

محور مقاله: شیمی خاک

تأثیر نانو و مزو بیوجار تولید شده توسط فرآیند آسیاب گلوله‌ای بر جذب کادمیوم در یک خاک شنی

حبیب رمضان زاده^{۱*}، عادل ریحانی تبار^۲، شاهین اوستان^۳، محمد حسین محمدی^۴ شورد ون در زی^۵^۱ دانشجوی دکترا گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز^۲ دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز^۳ استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز^۴ دانشیار گروه مهندسی خاک، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران^۵ استاد گروه فیزیک خاک و مدیریت اراضی، دپارتمان محیط زیست، دانشگاه واخنینگن

چکیده:

بیوجار به عنوان ماده‌ای با قدرت بالای جذب کادمیوم در چندسال اخیر جهت غیر متحرک کردن این فلز سنگین در خاک مطرح گردیده است. جذب یکی از فرآیندهای شیمیایی شناخته شده در خاک‌ها است که می‌تواند قابلیت دسترسی زیستی و غلظت محلول کادمیوم را تحت تأثیر قرار دهد. در این تحقیق، برای تغییر قابلیت‌های جذبی بیوجار حاصل از پیرولیز چوب درخت راش در دمای ۶۵۰ سانتی‌گراد، از آسیاب گلوله‌ای جهت کاهش اندازه ذرات در حد نانو (کمتر از یک میکرومتر) (NBC) و مقایسه آن با اندازه مزو (۰/۵ تا یک میلی‌متر) (MBC) به همراه خاک شنی (۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی بیوجار) در جذب کادمیوم محلول استفاده شد. نتایج بیانگر تفاوت معنی‌دار حضور بیوجار و اندازه ذرات بیوجار در حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم توسط خاک بود. حداکثر ظرفیت جذب از ۲۰۷/۴۲ در تیمار خاک شاهد تا ۱۰۶۲/۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۲ درصد NBC متغیر بود. بهترین معادلات همدمای برازش یافته به ترتیب لانگ مویر، دوینین-رادوشکوویچ، تمکین و فروندلیچ با R^2 برابر با ۰/۹۶، ۰/۹۶، ۰/۹۵ و ۰/۹۱ بودند. اندازه بیوجار بر تغییرات پارامترهای جذبی معادلات همدمای تأثیر معنی‌داری داشت ولی مقدار بیوجار اضافه شده در برخی تیمارها اثر معنی‌داری بر نحوه تغییرات از خود نشان نداد. بر این اساس نانوبیوجار می‌تواند برای حذف فلزات سنگین از خاک و کنترل واکنش آنها در مواجهه با پساب آلوده به‌خوبی عمل کند.

کلمات کلیدی: آسیاب گلوله‌ای، کادمیوم، همدمای، نانوبیوجار، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

مقدمه:

افزایش غلظت کادمیوم در محیط زیست خطر حضور آن در محصولات کشاورزی، خاک و آب را افزایش می‌دهد که تهدیدی برای سلامتی انسان و محیط زیست است. بیوجار حاصل از ضایعات کشاورزی و صنعت به عنوان جاذبی سازگار با محیط زیست، ماده‌ای کربنی و متخلخل بوده و به‌منظور ترسیب کربن، تصفیه فاضلاب، و بهبود خصوصیات خاک و به‌طور ویژه در جذب و حذف فلزات سنگین از محلول‌ها کاربرد دارد. از سویی به نظر می‌رسد با که می‌توان با فرآیندهای اصلاحی در دو دسته شیمیایی و فیزیکی ویژگی‌های جذبی بیوجار را بهبود بخشید. اختصاصی سازی گروه‌های عاملی سطحی و بهبود قابلیت جذب بیوجار توسط پیش تیمار با مواد شیمیایی از روش‌های شیمیایی است که به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این بین، اصلاح فیزیکی شامل روش‌های نوبینی می‌شود که در حال حاضر به دو روش آسیاب کردن و فعال کردن مغناطیسی رایج است. جذب کادمیوم می‌تواند توسط ویژگی‌های بیوماس، شرایط پیرولیز و همچنین خصوصیات بیوجار تولید شده متفاوت باشد. آسیاب کردن توسط آسیاب گلوله‌ای جهت شکستن ذرات بیوجار و تولید ذرات ریز در اندازه‌های نانو به کار می‌رود. ذرات نانو بیوجار می‌توانند ویژگی‌های کاملاً متفاوتی نسبت به بیوجار اولیه از خود نشان دهند. افزایش ۱۵ برابری سطح ویژه در ذرات نانو بیوجار با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای توسط Naghdi و همکاران (۲۰۱۷) گزارش شده است. در اندک تحقیقات منتشر شده پارامترهای معادلات مختلف برازش یافته به داده‌های آزمایشگاهی بیانگر تأثیر اندازه بیوجار بر ویژگی‌های جذبی فلزات سنگین بود. با این حال ویژگی‌های نانوبیوجار در جذب فلزات سنگین هنوز شناسایی نشده است. در این تحقیق تلاش گردیده تا با استفاده از بیوجار تولید شده از چوب درخت راش و اعمال تیمار فیزیکی، ویژگی‌های جذب کادمیوم توسط ذرات نانو (کمتر از یک میکرومتر) و مزو (۰/۵ تا یک میلی‌متر) در حضور خاک با استفاده از معادلات همدمای جذب سطحی مقایسه گردید.

*ایمیل نویسنده مسئول: mramanzadeh@hotmail.com

مواد و روش‌ها:

خاک: برای این مطالعه خاک قلیایی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری از منطقه تحقیقاتی خلعت پوشان دانشگاه تبریز واقع در $38^{\circ}01'15.1''N$ و $46^{\circ}25'18.8''E$ نمونه‌برداری شد و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن طبق روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. بیوجار: بیوجار به روش پیرولیز در دمای ۶۰۰ سانتی‌گراد از زیست‌توده شاخه‌های هرس شده درختان راش (عبور کرده از الک ۵ میلی‌متری) در شرایط کم اکسیژن (در حضور گاز آرگون) تهیه شد. بیوماس پس از شستشو با آب مقطر در داخل آون به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک و درون کوره الکتریکی قرار داده شد (گاز آرگون با شدت جریان ۱۵ میلی‌لیتر در دقیقه جهت تعویض هوای داخل آن استفاده شد. سپس کوره با تغییر دمای ۱۰۰ سانتی‌گراد در پانزده دقیقه روشن شد و در زمان رسیدن به ۶۰۰ سانتی‌گراد، یک ساعت (پیرولیز آهسته) در این دما نگهداری شد. در طول زمان ماندگاری، گاز آرگون با دبی ۲/۵ میلی‌لیتر در دقیقه درون کوره جریان داشت. برای به دست آوردن مزو و نانوبیوجار، ابتدا بیوجار تولید شده با الک یک میلی‌متری و سپس با الک نیم میلی‌متری الک شده و مقدار باقیمانده روی الک نیم میلی‌متر به عنوان مزو بیوجار (MBC) استفاده شد. برای تهیه ذرات نانو بیوجار (NBC)، نیز از روش آسیاب گلوله‌ای در دو بازه به مدت ۶ ساعت با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه توسط ساچمه‌های چینی با قطر ۱۰ و ۱۵ میلی‌متر استفاده گردید. در طول زمان آسیاب، جهت خنک شدن و حذف جزئی اکسیژن، گاز آرگون درون دستگاه تزریق شد. برخی خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مانند pH، قابلیت هدایت الکتریکی، مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن با دستگاه CHNS/O Analyzer مدل ECS 4010 Costech، سطح ویژه و تخلخل کل با استفاده از روش جذب سطحی N_2 با دستگاه Belsorp mini و با استفاده از برازش داده‌ها به معادله براونر-امت - تلو (BET) اندازه‌گیری گردید. شناسایی گروه‌های عامل سطحی توسط روش FTIR و با استفاده از دستگاه TENSOR 27 صورت گرفت.

سینتیک جذب به روش درون لوله: محلول‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم کادمیوم بر لیتر از منبع $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ تهیه شده و ۳۰ میلی‌لیتر از آن‌ها درون لوله سانتیریفیوژ ریخته و مقدار یک و نیم گرم مخلوط خاک و بیوجار با نسبت‌های ۰/۵، ۱، ۲ درصد وزنی همراه با خاک شنی به محلول‌ها اضافه گردید. لوله‌ها در دمای اتاق به مدت زمان ۰/۵، ۲، ۶، ۱۲، ۲۴، ۷۲ و ۱۴۸ ساعت نگهداری شد. سپس سوسپانسیون‌ها به صورت متناوب تکان داده شد (یک‌دهم مدت زمان انکوباسیون). برای به دست آوردن زمان تعادل جذب فلزات در سوسپانسیون‌ها اختلاف مقدار جذب کمتر از ۵ درصد مبنای قرار گرفت.

همدمای جذب به روش درون لوله: پس از به دست آوردن زمان تعادل از روی داده‌های سینتیک، مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم (pH محلول‌ها روی ۷ تنظیم شده بود) تهیه شده به روش قبل بر روی یک و نیم گرم از مخلوط خاک و بیوجار ریخته شد. سوسپانسیون‌ها در زمان متوالی تکان داده شدند. در تمامی تیمارها پس از زمان مشخص شده، نمونه‌ها سانتیریفیوژ و مقدار فلز در محلول رویی اندازه‌گیری شده و مقدار جذب محاسبه گردید. مقادیر به دست آمده از دستگاه جذب اتمی به معادلات خطی، فروندلیچ و لانگ مویر برازش داده شد تا پارامترهای این معادلات محاسبه گردد. تمامی آزمایش‌ها در دو تکرار انجام گردید و مقدار میانگین برای محاسبات در نظر گرفته شد. داده‌ها توسط نرم‌افزار SPSS 19.0 تجزیه آماری شد. تجزیه واریانس برای مقایسه معنی‌داری بین تیمارها استفاده شد.

نتایج و بحث:

برخی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک، NBC و MBC در جدول ۱ آورده شده است. خاک موردنظر دارای بافت شنی بود. عملکرد بیوجار تولید شده برابر ۲۹/۱ درصد با مقدار خاکستر ۲/۹۸ درصد بود که در دامنه بیوجارهای تولید شده از چوب درخت (بیشتر از $60^{\circ}C$) و با H/C_{org} کمتر از ۰/۷ قرار داشت. نسبت O/C در MBC پایین بود که حاکی از قطبیت کم ذرات و آب‌دوستی کمتر سطوح این ذرات و همچنین نسبت کم H/C که توصیف‌کننده جزء قطبی و CH_2 پلیمری که بیانگر مقدار کم ماده آلی اولیه باقیمانده است (Elnour و همکاران، ۲۰۱۹). فرآیند آسیاب بر شیمی گروه‌های سطح ذرات و به دنبال آن بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی تأثیر می‌گذارد. در طول فرآیند آسیاب، پیوندهای C-C شکسته شده و به دلیل واکنش اکسیداسیون جزئی در سطح ذرات مقدار گروه‌های عامل اکسیژن‌دار افزایش می‌یابد. ظهور گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل و همچنین در معرض قرار گرفتن بیشتر گروه‌های اسیدی و اکسیداسیون سطح ذرات بیوجار در پس از فرآیند آسیاب در ذرات NBC دیده شد (Lyu و همکاران، ۲۰۱۹) که کاهش در pH به سبب فرآیند آسیاب نیز می‌تواند به همین دلیل باشد که توسط نتایج FTIR نیز تایید گردید (نتایج ارائه نشده است). مقدار پتانسیل زتا ذرات NBC دامنه وسیعی از ۱۶/۲+ تا ۷۱/۸- نشان داد که به‌طور نرمال پایدار بود. سینتیک جذب Cd در تیمارهای دارای حاوی NBC و MBC به سرعت در هر دو غلظت ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان‌های اولیه افزایش یافت. داده‌ها نشان داد که فرآیند جذب به دو مرحله سریع و آهسته تقسیم می‌شود. جذب سریع نمایانگر جذب بر

روی سطوح خارجی قابل دسترس است (جذب فیزیکی). در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، با اضافه کردن NBC و MBC به خاک، زمان رسیدن به تعادل افزایش یافت

جدول ۱: برخی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک، MBC و NBC مورد استفاده در این پژوهش

ویژگی‌ها							
pH	EC	شن	سیلت	رس	کربن آلی	کربنات کلسیم معادل	ظرفیت تبادل کاتیونی
(۸/۲۳)	(۱۰۸۹)	(۸۷/۵)	(۱۰)	(۲/۵)	(۰/۰۷۸)	(۵/۹۲)	(۸/۱)
(mg kg ⁻¹)	(μScm ⁻¹)	(g 100g ⁻¹)	(cmol+ kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)			
خاک							

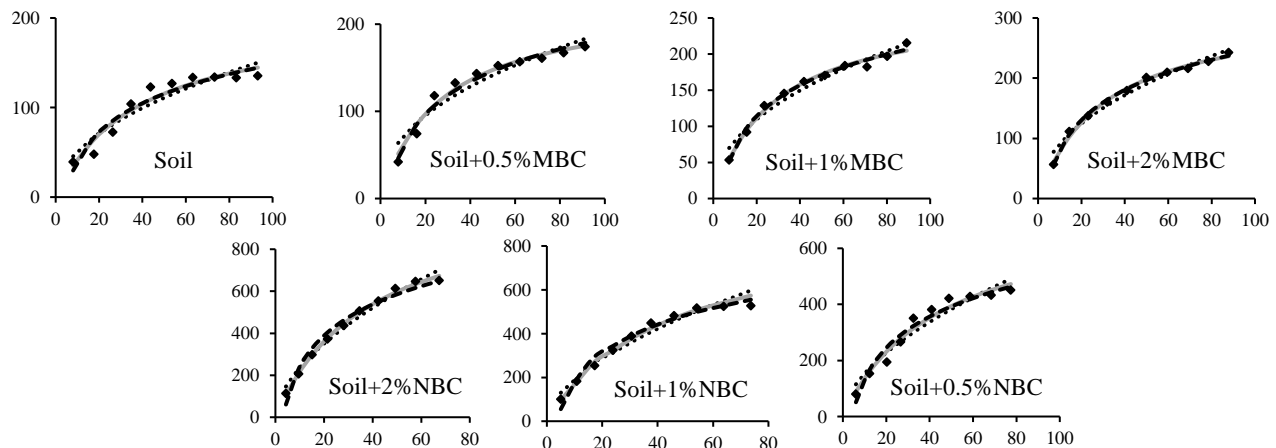
ادامه جدول ۱: برخی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک، MBC و NBC مورد استفاده در این پژوهش

ویژگی‌ها							
کربن کل	هیدروژن کل	نیتروژن کل	اکسیژن کل	H/C	(O+N)/C	O/C	سطح ویژه
(۹۰/۱۶)	(۲/۱۹)	(کمتر از ۰/۱)	(۴/۷۴)	(۰/۳۶۶)	(۰/۰۴۱)	(۰/۰۳۹)	(۱۷۴/۱۹)
(g 100g ⁻¹)	(g 100g ⁻¹)	(g 100g ⁻¹)	(g 100g ⁻¹)	(g 100g ⁻¹)	(g 100g ⁻¹)	(g 100g ⁻¹)	(cm ² g ⁻¹)
MBC							
NBC							

*: قابلیت هدایت الکتریکی در خاک در عصاره اشباع و در بیوچارها در نسبت ۱ به ۲۰ بیوچار به آب مقطر اندازه‌گیری شده است.

که این افزایش در بین تیمارهای NBC و MBC متفاوت بود. به نظر می‌رسد که با افزودن NBC به خاک سطح ویژه و به دنبال آن تعداد مکان‌های تبدالی افزایش یافته و در نتیجه زمان رسیدن به تعادل کاهش می‌یابد.

معادلات فروندلیچ، لانگ مویر، تمکین، دوبینین-رادوشکوویچ و سیپس به داده‌های جذبی کادمیوم برازش داده شدند (شکل ۱). پارامترهای جذبی مربوط به معادلات در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که در جدول ۲ دیده می‌شود مدل لانگ مویر در بین سایر مدل‌ها توانست به خوبی به



شکل ۱: نمودارهای برازش معادلات فروندلیچ (---)، لانگ مویر (—)، دوبینین-رادوشکوویچ (.....) و تمکین (---) به داده‌های جذبی در تیمارهای

مختلف، محور عمودی جذب تعادلی q_e (mg kg⁻¹) و محور افقی غلظت تعادلی C_e (mg L⁻¹)

داده‌های جذبی برازش یابد که تأکیدی بر این ادعاست که سطح بیوچار مکان مناسبی برای جذب تک لایه است (Cui و همکاران، ۲۰۱۶). به‌طور کلی دسته‌بندی معادلات بر اساس ضریب تبیین به ترتیب معادلات لانگ مویر، دوبینین-رادوشکوویچ، تمکین و فروندلیچ با مقادیر ۰/۹۶، ۰/۹۵، ۰/۹۱ و ۰/۹۰ بود. معادله سیپس به داده‌ها برازش قابل قبولی پیدا نکرد. اضافه کردن بیوچار به خاک نقش سطوح غیرهمسان ذرات بیوچار را در واکنش جذبی نشان داد و ضریب تبیین معادله فروندلیچ تا مقدار ۰/۹۸ در تیمار ۲ درصد وزنی افزایش یافت. مقدار ظرفیت جذبی داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده در تیمارهای NBC و MBC با یکدیگر رابطه مناسبی داشتند. بر اساس معادله لانگ مویر، حداکثر جذب دامنه‌ای

مابین ۲۲۷/۲۱ تا ۱۰۶۲/۳۵ میلی گرم در کیلوگرم داشت. طبیعت گرم‌زا بودن واکنش جذب سطحی بر اساس پارامتر گرمای جذب (b_T) قابل توضیح است که مثبت بودن مقدار این پارامتر نشانگر آزاد شدن گرما حین واکنش جذب می‌باشد.

جدول ۲: پارامترهای جذبی و همبستگی غیرخطی معادلات همدمما

پارامترها		تیمار		معادله همدمما
\bar{R}^2	کای اسکوار کاهش یافته	$1/n$ (mg^{-1})	K_f (mg kg^{-1})	
۰/۸۰	۲۰۵/۵۱	$۰/۴۶۵ \pm ۰/۰۹۴$	$۱۸/۱۱ \pm ۷/۰۴$	خاک (شاهد)
۰/۹۱	۱۷۳/۹۱	$۰/۴۳۱ \pm ۰/۰۵۶$	$۲۶/۱۷ \pm ۵/۹۸$	خاک + MBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۵	۱۳۶/۰۴	$۰/۴۸۳ \pm ۰/۰۴۵$	$۲۴/۶۶ \pm ۴/۵۳$	خاک + MBC (۱ درصد)
۰/۹۶	۱۵۰/۷۰	$۰/۴۸۵ \pm ۰/۰۴۱$	$۲۸/۴۴ \pm ۴/۷۴$	خاک + MBC (۲ درصد)
۰/۹۰	۱۶۶۱/۱۹	$۰/۵۵۰ \pm ۰/۰۷۵$	$۴۴/۰۳ \pm ۱۳/۰۷$	خاک + NBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۵	۱۱۷۴/۵۸	$۰/۵۳۴ \pm ۰/۰۵۱$	$۵۸/۳۷ \pm ۱۱/۵۸$	خاک + NBC (۱ درصد)
۰/۹۸	۷۴۷/۳۲	$۰/۵۷۲ \pm ۰/۰۳۶$	$۶۲/۹۵ \pm ۸/۵۲$	خاک + NBC (۲ درصد)
		q_m (mg kg^{-1})	K_L (L mg^{-1})	
۰/۸۸	۱۲۳/۰۱	$۲۰/۷/۴۲ \pm ۲۷/۱۷$	$۰/۰۲۵ \pm ۰/۰۰۸$	خاک (شاهد)
۰/۹۷	۵۳/۶۹	$۲۲۷/۲۱ \pm ۱۱/۷۹$	$۰/۰۳۷ \pm ۰/۰۰۵$	خاک + MBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۸	۴۸/۷۷	$۲۸۵/۳۸ \pm ۱۴/۰۱$	$۰/۰۲۹ \pm ۰/۰۰۴$	خاک + MBC (۱ درصد)
۰/۹۹	۳۵/۹۲	$۳۲۸/۸۷ \pm ۱۲/۰۷$	$۰/۰۳۰ \pm ۰/۰۰۲$	خاک + MBC (۲ درصد)
۰/۹۵	۸۵۱/۶۰	$۷۱/۰/۴۴ \pm ۸۲/۶۰$	$۰/۰۲۴ \pm ۰/۰۰۶$	خاک + NBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۹	۳۱۹/۷۶	$۸۲۲/۴۹ \pm ۴۶/۱۹$	$۰/۰۲۸ \pm ۰/۰۰۴$	خاک + NBC (۱ درصد)
۰/۹۹	۱۵۶/۰۶	$۱۰۶۲/۳۵ \pm ۳۹/۶۹$	$۰/۰۲۵ \pm ۰/۰۰۲$	خاک + NBC (۲ درصد)
		α_T (L mg^{-1})	b_T (mg g^{-1})	
۰/۸۸	۱۲۱/۲۲	$۰/۱۶۹ \pm ۰/۰۴۷$	$۴۶/۱۴ \pm ۶/۰۳$	خاک (شاهد)
۰/۹۷	۵۷/۱۱	$۰/۲۹۸ \pm ۰/۰۴۵$	$۴۵/۸۱ \pm ۲/۷۳$	خاک + MBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۹	۳۵/۴۲	$۰/۲۵۶ \pm ۰/۰۲۳$	$۳۷/۳۱ \pm ۱/۴۲$	خاک + MBC (۱ درصد)
۰/۹۹	۱۴/۴۵	$۰/۲۶۱ \pm ۰/۰۱۳$	$۳۲/۴۴ \pm ۰/۶۸$	خاک + MBC (۲ درصد)
۰/۹۴	۹۹۷/۷۶	$۰/۲۳۵ \pm ۰/۰۴۱$	$۱۵/۷۱ \pm ۱/۲۹$	خاک + NBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۷	۱۷۶۱/۸۹	$۰/۲۸۹ \pm ۰/۰۳۶$	$۱۳/۸۶ \pm ۰/۷۶$	خاک + NBC (۱ درصد)
۰/۹۷	۱۰۱۴/۶۹	$۰/۳۰۷ \pm ۰/۰۳۹$	$۱۱/۵۶ \pm ۰/۶۶$	خاک + NBC (۲ درصد)
		q_m (mg kg^{-1})	K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$)	
۰/۹۳	۶۶/۳۸	$۱۸۱/۱۹ \pm ۹/۴۲$	$۸/۷۶۷ \pm ۱/۰۳۷$	خاک (شاهد)
۰/۹۹	۲۷/۲۴	$۱۹۹/۴۹ \pm ۴/۲۷$	$۵/۷۵۵ \pm ۰/۳۴۷$	خاک + MBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۸	۶۶/۵۶	$۲۳۷/۶۴ \pm ۷/۱۴$	$۶/۳۴۶ \pm ۰/۵۰۱$	خاک + MBC (۱ درصد)
۰/۹۸	۶۷/۳۹	$۲۷۳/۳۹ \pm ۷/۱۱$	$۶/۱۶۴ \pm ۰/۴۲۳$	خاک + MBC (۲ درصد)
۰/۹۵	۸۴۶/۴۴	$۵۶۳/۵۴ \pm ۳۱/۴۶$	$۷/۱۵۵ \pm ۰/۸۶۷$	خاک + NBC (۰/۵ درصد)
۰/۹۶	۷۱۱/۶۱	$۶۵۴/۸۲ \pm ۲۶/۹۸$	$۶/۱۳۲ \pm ۰/۵۷۶$	خاک + NBC (۱ درصد)
۰/۹۶	۱۳۶۱/۷۷	$۷۹۸/۴۹ \pm ۳۹/۳۹$	$۶/۰۶۸ \pm ۰/۶۵۲$	خاک + NBC (۲ درصد)

مقدار بالای جذب در تیمارهای دارای بیوجار را می‌توان در چند مکانیزم توضیح داد. رسوب یکی از مکانیزم‌های اصلی در سطح بیوجار است که می‌تواند با حضور آنیون‌های محلول مانند CO_3^{2-} و OH^- و یون‌های Cd^{2+} در pH های بالا اتفاق بیفتد (Wang و همکاران، ۲۰۱۵). همچنین حلالیت کانی‌های کلسیت و هم‌رسوبی با یون‌های Cd^{2+} در سطح بیوجار می‌تواند مکانیزم دیگری باشد که منجر به افزایش مقدار نهایی جذب گردد. پروتون دهی و پروتون زدایی گروه‌های عامل اکسیژن‌دار در pH حدود ۷ توسط Wang و همکاران (۲۰۱۵) گزارش شده است. جذب

فلزات سنگین در سطوح بیوچار حاصل از چوب توسط واکنش‌های تبادل یونی بسیار اندک است (Wang و همکاران، ۲۰۱۵). ذرات NBC سطح ویژه بیشتری از ذرات MBC داشتند که نشان دهنده جذب فیزیکی یون‌های کادمیوم به آسانی اتفاق می‌افتد. هر معادله اطلاعات مفیدی از جذب و ماهیت پارامترهای جذبی را ارائه می‌دهد. حداکثر ظرفیت جذبی (لانگ مویر)، همسانی و یا غیرهمسانی جذب سطحی (فروندلیچ)، گرمای جذب (تمکین) و ماهیت شیمیایی یا فیزیکی جذب (دوبینین-رادوشکویچ) می‌تواند توسط معادلات سنجدیده شود. مقدار پارامتر b_T در تیمارهای ذرات NBC به‌طور معنی‌داری بیشتر از ذرات MBC بود. بر اساس مقادیر پتانسیل زتا، یون‌های Cd می‌توانند به سبب جذب الکترواستاتیک جذب سطوح با بار منفی ذرات بیوچار شوند (Cui و همکاران، ۲۰۱۶). رابطه قوی و مثبتی بین سطح ویژه بیوچار و حداکثر ظرفیت جذب Cd در تیمارها دیده شد که نشان می‌دهد این عامل یکی از فاکتورهای تأثیرگذار در جذب است. قطبیت بیوچار نیز عامل دیگری است که می‌تواند نقش موثری در جذب کادمیوم داشته باشد که نقش این عامل در ذرات NBC بیشتر از MBC است.

افزایش مقدار بیوچار اضافه شده به خاک بر تغییر برخی پارامترهای معادلات جذبی تأثیر معنی‌داری نداشت که در تیمارهای MBC و NBC می‌تواند دلایل متفاوتی داشته باشد. به هم چسبیدن ذرات بیوچار و یا تجمع ذرات بر روی ذرات شن به‌ویژه در خاک تیمار شده با ذرات NBC به دلیل پتانسیل زتای سطوح ذرات عاملی در کاهش شدت جذب است. این پدیده اثر سطح ویژه را کاهش داده و طول مسیر پخشیدگی یون‌های فلزی را افزایش می‌دهد. همچنین همپوشانی مکان‌های جذبی در این اندازه از ذرات بیوچار منجر به عدم دقت کافی در پیش‌بینی رفتار واکنش جذبی می‌شود (Nyamunda و همکاران، ۲۰۱۹). در تیمارهای حاوی MBC، شکسته شدن ذرات در اثر برخورد با ذرات خاک ممکن است در سرعت جذب و تشکیل فرایندهای دیگر جذبی مؤثر باشد. آب‌گریزی که صفت مشخصه بخشی از سطوح بیوچارها است نیز مانعی در ورود آب و نزدیکی یون‌های هیدراته Cd به منافذ و سطوح بیوچارها می‌باشد که می‌تواند بر مقدار جذب تأثیر گذارد. با این حال در بین تیمارهای MBC تفاوت معنی‌داری در پارامترهای جذبی دیده شد. پارامتر جذبی لانگ مویر R_L مقداری بین صفر تا یک ($R_L = 1/(1+K_L C_0)$) داشت و مقدار ثابت فروندلیچ نیز نشان داد که جذب کادمیوم در تمامی تیمارها مناسب بود. تغییرات ثابت لانگ مویر با افزایش مقدار MBC در تیمارها روند مشخصی نداشت ولی میانگین K_L در خاک تیمار شده با MBC بیشتر از NBC بود اگرچه حداکثر مقدار جذب در خاک‌های تیمار شده با NBC به‌طور معنی‌داری بیشتر از خاک تیمار شده با MBC بود. ذرات نانوبیوچار می‌توانند با افزایش مقدار سطح ویژه و تعداد مکان‌های جذبی باعث افزایش مقدار جذب گردند. این مورد می‌تواند به این معنا باشد که فرایند جذب سطحی می‌تواند با پروتون فعال گروه‌های عاملی کربوکسیل و یا هیدروکسیل موجود در سطوح بیوچار که توسط طیف‌های FTIR نیز مشاهده شده‌اند (نتایج ارائه نشده است) آغاز شود. مقدار پارامتر $E (=1/\sqrt{2}K_{DR})$ کمتر از ۱ کیلوژول بر مول بود که حاکی از جذب فیزیکی بالا در سطوح بیوچار بود. به علاوه در تیمارهای NBC جذب فیزیکی بیشتر از MBC بود که بر اهمیت سطح ویژه این ذرات در جذب کادمیوم دلالت دارد.

نتیجه‌گیری:

آزمایش مقایسه جذب کادمیوم در یک خاک شنی در حضور مقادیر مختلف ذرات نانو و مزو بیوچار حاصل از ضایعات درخت راش انجام گرفت. اندازه‌گیری کادمیوم باقی‌مانده حاکی از تأثیر مثبت کاهش اندازه ذرات در مقدار جذب بود. اختلاف معنی‌داری در تیمارهای دارای بیوچار نسبت به شاهد وجود داشت. اندازه ذرات نیز اثر مثبتی بر حداکثر ظرفیت جذب نشان داد، به‌طوری که ذرات نانو بیشترین مقدار جذب را داشتند. معادلات همدم‌برازش‌های مختلفی به داده‌ها داشتند که معادله لانگ مویر بهترین برازش را نشان داد. مقایسه پارامترهای جذبی از تفاوت ماهیت و شدت واکنش جذب در دو اندازه بیوچار حاکی بود. به نظر می‌رسد ریزتر کردن ذرات بیوچار باعث افزایش مقدار جذب کادمیوم شده و می‌تواند به عنوان راه‌حلی مناسب و اکولوژیک برای تعدیل و کاهش مقدار کادمیوم محلول در محیط زیست به ویژه در مناطق دارای آلودگی فلزات سنگین استفاده گردد.

منابع:

- Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., and Yang, X. 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of Total Environment*. 539: 566-575.
- Elnour, A. Y., Alghyama, A. A., Shaikh, H. M., Poulouse, A. M., Al-Zahrani, S. M., Anis, A., and Al-Wabel, M. I. 2019. Effect of Pyrolysis Temperature on Biochar Microstructural Evolution, Physicochemical Characteristics, and Its Influence on Biochar/Polypropylene Composites, *Applied Science*, 9 (1149): 1-18.
- Lyu, H., Yu, Z., Gao, He, F., Huang, J., Tang, J., and Shen, B. 2019. Ball-milled biochar for alternative carbon electrode. *Environmental Science and Pollution Research*. Pp: 1-10, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04899-4>.



- Naghdi M., Taheran M., Brar, S. K., Rouissi, T., Verma, M., Surampalli, R. Y., Valero, J. R. 2017. A green method for production of nanobiochar by ball milling optimization and characterization, *Journal of Cleaner Production*, 164: 1394-1405.
- Nyamunda, B.C., Chivhanga, T., Guyo, U., and Chigondo, F. 2019. Removal of Zn (II) and Cu (II) ions from industrial wastewaters using magnetic biochar derived from water hyacinth. *Journal of Engineering*. 2:1-11.
- Wang, S. S., Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y. C., Ma, L. N., Harris, W. G., and Migliaccio, K.W. 2015. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere*, 134:257–262.



16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



Topic for submission: Soil Chemistry

Effect of nano and meso-biochar particles produced by ball milling process on cadmium sorption in a sandy soil

Ramezanzadeh¹, H., Reyhanitabar², A., Oustan, S.³ Mohammadi, M.H.⁴, van der Zee, S. E. A.T. M.

¹ Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

² Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran

³ Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran

⁴ Associate Prof., Soil Science Department, College of Agriculture and Natural resource, University of Tehran, Iran

⁵ Professor, Soil Physics and Land Management group, Wageningen University, The Netherlands

Abstract

Biochar has been introduced as a substance with high cadmium sorption ability in recent years. Adsorption is one of the known chemical processes that can affect availability and concentration of soluble cadmium in soils. In this research, in order to change the sorption capabilities of biochar produced by pyrolysis of woody biomass at 650°C, the ball milling process was used to reduce the particle size to the nanoscale (less than 1 µm, NBC) and compare it with the meso size (0.5 - 1 mm, MBC), in the presence of a sandy soil (0.5, 1 and 2 % w/w of biochar) for sorption of cadmium ions from solution. The results showed a significant difference in the maximum sorption capacity of cadmium in the presence and size of biochar in treatments. The maximum sorption capacity in the treatments ranged from 202.42 in control soil to 1062.35 mg kg⁻¹ in treatment with 2 percent of NBC. The best-fitted isotherm models were Langmuir, Dubinin-Raduskevich, Temkin and Freundlich by \bar{R}^2 of 0.96, 0.96, 0.95 and 0.91, respectively. The size variation had a significant effect on the changes of sorption isotherm parameters but dosage of biochar was insignificant in some treatments. Accordingly, nanobiochar could be employed successfully to remove heavy metals from soils and control their reactions in confronting with polluted wastewater.

Keywords: Ball milling, Cadmium, Isotherm models, Nanobiochar, Physicochemical properties