مکان‌های جذب، میزان جذب ثابت می‌شود. به طور کلی می‌توان بیان کرد که با افزایش زمان تماس بین بیوچار و متیلن بلو، مقدار جذب افزایش می‌یابد (Ghani *et al.*, 2013). به طور کلی با افزایش زمان تماس بین بیوچار و متیلن بلو، درصد حذف افزایش می‌یابد زیرا با افزایش زمان تماس بین بیوچار و متیلن بلو، احتمال برخورد مولکول متیلن بلو با سطح بیوچار بیشتر می‌شود که با نتایج به دست آمده از سایرین مطابقت دارد (Hameed, 2009).

تأثیر pH بر میزان جذب متیلن بلو

pH محلول رنگی پارامتر کیفی مهمی است که از طریق اثر بر درجه یونیزاسیون و ویژگی‌های سطح جاذب، بر ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد. نتایج حاصل از تأثیر pH بر میزان جذب و حذف متیلن بلو به ترتیب در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- تأثیر pH (۳ تا ۹) بر میزان جذب متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۲/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰۰ دقیقه

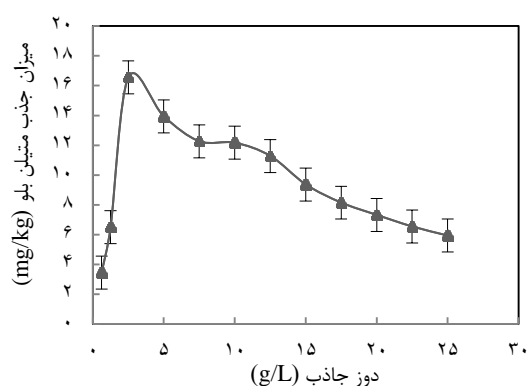


شکل ۷- هم‌دما خطی جذب لانگمویر متیلن بلو توسط بیوچار

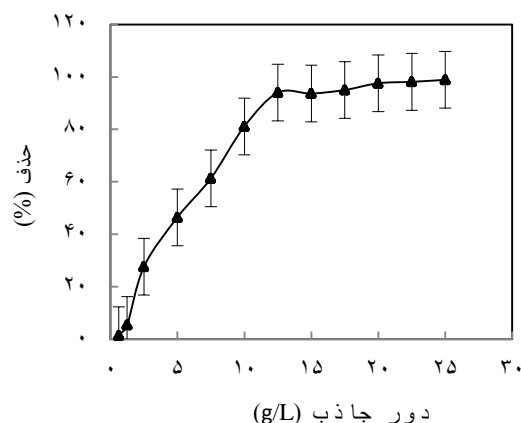
نتایج برازش داده‌های به دست آمده با مدل هم‌دمای لانگمویر و فرندلیچ نشان داد که جذب متیلن بلو بر روی ب. ک. ۶۰۰ با مدل هم‌دما لانگمویر مطابقت بهتری دارد (شکل ۷). با توجه به ضرایب به دست آمده، مدل لانگمویر نسبت به فرندلیچ، تناسب بسیار خوبی با فرایند جذب داشت و حداکثر ظرفیت جذب این جاذب زیستی ۲۷/۸۵ میلی‌گرم بر گرم است. با توجه به اینکه داده‌های هم‌دما جذب متیلن بلو بر مدل لانگمویر مطابقت بهتری داشت می‌توان بیان کرد که ب. ک. ۶۰۰، احتمالاً دارای سطوح جذب یکنواختی بوده و فرایند جذب در مکان‌های همگن بر روی سطوح جاذب اتفاق افتاده است. هم-چنین واکنش بین مواد جذب‌شونده، بسیار ناچیز است و بعد از جذب تک لایه‌ای بر روی سطح جاذب، مولکول‌های رنگ مکان-های جذب را پر کرده‌اند و دیگر جذب بیشتری بر روی سطح جاذب نمی‌تواند اتفاق بیفتد که با نتایج به دست آمده از سایرین مطابقت داشت (Sun et al., 2013).

نتیجه‌گیری کلی

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که از بین هشت نوع بیوچار مورد آزمایش، ب. ک. ۶۰۰، بیشترین میزان جذب متیلن بلو را داشت. جذب متیلن بلو در مقادیر pH زیاد بیشتر است، که pH ۷ به عنوان pH بهینه به دست آمد که به دلیل افزایش بار منفی در سطح بیوچار می‌باشد. جذب متیلن بلو توسط این جاذب زیستی از هم‌دما جذب لانگمویر پیروی کرد که نشان دهنده توزیع یکنواخت یا تک لایه‌ای مکان‌های فعال روی سطح جاذب می‌باشد. در نهایت می‌توان بیان کرد که ب. ک. ۶۰۰ دارای پتانسیل بالای جذب متیلن بلو بوده است. از آنجایی که این آزمایش در شرایط آزمایشگاهی و مصنوعی انجام شده و صنایع مختلف دارای پساب‌هایی هستند که شرایط مختلفی را دارا می‌باشند لذا قبل از استفاده از بیوچار باید مطالعات مربوط به پساب آن صنایع انجام گیرد.



شکل ۵- میزان جذب متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در مقدارهای جاذب ۰/۶۲۵ تا ۲۵ گرم بر لیتر، pH ۷ و زمان ۳۰۰ دقیقه



شکل ۶- درصد حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در مقدارهای جاذب ۰/۶۲۵ تا ۲۵ گرم بر لیتر، pH ۷ و زمان ۳۰۰ دقیقه

با افزایش مقدار جاذب، برخلاف مقدار جذب، درصد حذف رنگ افزایش یافت که به دلیل افزایش در سطح جاذب و وجود مکان‌های جذب بیشتر می‌باشد. دلیل کاهش مقدار جذب احتمالاً این است که با افزایش مقدار بیوچار در محلول، این ذرات با یکدیگر تماس برقرار می‌کنند و مانع از جذب متیلن بلو می‌شود. در مطالعه‌ای بیان شد که با افزایش مقدار جاذب، مقدار جذب در واحد جرم جاذب کاهش یافت که به دلیل مکان‌های جذبی است که در طی واکنش جذب غیر اشباع می‌ماند (Bulut et al., 2007).

هم‌دما جذب متیلن بلو توسط بیوچار

داده‌های به دست آمده از جذب متیلن بلو توسط ب. ک. ۶۰۰ بر مدل هم‌دما لانگمویر و فرندلیچ برازش شد. هم‌دما خطی جذب لانگمویر متیلن بلو توسط بیوچار در شکل ۷ آمده است. ضریب رگرسیون برای هم‌دما لانگمویر و فرندلیچ به ترتیب ۰/۹۷۸۸ و ۰/۹۲۶۷ به دست آمد.

REFERENCES

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Soo Lee, S. and Sik Ok, Y. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Bulut, Y., Gözübenli, N. and Aydın, H. (2007). Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1), 300-306.
- Demarchi, C. A., Campos, M. and Rodrigues, C. A. (2013). Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe (III)-crosslinked: batch and fixed-bed studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1350-1358.
- Ennis, C. J., Evans, A. G., Islam, M., Ralebitso-Senior, T. K. and Senior, E. (2012). Biochar: carbon sequestration, land remediation, and impacts on soil microbiology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(22), 2311-2364.
- Fallah Tolekolai, S., Bahmanyar, M. A. and Sadeghzadeh, F. The effect of applying municipal solid waste compost and biochar on yield and concentration of some macro and micro nutrients in rice plant. M.Sc. dissertation, University of Sari.
- Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., Mahmoud, D. K., Zalikha, N., Rebitanim, L.S. and Binti, R. (2013). Adsorption of methylene blue on sawdust-derived biochar and its adsorption isotherms. *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment*, 2, 34-50.
- Hameed, B. (2009). Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 233-238.
- Lei, S., Miyamoto, J., Kanoh, H., Nakahigashi, Y. and Kaneko, K. (2006). Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores. *Carbon*, 44(10), 1884-1890.
- Mavioglu Ayan, A., Toptas, A., Kibrislioglu, G., Saka Yalcinkaya, E. E. and Yanik, J. (2011). Biosorption of dyes by natural and activated vine stem. Interaction between biosorbent and dye. *Clean*, 39(4), 406-412.
- Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z. and Sheng, G. D. (2009). Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresources Technology*, 100(21), 5348-5351.
- Rahman, M. M., Akter, N., Karim, M. R., Ahmad, N., Rahman, M. M., Siddiquey, I. A., Bahadur, N. M. and Hasnat, M. A. (2014). Optimization, kinetic and thermodynamic studies for removal of Brilliant Red (X-3B) using Tannin gel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 76-83.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N. and Selvaraju, N. (2013). Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 629-641.
- Shafie, S., Salleh, M., Hang, L.L., Rahman, M., and Ghani, W. (2012). "Effect of pyrolysis temperature on the biochar nutrient and water retention capacity". *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment*, 1(6), 293-307.
- Singh, B., Singh, B. P. and Cowie, A. L. (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*, 48(7), 516-525.
- Song, W. and Guo, M. (2012). Quality variation of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 94, 138-145.
- Sun, L., Wan, S. and Luo, W. (2013). Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresources Technology*, 140, 406-13.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. and Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R. and Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116(6), 653-659.
- Zhang, M. and Gao, B. (2013). Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, 286-292.