



محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی کارایی بیوچار ذرت در حذف نیترات از محلول آبی

شایلا خواجهی شجاعی^{۱*}، عبدالامیر معزی^۲، مجتبی نوروزی مصیر^۳، مهدی تقوی^۴^۱ دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز^۲ دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز^۳ استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز^۴ استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

چکیده

نیترات از آلاینده‌های مهم اکوسیستم‌های آبی است، که سبب ایجاد غنی شدن منابع آبی می‌شود. استفاده از جاذب‌های آلی و ارزان می‌تواند راهکار مناسبی برای حذف نیترات از محیط‌های آبی باشد. هدف از این پژوهش بررسی کارایی بیوچار ذرت در جذب نیترات از محلول آبی بود. بدین منظور بیوچار از بقایای ذرت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه شد و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های جذب سطحی بصورت پیمانه‌ای انجام شد و تاثیر غلظت اولیه و زمان تماس بر فرآیند جذب نیترات توسط بیوچار بررسی شد. نتایج نشان داد فرآیند جذب نیترات توسط بیوچار ذرت پس از گذشت ۴۸۰ دقیقه به تعادل رسید. حداکثر جذب نیترات به وسیله بیوچار تهیه شده از بقایای ذرت ۵۱/۷۲ میلی‌گرم بر گرم برآورد شد. مدل لانگ مویر بهترین برازش را برای داده‌های جذب نیترات توسط بیوچار نشان داد. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان دهنده توانایی بالای بیوچار ذرت برای جذب نیترات از منابع آبی آلوده به نیترات بود. بنابراین بیوچار ذرت پس از جذب نیترات به‌دلیل ظرفیت مناسب در تامین بخشی از نیتروژن مورد نیاز گیاهان، پتانسیل بالایی به عنوان یک اصلاح کننده خاک دارد.

کلمات کلیدی: جاذب آلی، پسماند کشاورزی، جذب سطحی

مقدمه

امروزه آلودگی‌های ناشی از پساب و فاضلاب به واسطه رشد روزافزون جمعیت جهان و گسترش صنعت از چالش‌های مهم بشر به شمار می‌رود (Wu و همکاران، ۲۰۱۸). ورود نیترات از منابع مختلف نظیر پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی به آب‌های سطحی سبب تشدید رشد ریز جانداران فتوسنتزکننده آبی و بروز پدیده غنی شدن یا به‌پروردگی (Eutrophication) و برهم خوردن تعادل اکوسیستم‌های آبی شده است (Wang و همکاران، ۲۰۱۵؛ Wu و همکاران، ۲۰۱۸). اراضی کشاورزی مهم‌ترین منبع آلودگی نیتراتی منابع آبی به شمار می‌آیند، نتایج مطالعات نشان داده است که بیش از ۵۰ درصد نیترات کودهای نیتروژن‌دار، قبل از جذب توسط گیاه از دسترس آن خارج شده و به آب‌های زیرزمینی یا رودخانه‌ها وارد می‌شود (Wang و همکاران، ۲۰۱۵). افزایش غلظت نیترات در منابع آبی سبب ایجاد بیماری مت‌هموگلوبینما در نوزادان، سرطان دستگاه گوارش و سقط جنین می‌شود، براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی، حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (Volkmer و همکاران، ۲۰۰۵). بیوچار یک ماده بسیار متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی بقایا و زیست توده‌های آلی طی فرآیند گرماکافت در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود تهیه می‌شود (Yin و همکاران، ۲۰۱۸). ساختار متخلخل بیوچار عامل مهمی در جذب آلاینده‌ها است، چرا که در سطح خود مکان‌هایی برای جذب فراهم می‌کند (Tang و همکاران، ۲۰۱۹). گروه‌های عاملی و بار سطحی بیوچار، می‌توانند به‌طور قابل توجهی مقدار جذب آلاینده‌ها توسط بیوچار را تحت تاثیر قرار می‌دهند (Yin و همکاران، ۲۰۱۸؛ Tang و همکاران، ۲۰۱۹). سالانه به واسطه تولید محصولات کشاورزی مقادیر بالایی بقایای لیگنوسلولزی در کشور تولید می‌گردد، این ضایعات کشاورزی عمدتاً در محل سوزانده شده یا به طور طبیعی تجزیه می‌شوند که نتیجه آن اتلاف منابع و آلودگی‌های زیست‌محیطی جدی است. بنابراین با توجه به افزایش آلودگی نیترات در منابع آبی و پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از آن، هدف از این پژوهش بررسی کارایی بیوچار تهیه شده از بقایای ذرت در جذب نیترات از محلول آبی بود.

* ایمیل نویسنده مسئول: shila_khajavi@yahoo.com



مواد و روش‌ها

در این مطالعه از بقایای ذرت برای تهیه بیوجار استفاده شد. بقایای ذرت ابتدا هوا خشک شده و پس از آسیاب کردن، در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند (Singh و همکاران، ۲۰۱۷). سپس بیوجار بقایای ذرت در کوره الکتریکی در شرایط گرماکافت آهسته، به مدت ۲ ساعت، در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه در شرایط بدون اکسیژن تهیه شد. برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز نیتروژن استفاده شد (Fang و همکاران، ۲۰۱۴). پس از تهیه بیوجار ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد (Singh و همکاران، ۲۰۱۷). بیوجار ذرت استفاده شده در این پژوهش دارای ظرفیت تبادل آنیونی و سطح ویژه نسبتاً بالایی بود (جدول ۱)، که این ویژگی‌ها می‌تواند در جذب نیترات از محلول آبی موثر باشد.

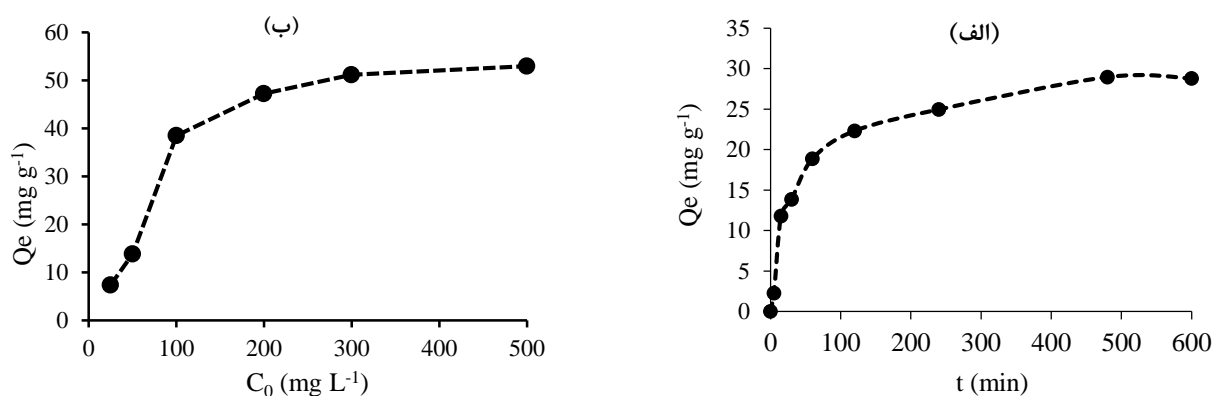
جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوجار ذرت

ویژگی	عملکرد	pH	ظرفیت تبادل کاتیونی	ظرفیت تبادل آنیونی	سطح ویژه
واحد	%	-	(cmol _c kg ⁻¹)	(cmol _c kg ⁻¹)	(m ² g ⁻¹)
مقدار	36.23	9.19	27.62	11.64	65.33

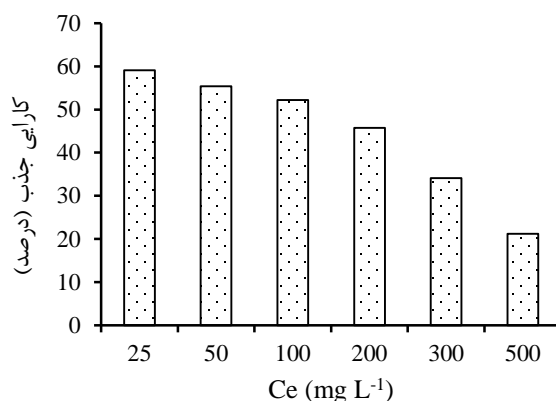
آزمایش‌های جذب نیترات بوسیله بیوجار در حالت بسته (Batch) و در دمای ۲۵°C انجام شد. تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند جذب شامل غلظت اولیه نیترات (غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ دقیقه) بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها محلول‌های مادر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات از نیترات آمونیوم تهیه شد و غلظت‌های متفاوت با رقیق کردن مقادیر مشخصی از محلول مادر تهیه شد. آزمایش‌های جذب در لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری انجام شد (Fidel و همکاران، ۲۰۱۸). به منظور بررسی جذب نیترات، ۰/۱ گرم از بیوجار به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی نیترات با غلظت‌های مختلف به لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی منتقل شد و لوله‌ها بعد از تکان دادن (۱۷۰ دور بر دقیقه) به مدت ۲۴ ساعت، سانتریفیوژ شدند. غلظت نیترات در محلول رویی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Apel PD-303 UV, Japan) تعیین گردید (APHA, ۱۹۹۲). برای توصیف داده‌های جذب نیترات توسط بیوجار از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد (Zhan و همکاران، ۲۰۱۶).

نتایج و بحث

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، جذب نیترات در ابتدا سریع بوده و پس از آن به تدریج افزایش یافته تا به تعادل برسد. بر این اساس جذب نیترات توسط بیوجار پس از گذشت ۸ ساعت (۴۸۰ دقیقه) به تعادل رسید و این زمان مبنای انجام سایر آزمایش‌های جذب قرار گرفت. غلظت نیترات جذب شده در بیوجار پس از رسیدن به تعادل ۲۸/۹۵ میلی‌گرم بر گرم بود و پس از آن با افزایش زمان تماس مقدار جذب تغییر قابل توجهی نکرد (شکل ۱). نتایج مطالعه مازری و همکاران (۱۳۹۵) نشان داد، جذب نیترات توسط بیوجار الیاف خرما پس از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. در ابتدای فرآیند جذب، یون‌ها تحت تاثیر لایه مرزی بیوجار قرار می‌گیرند و جذب بسیار بالا است، در این حالت یون‌ها از طریق انتشار به سطح بیوجار می‌رسند و پس از جذب در سطح بیوجار از طریق انتشار داخلی در داخل منافذ آن قرار می‌گیرند، به تدریج و با پر شدن این مکان‌ها مقدار جذب کاهش یافته و فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. (Hou و همکاران، ۲۰۱۶). در تکمیل نتایج بدست آمده در ارتباط با سرعت واکنش می‌توان چنین توصیف کرد که زمانی که گروه‌های آنیونی یا کاتیونی با بارهای مثبت و منفی در سطح بیوجار وجود دارند به سرعت با یون نیترات وارد واکنش می‌شوند، در پایان این واکنش جذب نیترات آهسته می‌شود، که شامل جذب در ساختار داخلی بیوجار است (Hou و همکاران، ۲۰۱۶). بررسی اثر غلظت اولیه نیترات نشان داد، با افزایش غلظت اولیه از ۲۵ به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب بیوجار از ۷/۳۸ به ۵۲/۹۲ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافت (شکل ۱). با این حال افزایش غلظت اولیه نیترات در محلول با درصد حذف این یون‌ها رابطه عکس نشان داد، به این ترتیب که با افزایش غلظت از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درصد حذف نیترات از ۵۹/۰۷ به ۲۱/۱۷ درصد کاهش یافت (شکل ۳). این نتایج احتمالاً به این دلیل است که با افزایش غلظت نیترات نیرو محرکه‌ی بین عناصر و جاذب بیشتر می‌شود و احتمال برخورد این یون‌ها با سطح بیوجار افزایش می‌یابد (Hou و همکاران، ۲۰۱۶).



شکل ۱- اثر زمان تماس (الف) و غلظت اولیه (ب) محلول بر جذب نیترات توسط بیوجار



شکل ۲- تغییرات کارایی جذب نیترات توسط بیوجار با افزایش غلظت اولیه نیترات

در این پژوهش سه مدل لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف هم‌دما جذب نیترات مورد استفاده قرار گرفت. جذب نیترات توسط بیوجار با مدل لانگ مویر و تمکین برازش خوبی نشان داد ($R^2 > 0/9$). با توجه به این امر، مدل لانگ مویر با بالاترین ضریب همبستگی (به ترتیب ۰/۹۸۱)، بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب نیترات در هر دو نوع بیوجار نشان داد (جدول ۴). طبق نتایج به دست آمده و فرضیات مدل لانگمویر جذب نیترات به صورت یک لایه یکنواخت بر روی مکان‌های جذبی جذب رخ می‌دهد و رسوب سطحی ذرات ممکن است در این فرآیند نقش داشته باشد (Vu و همکاران، ۲۰۱۷). همچنین مقدار $1/n$ در مدل هم‌دما فروندلیچ برای جذب نیترات در بیوجار ذرت ۰/۳۳ بدست آمد. مقدار $1/n$ کوچک‌تر از یک شرایط جذب مطلوب نیترات را نشان می‌دهد. همچنین کوچک بودن مقدار این ضریب بیانگر همگن بودن فرایند جذب بوده و نشان دهنده برازش بهتر مدل لانگ مویر بر داده‌های آزمایش است (Marzi و همکاران، ۲۰۱۶). جذب نیترات بر روی بیوجار براساس هم‌دماهای ارائه شده توسط Giles و همکاران (۱۹۶۰) از نوع S بود، در این نوع هم‌دما با افزایش غلظت ماده جذب سطحی شونده در ابتدا افزایش می‌یابد، اما نهایتاً با پر شدن مکان‌های جذب، مقدار جذب کاهش یافته و به صفر می‌رسد. این نوع هم‌دما نشان می‌دهد که بیوجار در غلظت‌های کم تمایل کمی به جذب نیترات دارد و این تمایل در غلظت‌های بیش‌تر آن افزایش می‌یابد.

جدول ۳- مقدار پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی هم‌دما جذب نیترات

تمکین			فروندلیچ			لانگ مویر		
R ²	b	A (g ⁻¹)	R ²	1/n	K (mg g ⁻¹)	R ²	K _L	Q _m (mg g ⁻¹)
۰/۹۲۰	۱۲/۵۱	۱/۶۸	۰/۸۷۸	۰/۵۶	۰/۴۰	۰/۹۸۱	۱/۹۳	۵۱/۷۲



نتیجه گیری

به طور کلی مقدار جذب تعادلی نیترات براساس مدل‌های مورد مطالعه ۵۱/۷۲ میلی گرم بر گرم بدست آمد. همچنین همدمای جذب نیترات نشان داد جذب نیترات با مدل لانگ‌مویر قابل توصیف بود. به طور کلی با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری کرد بیوچار ذرت جاذب مناسبی در حذف نیترات از محلول آبی است. بنابراین، نه تنها می‌تواند در پالایش آب‌های آلوده موثر باشد، بلکه به دلیل جذب نیترات، احتمالاً افزودن آن به خاک به عنوان یک اصلاح کننده می‌تواند در کاهش آبشویی نیترات از خاک و همچنین بهبود حاصلخیزی خاک موثر باشد.

منابع

مارزی، م.، فرحبخش، م. و خیال، ص.، ۱۳۹۵ سینتیک و همدمای جذب نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوچار. مجله دانش آب و خاک، ۲۶ (۱)، ۱۵۸-۱۴۵.

- Fidel, R.B., Laird, D.A. and Spokas, K.A. 2018. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific reports*, 8(1), 17627.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
- Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y. and Li, X. 2016. Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. *Environmental Science and Pollution Research*. 23(19), 19107-19115.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. 2017. *Biochar: A Guide to Analytical Methods*. Csiro Publishing, 320p.
- Tang, Y., Alam, M.S., Konhauser, K.O., Alessi, D.S., Xu, S., Tian, W. and Liu, Y. 2019. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 209, 927-936.
- Volkmer, B.G., Ernst, B., Simon, J., Kuefer, R., Bartsch, Jr., Bach, D., Gschwend and J.E. 2005. Influence of nitrate levels in drinking water on urological malignancies: a community-based cohort study. *BJU International*, 95 (7), 972-976.
- Vu, T.M., Doan, D.P., Van, H.T., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S. and Ngo, H.H. 2017. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*. 57, 612-619.
- Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H. and Deng, S. 2015. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere*, 119, 646-653.
- Wu, Z., Xu, F., Yang, C., Su, X., Guo, F., Xu, Q., Peng, G., He, Q. and Chen, Y. 2018. Highly efficient nitrate removal in a heterotrophic denitrification system amended with redox-active biochar: a molecular and electrochemical mechanism. *Bioresource Technology*. 275, 297-306.
- Yin, Q., Wang, R. and Zhao, Z. 2018. Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production*. 176, 230-240.
- Zhan, T., Zhang, Y., Yang, Q., Deng, H., Xu, J. and Hou, W. 2016. Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. *Chemical Engineering Journal*. 302, 459-465.



16th Iranian Soil Science Congress

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



Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Investigation of corn biochar performance on nitrate removal from aqueous solution

Khajavi-Shojaei^{1*}, Sh., Moezzi², A., Norouzi Masir³, M. Taghavi, M⁴

¹ Ph.D. Student of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

² Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

³ Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

⁴ Assistant Prof., Chemistry Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

Nitrate is a major contaminant of the aquatic ecosystem, that cause eutrophication. Application of organic and inexpensive adsorbents can be a useful approach for nitrate removal from aqueous solutions. The aim of this study was to investigate corn biochar performance to absorb nitrate. For this purpose, corn biochar was prepared at 500°C and its physico-chemical characteristics were measured. Adsorption batch experiments were carried and effect of initial concentration and contact time in batch experiment were investigated. The results indicated that adsorption of nitrate by biochar reached to equilibrium after 480 min. The results demonstrated that maximum nitrate adoption by biochar was 51.72. Langmuir isotherm showed the best fit for nitrate adoption by biochar. The pseudo second order kinetic model also provided a good description for the adsorption process nitrate. Generally, result of present study revealed that corn biochar has a high ability for nitrate absorption from water resources which contaminated by nitrate. Therefore, the corn biochar after absorbed nitrate has a high potential as a soil amendment and can supply part of plant's need to nitrogen.

Keywords: Adsorption, Agricultural waste, Organic adsorbents

* Corresponding author, Email: shila_khajavi@yahoo.com