

اثر کاربرد بیوچار تفاله پسته بر همدمای جذب فلئورید در محلول آبی

ابوالفضل خادمی^۱، مجید فکری^۲ و مجید محمود آبادی^۳

۱، ۲ و ۳- به ترتیب کارشناس ارشد، استاد و دانشیار بخش علوم خاک دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده

بیوچار یک ماده جامد غنی از کربن است که در اثر فرآیند تجزیه گرمایی (آتشکافت) تولید می‌شود. این ماده اثرات متنوعی بر چرخه عناصر غذایی آلودگی در منابع خاک و آب دارد. در این پژوهش، از بیوچار تفاله پسته برای جذب فلئورید از محلول آبی در شرایط آزمایشگاهی همدماهای فلئورید مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف داده‌های تعادلی به کار برده شد و ثابت همدمای مشخص شد. بررسی ضرایب تبیین (R^2) نشان داد که مدل لانگمویر توصیف بهتری از فرآیند جذب سطحی فلئورید به وسیله بیوچار ارائه نمود. حداکثر جذب سطحی فلئورید توسط بیوچار تفاله پسته ۱۹۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: بیوچار تفاله پسته، مدیریت آلودگی، جذب سطحی

مقدمه

سطح فلئورید در آب آشامیدنی یک عامل بسیار مهم در ارزیابی کیفیت آب برای مصرف انسان است بسته به سطح فلئورید خوردن آب حاوی فلئورید می‌تواند برای سلامتی انسان مفید یا مضر باشد. سازمان بهداشت جهانی غلظت فلئورید در آب آشامیدنی را ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر توصیه کرده است. سطح محلول فلئورید در آب آشامیدنی در ایالات متحده آمریکا وابسته به متوسط درجه حرارت سالانه با گستره تغییرات از ۰/۷ تا ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر است. مصرف آب آشامیدنی با غلظت فلئورید زیر سطح مطلوب به جلوگیری از پوسیدگی دندان کمک نمی‌کند از سوی دیگر مصرف بلند مدت از آب با مقادیر بیش از حد فلئورید می‌تواند باعث فلوروز دندان شود اگر این مقدار بیشتر از ۲ میلی‌گرم باشد و می‌تواند باعث فلوروز اسکلتی شود اگر این مقدار بیشتر از ۴ میلی‌گرم باشد. باتوجه به اینکه فرآیند جذب سطحی یک فرآیند مقرون به صرفه، ساده و عملی است. این فرآیند در کاهش غلظت فلئورید مؤثر است (Fan et al., 2003). روش جذب ذغال چوب فعال شده برای حذف فلئورید از محلول آبی که توسط Majgra و همکاران (۲۰۱۱) موفق به کاهش فلئورید اولیه از غلظت ۱۲ میلی‌گرم در لیتر به ۲ یا ۳ میلی‌گرم در لیتر شد.

بیوچار به عنوان مؤثرترین و کم هزینه‌ترین جاذب برای حذف فلزات سمی از آب در نظر گرفته شده است. در سال‌های اخیر، بیوچار به عنوان یک عامل بالقوه برای جذب آلودگی در آب در نظر گرفته شده است (Xu et al., Ahmad et al., 2014; 2012). طبق تعریف IBI^۱ بیوچار یک زیست توده آلی که از تبدیل ضایعات کشاورزی یا صنعتی در محیطی با اکسیژن محدود در دمای کمتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بدست می‌آید (IBI, 2012). مطالعات گسترده‌ای در ارتباط با استفاده‌ی بیوچار های تهیه شده از مواد زیست توده معمولی مانند کاه ذرت، بامبو و چوب پنبه با توجه به کاربرد آنها در اصلاح آب انجام گرفته است (Chen, 2011; Xu et al., 2011; Zhang and Gao, 2013) قدرت جذب بیوچار در محلول‌های آبی به شرایط تولید بیوچار که بر ویژگی‌هایی از قبیل pH، قدرت یونی، سطح ویژه و تاثیر می‌گذارد مرتبط است (Uchiniua, 2014; Ahmad et al., 2014; Zhang et al., 2013). همچنین Oh و همکاران (۲۰۱۲) از بیوچار برای حذف فلئورید از محلول‌های آبی استفاده کردند. هدف از این پژوهش کاربرد بیوچار تفاله پسته در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برای جذب فلئورید از محلول‌های آبی و برازش همدماهای جذب فلئورید بر روی داده‌های جذب فلوراید به وسیله بیوچار می‌باشد.

مواد و روش‌ها

برای تولید بیوجار محفظه‌ای استوانه‌ای شکل با تراشکاری‌های لازم و قرار دادن سه المنت گرمایی در داخل محفظه و همچنین عایق کاری محفظه و همچنین قرار دادن ترموستات و کنداکتور جهت تنظیم دمای محفظه و همچنین قرار دادن ورودی و خروجی برای محفظه که ورودی آن در بالای محفظه و خروجی آن در پایین محفظه، که برای تخلیه کامل محفظه از اکسیژن تعبیه شده است و برای تخلیه اکسیژن از گاز N_2 با درصد خلوص ۹۹/۹۹ استفاده گردید، که با شدت جریان ثابت ۵ لیتر در دقیقه وارد محفظه شد. شکل ۱-۱ محفظه تولید بیوجار را نشان می‌دهد.



شکل ۱: محفظه تولید بیوجار

تهیه و ساخت بیوجار

بیوجار تهیه شده در این آزمایش از ضایعات درختان پسته شهرستان انار که شامل تفاله پسته بود. این ضایعات آسیاب شد و پودر حاصل از آن درون محفظه تولید بیوجار قرار گرفت. محیط آن توسط گاز نیتروژن با جریان مشخص (۵ لیتر در دقیقه) جهت حذف اکسیژن مورد استفاده قرار گرفت. پس از انجام فرآیند آتش کافت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بیوجار بدست آمد و خصوصیات شیمیایی بیوجار مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. pH و قابلیت هدایت الکتریکی در نسبت ۱ به ۵ نمونه به آب محاسبه شد (Singh et al, 2010). همدماهای جذب سطحی فلئوئورید روی جاذب بیوجار تفاله پسته تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. جذب سطحی فلئوئورید بوسیله بیوجار تفاله پسته با استفاده از روش ناپیوسته انجام شد. برای آزمایش‌های همدما، ۰/۵ گرم جاذب در لوله‌های مخروطی از جنس پلی‌اتیلن توزین گردید و سپس به هر کدام ۲۰ میلی‌لیتر محلول فلئوئورید با غلظت‌های مختلف (صفر، ۶، ۳ و ۹ میلی‌گرم در لیتر) از نمک NaF اضافه گردید. با استفاده از دستگاه شیکر، نمونه‌ها به مدت ۲۴۰ دقیقه در دمای 25 ± 2 °C و سرعت ثابت ۱۸۰ دور بر دقیقه همزده شدند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ و بخش جامد از محلول جدا گردید. غلظت فلئوئورید باقی‌مانده در محلول‌های رویی با استفاده از دستگاه فلئوئورید متر مدل WTW523 تعیین گردید. داده‌های همدمای جذب سطحی با استفاده از معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند. مقدار جذب سطحی فلئوئورید از معادله ۱ و ۲ محاسبه می‌شود.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$Sorption(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

مقدار فلئوئورید جذب شده (q_e) بر حسب $mg\ kg^{-1}$ و درصد جذب فلئوئورید بوسیله جاذب به ترتیب با استفاده از معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه گردید. که در آنها C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی فلوراید در محلول ($mg\ L^{-1}$)، V حجم محلول فلئوئورید (l) و m جرم جاذب (g) مورد استفاده می‌باشد.

(۳)

$$SEE = \left(\sum \frac{(q_{\varepsilon} - q_{\varepsilon})^2}{n - 2} \right)^{1/2}$$

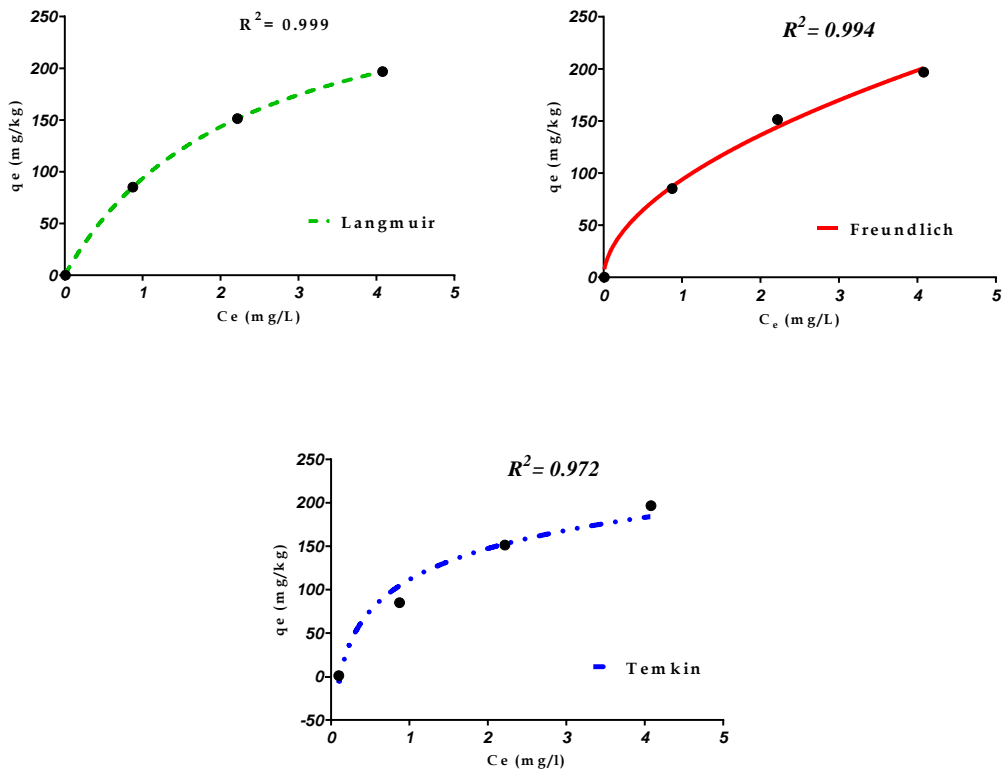
در معادله ۳، SEE خطای استاندارد ایزوترم‌های جذب را برآورد می‌کند که q_{ε} مقدار جذب برآورد شده توسط مدل می‌باشد و q_{ε} مقدار جذب سطحی واقعی توسط جاذب است.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های بیوچار مورد استفاده

ویژگی‌های اندازه‌گیری شده	واحد	بیوچار تفاله پسته دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد
پ‌هاش	-----	۱۱/۳
قابلیت هدایت الکتریکی	($dS\ m^{-1}$)	۷/۷۶
کربن آلی	(%)	۳۶/۳۲
نیتروژن کل	(%)	۲/۰۳

نتایج و بحث

همدماهای جذب جهت بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها مهم هستند، زیرا چگونگی برهمکنش یون‌های فلئوئورید با جاذب را توصیف می‌کنند. شکل ۱ همدماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شده بر داده‌های آزمایشی جذب فلئوئورید بوسیله بیوچار را نشان می‌دهد. پارامترهای همدمای و ضرایب تبیین حاصل از شکل غیرخطی این مدل‌ها در جدول ۱ خلاصه گردیده است. با توجه به ضرایب تبیین (R^2) و خطا استاندارد (SE) ارائه شده در جدول ۱، مدل لانگمویر توصیف بهتری از فرآیند جذب فلئوئورید بوسیله بیوچار ارائه می‌نماید. حداکثر جذب فلئوئورید (q_{max}^{exp}) $197\ mg\ kg^{-1}$ توسط بیوچار در شرایط آزمایش بدست آمد. همچنین، حداکثر جذب فلئوئورید (q_{max}^{cal}) $306\ mg\ kg^{-1}$ توسط بیوچار از مدل لانگمویر بدست آمد. مقدار K_L مدل لانگمویر، $0/439$ بدست آمد. مقدار ثابت n مدل فروندلیچ نیز کمتر از واحد ($0/541$) بدست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب فلئوئورید توسط بیوچار است. مقادیر فاکتور جدا سازی (R_L) بدست آمده، برای جذب فلئوئورید بوسیله بیوچار بین $0/2 - 0/43$ می‌باشد که نشان دهنده جذب مطلوب فلئوئورید بوسیله بیوچار می‌باشد (شکل ۴-۲۲). چندین تکنولوژی برای حذف فلزات سمی از آب، از قبیل تبادل یونی، رسوب شیمیایی، جداسازی غشایی و جذب سطحی در نظر گرفته شده است (Shirvani et al., 2014; Ge et al., 2012; Pan et al., 2010) در مقایسه، جذب سطحی روی جاذب به عنوان یک روش به صرفه برای اصلاح آلودگی‌های آب در نظر گرفته شده است. شماری از مواد جاذب مورد مطالعه قرار گرفته که به حذف فلزات از آب و خاک کمک می‌کند شامل کربن فعال، مواد آلی، زیست توده میکروبی و مواد زائد کشاورزی است. اما بسیاری از مواد جاذب داری محدودیت مثل هزینه بالا و بهره‌برداری پایین است. (Kumar et al., 2014) با توجه به اینکه فرآیند جذب سطحی یک فرآیند مقرون به صرفه، ساده و عملی است. این فرآیند در کاهش غلظت فلئوئورید مؤثر است همچنین نتایج نشان داد که مدل لانگمویر برازش بهتری بر جذب سطحی فلئوئورید از محلول‌های آبی داشته که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد (Fan et al., 2003).



شکل ۱- مدل های همدمای جذب فروندلیچ، تمکین و لانگمویر برازش داده شده بر داده های جذب فلئوئورید توسط بیوچار.

جدول ۲- پارامترهای مدل های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب فلئوئورید بوسیله بیوچار

همدمای تمکین			همدمای فروندلیچ				همدمای لانگمویر			$q_{max}^{cal.}$	q_{max}^{exp} ($mg\ kg^{-1}$)	
R^2	K_{Te}	SE	B	R^2	N	SE	K_F	R^2	SE			K_L
۰/۹۷۲	۸/۶۷۴	۱۷/۴۸	۴۳/۹۴	۰/۹۹۴	۰/۵۴۱	۸	۹۳/۷۱	۰/۹۹۹	۰/۸۷۸	۰/۴۳۹	۳۰۶	۱۹۷

با توجه به نتایج بدست آمده بیوچار تفاله پسته در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد قابلیت نسبتاً خوبی برای جذب فلئوئورید از محلول آبی داشته است از آنجایی که غلظت بالایی فلئوئورید برخی از عوارض را بر روی سلامتی انسان می گذارد می توان از بیوچار به عنوان یک جاذب نسبتاً ارزان قیمت برای جذب فلئوئورید استفاده نمود. از آنجایی که سالانه مقادیر زیادی تفاله پسته از باغات پسته استان کرمان (شهرستان انار) تولید می شود می توان با مدیریت این پسماند ها طی فرایند پیرولیز این بقایا آلی را تبدیل به یک جاذب نسبتاً مناسب برای جذب فلئوئورید از در مناطقی که آب مصرفی دارای میزان فلئوئورید نسبتاً بالایی است استفاده نمود. از بین همدمای جذب فلئوئورید، همدمای لانگمویر با ضریب تبیین (۰/۹۹) برازش بهتری داشته است.



- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, Akça, M. O., and Namli, A. (2015). Effects of poultry litter biochar on soil enzyme activities and tomato, pepper and lettuce plants growth. *Eurasian Journal of Soil Science*, 4(3), 203-210.
- Fan, X., Parker, D.J., Smith, M.D. 2003. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*.37: 4929(20)37.
- Ge, F., Li, M.M., Ye, H., Zhao, B.X., 2012. Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, A review. *Adv. Colloid and Interface sci.* 165: 39-57.
- IBI, 2012. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. International Biochar Initiative (April).
- Kumar, R., Khan, M.A., Haq, N., 2014. Application of carbon nanotubes in heavymetals remediation.
- Mjengera, H., and Mkongo, G. 2003. Appropriate deflouridation technology for use in flourotic areas in Tanzania. *PHysics and Chemistry of the Earth*, , 28(20-27): 1097-1104 .
- Oh, T.Chio, B. Shiyuki, s, Chikushi, J. 2012. Effect of pH Conditions on Actual and Apparent Fluoride Adsorption by Biochar in Aqueous Phase. *Water Air Soil Pollut* (2012) 223:3729–3738.
- Pan, B., Qiu, H., Pan, B., Nie, G., Xiao, L., Lv, L., Zhang, W., Zhang, Q., Zheng, S., 2010. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: behavior and XPS study. *Water Res.* 44 (3), 815–824.
- Shirvani M., Rafiei H.R., Bakhtiary S., Azimzadeh B., Amani S., Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on nickel removal from aqueous solutions using Ca-bentonite, *Desalin. Water Treat.*, 54: 464-472 (2014).
- Singh, B., B. P. Singh and A. L. Cowie. 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Aust. J. Soil Res.* 48: 516-525.
- Uchimiya, M., 2014. Influence of pH, ionic strength, and multidentate ligand on the interaction ultrafiltration of cadmium ions with anionic–nonionic surfactants.
- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D., Chen, Y., 2012. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., 2013b. Comparison of rice husk-and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars. *Chemosphere* 92, 955–961.
- Zhang, M., Gao, B., 2013. Removal of arsenic, methylene blue, and pHosphate by biochar/ AlOOH nanocomposite. *Chem. Eng. J.* 226, 286–292.
- Zheng H, Wang Z, Deng X, Herbert S, Xing B, 2013. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil, *Geoderma*, 206:32–38.

Effect of pistacia waste husk on isotherm adsorption fluoride in aqueous solution

A. Khademi, M. Fekri, M. Mahmoodabadi

M.Sc. Student, Professor, and Associate Professor Department of Soil Science, Agriculture Faculty, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran,

Abstract

Biochar "a carbon-rich solid material" is produced by pyrolysis. It varied effects on nutrient cycles and soil pollution of water sources. In this study, the effect of biochar pistachio residue on adsorption of fluoride from the aqueous solution of isothermal in vitro was investigated. Langmuir isotherm, Freundlich and Temkin models were used to describe data. Coefficients of determination (R^2) showed that the Langmuir model better described the process of adsorption of fluoride provided by the biochar. The maximum adsorption of fluoride by biochar pistachio was 197 mg kg⁻¹.

Keywords: Biochar pistachio, waste management, pollution, adsorption