مجله محیط زیست و توسعه فرابخشی
Journal homepage: https://www.envjournal.ir

تهیه بایوچار و استفاده از آن برای حذف نیتروفنول از محیط آبی به روش جذب سطحی

سیده بهاره عظیمی*

گروه پژوهشی ارزیابی و مخاطرات محیط‌زیست، پژوهشکده محیط‌زیست و توسعه پایدار سازمان حفاظت محیط‌زیست، تهران، ایران

نوع مقاله:
پژوهشی

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۰۷
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۱

کلمات کلیدی:
بایوچار،
پسماند فضای سبز،
شهری،
تصفیه آب،
جذب سطحی،
ترکیبات آروماتیک

چکیده

مقدمه: استفاده از جاذب‌های طبیعی در تصفیه پساب یکی از روش‌های کارآمد بوده که با توجه به در دسترس بودن مواد اولیه، هزینه فرآیند نیز به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. ترکیبات مختلف آلی و معدنی طبیعی می‌تواند به عنوان جاذب در این زمینه مورد استفاده قرار گیرد. آلودگی منابع آبی با ترکیبات آروماتیک یکی از مشکلات محیط‌زیستی می‌باشد که امروزه مورد توجه محققین قرار گرفته است. به طور کلی ترکیبات فنولی و مشتقات آن به دلیل ماهیت سمی و جهش‌زا، اثرات مضری بر موجودات زنده حتی در غلظت‌های پایین دارند. با توجه به مطالعات انجام شده در این حوزه روش جذب سطحی با استفاده از بایوچار می‌تواند گزینه مناسبی برای حذف ترکیبات آروماتیک از محیط آبی باشد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، با توجه به تولید مقدار زیاد زیست‌توده در کشور ایران، استفاده از این ترکیبات در تهیه بایوچار به عنوان جاذب و کاربرد آن برای حذف نیتروفنول از آب مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور کاه و کلش فضای سبز شهری به عنوان زیست‌توده مورد استفاده قرار گرفته است. برای تهیه بایوچار از یک سیستم آزمایشگاهی که برای این کار طراحی و ساخته شده است، استفاده شد. بایوچار توسط در دمای ۳۵۰ °C تهیه شده و بعد از شستشو و خشک کردن به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی خصوصیات کلی بایوچار تهیه شده، آنالیزهای بررسی مورفولوژی سطح توسط آنالیز SEM، ویژگی شیمیایی سطح توسط آنالیز FTIR، مقدار فلزات سنگین روش MOOPAM با استفاده از اسپکتروسکوپی جذب اتمی و برای بررسی مساحت سطح ویژه، آنالیز BET انجام شد. همچنین فرآیند به روش آماری با استفاده از روش CCD مدل و بهینه‌سازی شده است.

نتایج: بررسی مشخصات بایوچار تهیه شده نشان داد که بایوچار تهیه شده دارای ساختارهای با ابعاد نانو بوده که منجر به افزایش سطح تماس خواهد شد. بر اساس نتایج آنالیز سطح ویژه بایوچار، مقدار ۰/۴۲ m^2/g، حجم تخلخل ۰/۰۴ cm^3/g متوسط قطر حفره‌ها ۳۶۱/۷۶ nm به دست آمد. همچنین آنالیز فلزات سنگین در بایوچار تولیدی، نشان داد که مقادیر فلزات اندازه‌گیری شده در کمتر از محدوده مجاز حضور فلزات سنگین در بایوچار بر اساس استاندارد IBI می‌باشد. بعد از طراحی آزمایش و انجام آزمایش‌های مربوطه، تحلیل آماری روی نتایج انجام شد. نتایج تحلیل آماری نشان داد که فرآیند با یک مدل درجه دوم به خوبی برازش شده و از دقت خوبی برخوردار می‌باشد. بر اساس پیش‌بینی مدل، این جاذب بعد از ۶۰ دقیقه از انجام فرآیند توانایی حذف حدود ۸۴/۸ درصد از نیتروفنول با غلظت اولیه ۱۶/۲ ppm، در pH= ۴/۲ با استفاده از ۴۷/۱۲ میلی گرم از جاذب در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول را دارد. برای تأیید عملکرد

* پست الکترونیکی نویسنده مسؤول: baharazimi.env@gmail.com

صحیح مدل، فرآیند در شرایط بهینه به صورت تجربی بررسی شد که بازده حذف میانگین، مقدار ۸۲/۷٪ به دست آمد.

بحث: با توجه به نتایج به دست آمده بایوچار به عنوان یک ماده طبیعی قابلیت استفاده به عنوان جاذب برای حذف ترکیبات نیتروآروماتیک را دارد. استفاده از بایوچار در تصفیه پساب، از یک‌سو هدف تصفیه پساب را فرآهم کرده و از طرف دیگر منجر به مدیریت و استفاده بهینه از پسماندهای گیاهی شده است.

مقدمه

آلودگی منابع آبی با آلاینده‌های آلی سمی در چند دهه اخیر به یک نگرانی جدی تبدیل شده است. ترکیبات نیتروآروماتیک که برای سنتز داروها، حشره‌کش‌ها، آفت کش‌ها، رنگ‌ها و غیره استفاده می‌شود، سمیت بالایی داشته و به دلیل پایداری ساختار شیمیایی تجزیه زیستی آن سخت بوده و می‌تواند آسیب جدی به محیط‌زیست وارد کند. یکی از این ترکیبات نیتروآروماتیک نیتروفنول بوده که کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارد. به طور کلی ترکیبات فنولی و مشتقات آن به دلیل ماهیت سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا، اثرات مضری بر موجودات زنده حتی در غلظت‌های پایین دارند (Chaudhary *et al.*, 2022). همچنین گزارش شده است که در انسان در دوزهای بالا سرطان‌زا بوده و در دوزهای پایین ممکن است بر سیستم عصبی مرکزی و تنفسی تأثیر بگذارند (Qiu & Zhou, 2019, Kupeta *et al.*, 2018). نیتروفنول‌ها دسته‌ای از ترکیبات آلی هستند که برای سنتز داروها، حشره‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها و رنگ‌های مصنوعی استفاده می‌شوند (Fatima *et al.*, 2019). پارانیتروفنول در ۲۵°C در آب دارای حلالیت ۱۱/۶ گرم بر لیتر بوده و ترکیبی با رنگ زرد تا قهوه‌ای بوده و دارای LD_{50}= ۲۰۲ mg/kg است که بیانگر سمی بودن این ترکیب می‌باشد (Rezaei-Vahidian *et al.*, 2017). با این توضیحات حذف نیتروفنول از پساب ضروری است و توسط محققین زیادی مورد توجه قرار گرفته است. در حال حاضر، بسیاری از روش‌های تصفیه پساب و حذف مواد آلی، مانند جذب سطحی (El Ouardi *et al.*, 2019, Zhang *et al.*, 2015)، اکسیداسیون (Zarei *et al.*, 2015, Khakyzadeh *et al.*, 2021b)، روش‌های بیولوژیک (Mei *et al.*, 2019, Zhang *et al.*, 2018) و انعقاد شیمیایی (Zhang *et al.*, 2023) و غیره برای حذف نیتروفنول از آب و پساب استفاده شده است. توسعه روش‌های فنی ساده و جذاب از نظر اقتصادی برای تصفیه فاضلاب یکی از مهم‌ترین اولویت‌های قرن بیست و یکم است. امروزه بسیاری از فناوری‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب استفاده می‌شود، اما این روش‌ها، به ویژه در کشورهای در حال توسعه، از نظر اقتصادی امکان پذیر نیستند. در بین فرآیندهای مختلف، جذب سطحی به عنوان روشی اقتصادی، ساده و مؤثر برای تصفیه آب شناخته شده و فرآیند جذب توسط جاذب مناسب اثر بسیار خوبی در حذف نیتروفنول نشان داده است. در فرآیندهای تصفیه پساب با استفاده از جاذب یکی از پارامترهای بسیار مهم منبع تهیه جاذب می‌باشد. ترکیبات مختلف آلی و معدنی طبیعی و سنتزی به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است (Ahmaruzzaman & Gayatri, 2010; Chen *et al.*, 2017; Khakyzadeh *et al.*, 2021a). در میان این مواد، تهیه جاذب از مواد کربنی زیست‌توده با عنوان بایوچار از نظر هزینه و مدیریت پسماند مورد توجه بوده و در چند سال اخیر، برای حذف ترکیبات نیتروآروماتیک از پساب استفاده شده است (Ma *et al.*, 2019). معروف‌ترین جاذب در فرآیندهای تصفیه به روش جذب سطحی کربن فعال می‌باشد، اما تولید آن به دلیل دمای بالا و مرحله فعال‌سازی پرهزینه است. از سوی دیگر، مزیت بیوچار این است که نیازمند سرمایه‌گذاری کمتر است. بایوچار از پسماندهای طبیعی مختلف به دست آمده و به نوعی استفاده از آن در حوزه تصفیه آب، مدیریت پسماند نیز می‌باشد. بایوچار تهیه شده از ترکیبات مختلف طبیعی مانند چوب کاج، کاه ذرت، کاه بادام زمینی، کاه سویا، کاه کلزا، کاه برنج، علف‌های هرز و غیره به عنوان جاذب برای حذف مواد سمی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (Štefelová *et al.*, 2017).

مطالعات اخیر نشان داده که بایوچار ممکن است هم آلاینده‌های آلی را جذب و هم تجزیه کند. برهم‌کنش ساختاری بایوچار با آلاینده‌های آلی هنوز ناشناخته است. در یک مطالعه، پارانیتروفنول به عنوان یک آلاینده آلی

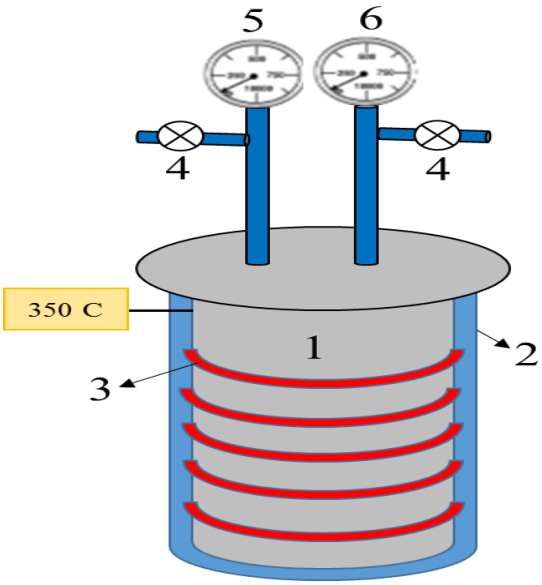
مدل انتخاب و جذب و تخریب آن توسط بایوچار مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بایوچار نشان داد که مقدار جذب پارانیتروفنول توسط سطح بایوچار تعیین می‌شود، در حالی که تخریب ممکن است به دلیل ترکیب‌های مختلف بایوچار از جمله رادیکال‌های آزاد، گروه‌های عاملی که فعالیت‌های اکسیداسیون و کاهش آن را تعیین می‌کنند و فلزات واسطه باشد (Chen *et al*., 2020). در کار دیگری دو جاذب بایوچار تهیه شده از آووکادو و استخوان، سنتز و برای حذف نیتروفنول استفاده شدند. در این کار جاذب‌های تهیه شده مشخصه یابی و مورد استفاده قرار گرفتند (Pauletto *et al*., 2021). در کار دیگری از کربن فعال تهیه شده از لیگنین برای حذف نیتروفنول استفاده شد و مکانیسم جذب مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که ترکیباتی که حلالیت کمتری دارند تمایل بیشتری به جذب سطحی شدن داشته و گروه‌های عاملی جاذب و جذب شونده در فرآیند تأثیر دارند. علاوه بر این، ظرفیت جذب تحت تأثیر زمان تماس، غلظت اولیه فنول، pH و دما نیز می‌باشد (Chaudhary *et al*., 2022). در مطالعه دیگری از بایوچار اصلاح شده با نیتروژن و مس به عنوان یک کاتالیزور در کاهش نیتروفنول توسط $NaBH_4$ استفاده شده است. نتایج نشان داد که بایوچار با فراهم نمودن بستر مناسب کاتالیزوری برای فرآیندهای شیمیایی نیز مناسب می‌باشد (Cho *et al*., 2019).

در کشور ایران تولید پسماندهای طبیعی بسیار زیاد بوده و مدیریت پسماند در این حوزه در بیشتر موارد دفع این پسماندها با دفن کردن یا سوزاندن می‌باشد. یکی از چالش‌های شهرداری‌ها نیز مدیریت پسماندهای گیاهی شهری است که سالانه حجم زیادی از این پسماندها تولید می‌شود. در مطالعه حاضر پسماند فضای سبز شهری بوستان پیروزی برای تهیه بایوچار استفاده شده و بعد از مشخصه یابی بایوچار تولید شده، فرآیند حذف ترکیب نیتروفنول به روش جذب سطحی با استفاده از بایوچار تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین فرآیند به روش آماری مدل‌سازی و بهینه‌سازی شده است.

مواد و روش‌ها

مواد مصرفی و تجهیزات: برای تهیه بایوچار طبیعی از کاه و کلش بوستان پیروزی تهران استفاده شده است. همچنین از آب مقطر برای تهیه محلول‌ها، از پارانیتروفنول به عنوان یک آلاینده آروماتیک، اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH استفاده شده است.

تهیه بایوچار: به منظور تهیه بایوچار یک سیستم آزمایشگاهی برای پیرولیز پسماند فضای سبز شهری ساخته شد. تصویر شماتیک سیستم ساخته شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در این سیستم از یک مخزن فلزی برای محفظه اصلی حرارت دهی زیست توده استفاده شده که به صورت دوجداره بوده و برای حرارت‌دهی از المنت‌های برقی استفاده می‌شود. این سیستم مجهز به دو فشارسنج برای سنجش فشارهای زیر یک اتمسفر و بیش از یک اتمسفر می‌باشد. برای اندازه‌گیری دمای محفظه اصلی از ترموکوپل استفاده شده است. به منظور تهیه بایوچار ابتدا کاه و کلش تهیه شده با آب شسته شده و بعد از خشک شدن در داخل مخزن ریخته شد و فرآیند با حرارت دهی توسط المنت‌ها شروع و بایوچار در دمای ۳۵۰°C تهیه شد. در ابتدای فرآیند گازهای زیستی تولید می‌شود که منجر به بالا رفتن فشار شده که با باز کردن شیر تخلیه این گازها خارج می‌شود. با توجه به بسته بودن سیستم اکسیژن وارد نشده و پیرولیز تحت شرایط عاری از اکسیژن انجام می‌شود. بعد از مدت زمان مشخص سیستم را خاموش کرده و بعد از خنک شدن درب محفظه را باز نموده و بایوچار تهیه شده تخلیه می‌شود. همان‌طور که گفته شد برای تهیه بایوچار از کاه و کلش بوستان پیروزی استفاده شد و بعد از تهیه بایوچار آنالیزهای شناسایی شامل SEM، FTIR، BET و آنالیز فلزات سنگین انجام شد.



شکل ۱- شماتیک سیستم تهیه: ۱. مخزن پیرولیز، ۲. جداره دوم، ۳. المنت حرارتی، ۴. شیر تخلیه گاز، ۵. فشار سنج خلا ۶. فشار سنج بالای یک اتمسفر، ۷. ترموکوپل

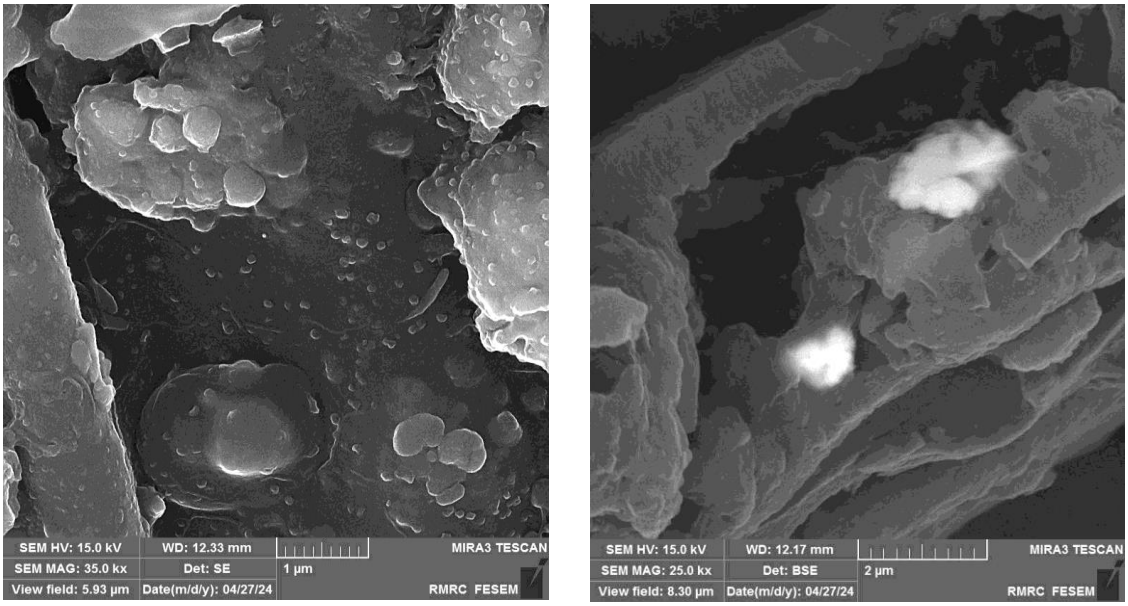
روش کار: برای بررسی فرآیند حذف، غلظت مشخصی از محلول نیتروفنول تهیه شد و در معرض بایوچار قرارگرفت. برای بهینه سازی فرآیند از روش آماری طراحی آزمایش استفاده شد. در این روش، بیشترین و پرکاربردترین روش مورداستفاده، روش پاسخ سطح می‌باشد که در سال‌های اخیر در زمینه‌ی تحقیقات مربوط به تصفیه آب و پساب این روش بسیار مورد توجه واقع شده است (Hinkelmann & Kempthorne, 2007). در این روش ابتدا عوامل تأثیرگذار بر فرآیند انتخاب شده، سپس محدوده‌ای که این عوامل می‌بایست در آن بررسی شوند با بررسی منابع و اطلاعات موجود از تحقیقات قبلی مرتبط تعیین می‌شود. پس از تعیین محدوده مورد بررسی متغیرها، بسته به نوع روش یا برنامه‌ای که به‌کار می‌رود، سطوح متغیرها تعریف می‌گردد.

برای انجام فرآیند حذف نیتروفنول از پساب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیتروفنول با غلظت مشخص تهیه شد و بعد از تنظیم pH محلول، مقدار مشخص از بایوچار به عنوان جاذب به محلول افزوده شد. بعد از ۶۰ دقیقه هم‌زدن توسط همزن مغناطیسی از محلول نمونه برداری شده و بعد از جدا سازی بایوچار، مقدار نیتروفنول باقی مانده به روش اسپکتروسکوپی در طول موج ۳۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نتایج

برای بررسی خصوصیات کلی بایوچار تهیه شده از کاه و کلش توسط دستگاه ساخته شده، آنالیزهای بررسی مورفولوژی سطح توسط آنالیز SEM، ویژگی شیمیایی سطح توسط آنالیز FTIR، مقدار فلزات سنگین توسط روش MOOPAM با استفاده از اسپکتروسکوپی جذب اتمی و برای بررسی مساحت سطح ویژه بایوچار تهیه شده آنالیز BET انجام شد. که در ادامه نتایج مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

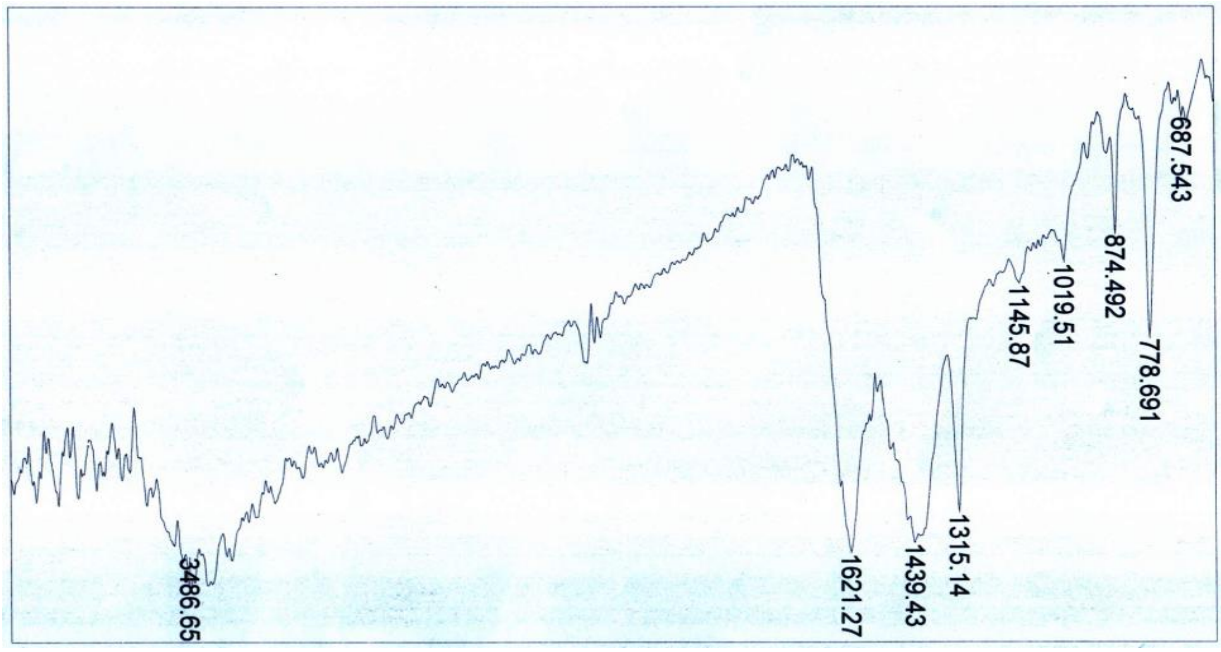
به طور کلی عملکرد بایوچار به عنوان جاذب به مورفولوژی و میزان سطح فعال آن بستگی دارد. همان‌طور که گفته شد برای بررسی مورفولوژی از بایوچار تهیه شده تصویر FESEM گرفته شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به تصویر مشاهده می‌شود که بایوچار تهیه شده دارای ساختارهای با ابعاد نانو هستند که منجر به افزایش سطح تماس و در نتیجه ظرفیت جذب سطحی بالا خواهد بود. وجود حفره سطح تماس زیادی را ایجاد کرده و معمولا منجر به عملکرد بهتر جاذب می‌شود که در تصویر نیز قابل مشاهده است.



شکل ۲- تصویر FESEM از بایوچار تهیه شده

علاوه بر مورفولوژی و سطح ویژه که به طور کلی بر عملکرد بایوچار تأثیرگذار است، ساختار و گروه‌های عاملی سطحی نیز بر روی ظرفیت جذب تأثیرگذار است. همان‌طور که ذکر شد آنالیز BET برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز BET یک روش آنالیز فیزیکی برای بررسی سطح ویژه و تخلخل مواد است. اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و حفرات در فرآیند جذب سطحی از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش‌های مختلف مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET مبتنی بر جذب گاز می‌باشد. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح قرار می‌گیرند. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه نمود و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام برونر، امت و تلر که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چند لایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است. سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع کار می‌کند. برای بررسی کمی ظرفیت جذب نمونه تهیه شده، آنالیز BET بر اساس روش استاندارد BS ISO 15901-3 (2007) انجام شد. بر اساس نتایج سطح ویژه بایوچار، مقدار ۰/۴۲۰۶۸ m^2/g، حجم تخلخل ۰/۰۴۰۱۵۱ cm^3/g و متوسط قطر حفره‌ها ۳۶۱/۷۶ nm به دست آمد.

همان‌طور که ذکر شد، گروه‌های عاملی موجود در سطح بایوچار در ظرفیت و مکانیسم جذب تأثیرگذار است. به این منظور از نمونه بایوچار تهیه شده، آنالیز FTIR بر اساس استاندارد ASTM E 1252-98(21) گرفته شد که طیف مربوطه در شکل ۳ نشان داده شده است. معمولاً پیک پهن در محدوده 1/cm ۳۴۰۰ مربوط به ارتعاش کششی O–H می‌باشد. همچنین پیک‌های 1/cm ۷۷۸ و ۱۴۳۹ احتمالاً مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوند C-H می‌باشد. پیک‌های محدوده 1/cm ۸۷۴ و۱۶۲۱ مربوط به ارتعاش خمشی و کششی C=C می‌باشد. پیوندهای مشخص شده، به طور کلی در ساختار گیاهی وجود داشته و معمولاً در بایوچارها این پیک‌ها قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۳- طیف FTIR بایوچار تهیه شده

با توجه به این‌که در فرآیند تولید بایوچار ترکیبات آلی تغییر می‌کنند اما ترکیبات فلزی بدون تغییر در ساختار باقی می‌ماند، حضور ترکیبات فلزی سنگین و سمی در ساختار بایوچار باید مورد توجه قرار گیرد. در شرایط دمایی تهیه بایوچار برخی از این فلزات سنگین ممکن است در ساختار بایوچار به دام افتاده و به روش‌های ساده شستشو نیز خارج نشوند. به منظور اندازه‌گیری مقدار فلزات سنگین موجود در بایوچار تهیه شده، روش MOOPAM مورد استفاده قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول ۱ ارائه شده است. با مقایسه نتایج اندازه‌گیری شده برای فلزات مشاهده می‌شود که در مورد بایوچار تولیدی مقادیر فلزات اندازه‌گیری شده در کمتر از محدوده مجاز حضور فلزات سنگین در بایوچار بر اساس استاندارد IBI می‌باشد (ANZ-Biochar-Industry-Group, 2021).

جدول ۱- اندازه‌گیری فلزات در بایوچار تهیه شده از کاه و کلش درختان بوستان پیروزی

فلز	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
مقدار (mg/kg)	۰/۱۵	۰/۱۸	۱/۹۵	<۰/۰۰۱	۰/۲۲۴	۰/۱۶۰	۰/۳۶۰	۱۱۷/۴۶

همان‌طور که گفته شد، در این کار از روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش استفاده شد. به این منظور با توجه به نتایج آزمون‌های اولیه و بررسی مطالعات انجام شده در این زمینه متغیرهای مؤثر و محدوده آن‌ها مشخص شد. پارامترهای مقدار غلظت اولیه نیتروفنول، pH اولیه محلول و مقدار جاذب به عنوان متغیرهای مؤثر بر فرآیند و درصد حذف نیتروفنول به عنوان پاسخ فرآیند انتخاب گردید. پارامترها و سطوح مربوطه در جدول ۲ و آزمایش‌های طراحی شده براساس روش CCD در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲- رنج پارامترهای مورد استفاده در طراحی آزمایش

Variables	Range and level		
	-1	0	**+1**
pH	4	6.5	**9**
Ads. (mg)	20	35	**50**
NP (ppm)	15	22.5	**30**

جدول ۳- آزمایش‌های طراحی شده به همراه نتایج مربوطه (t = 60 min)

Runs	pH	Ads. (mg)	NP (ppm)	Removal %
1	6.5	60.2	22.5	**77.94**
2	6.5	35	22.5	**70.8**
3	10.7	35	22.5	**42.54**
4	9	50	15	**51.74**
5	6.5	35	22.5	**73.5**
6	6.5	35	22.5	**71.34**
7	4	20	30	**30.74**
8	6.5	35	9.9	**82.74**
9	4	50	30	**69.74**
10	6.5	9.8	22.5	**22.54**
11	6.5	35	22.5	**66.7**
12	6.5	35	22.5	**67.9**
13	2.3	35	22.5	**72.74**
14	6.5	35	22.5	**66.54**
15	6.5	35	35.1	**45.74**
16	9	50	30	**56.54**
17	4	20	15	**66.74**
18	9	20	30	**32.04**
19	9	20	15	**48.94**
20	4	50	15	**84.01**

به منظور یافتن بهترین مدل، پس از بررسی و ارزیابی برازش مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه‌ی دوم توسط نرم‌افزار برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- نتایج آنووا برای مدل پیشنهادی

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value Prob > F
Model	5839.86	9	648.87	31.27	< **0.0001**
A-pH	931.02	1	931.02	44.87	< **0.0001**
B-Ads.	2287.31	1	2287.31	110.23	< **0.0001**
C-NP	1136.74	1	1136.74	54.78	< **0.0001**
AB	104.91	1	104.91	5.06	**0.0483**
AC	182.12	1	182.12	8.78	**0.0142**
BC	235.77	1	235.77	11.36	**0.0071**
A^2	293.56	1	293.56	14.15	**0.0037**
B^2	732.55	1	732.55	35.30	**0.0001**
C^2	68.48	1	68.48	3.30	**0.0993**
Residual	207.50	10	20.75		
Lack of Fit	167.27	5	33.45	4.16	**0.0720**
Pure Error	40.23	5	8.05		
Cor Total	6047.36	19			

مقدار "F-value" برابر ۳۱/۲۷ و مقدار "P-value" کمتر از ۰/۰۰۰۱ نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه سازی فرآیند مناسب می‌باشد. مقدار "P-value" مربوط به هر ترم از معادله اگر کوچک‌تر از ۰/۰۵ باشد به معنای با اهمیت بودن ترم و اگر بزرگ‌تر از ۰/۱ باشد یعنی آن ترم فاقد اهمیت می‌باشد. نتایج آنووا نشان می‌دهد که همه پارامترها در این معادله معنادار می‌باشند. مقدار مجموع مربعات R^2=۰/۹۶ نشان می‌دهد که مدل دارای

دقت قابل قبولی است. از طرف دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده برابر با ۰/۷۸، در توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم‌شده برابر با ۰/۹۳ است. این پارامترها بیانگر قابلیت خوب مدل در پیش‌بینی عملکرد فرآیند است. همچنین پارامتر دقت مناسب[1] نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگ‌تر از ۴ قابل قبول است که در این مورد این پارامتر برابر ۱۹/۰۶ بوده که مقدار مطلوبی می‌باشد. پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم برحسب پارامترهای واقعی توسط نرم‌افزار ارائه شد که در معادله (۱) ارائه شده است.

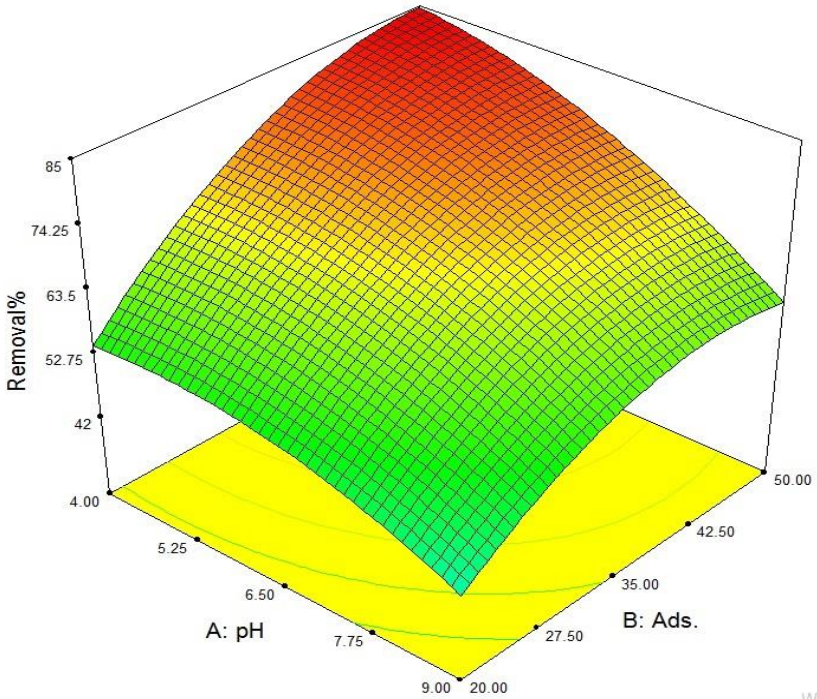
(۱)

$$Removal\ \% = 52.46 + 3.74\ pH + 2.62\ Ads. - 2.8\ NP - 0.096\ pH\ Ads. + 0.25\ pH\ NP + 0.048\ Ads.NP - 0.72\ pH^2 - 0.031\ Ads^2 - 0.039\ NP^2$$

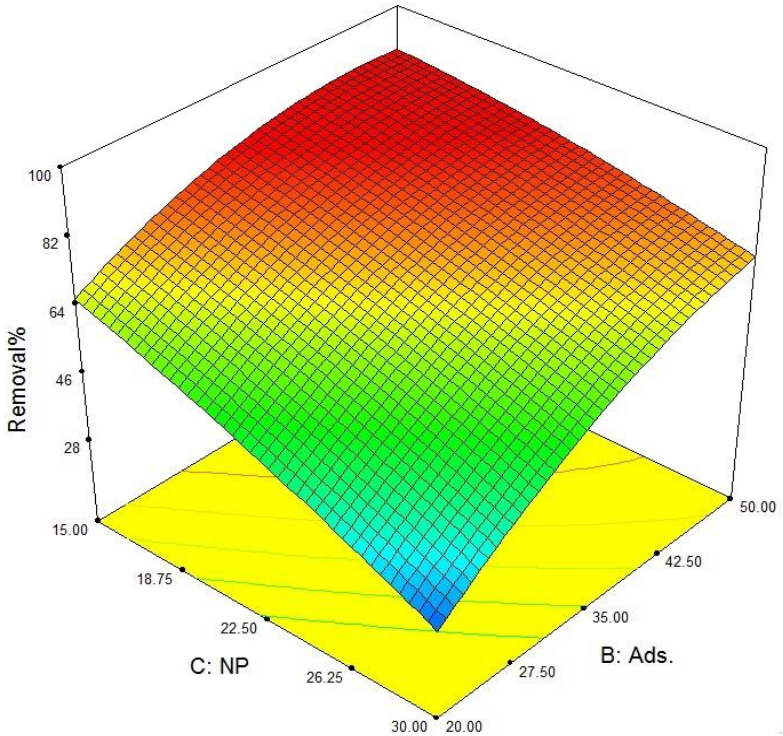
اثر پارامترها: برای بررسی اثر هر پارامتر بر روی پاسخ فرآیند توسط مدل، نمودارهای سه بعدی بر اساس مدل، با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش استخراج شد. در این نمودارها دو متغیر مورد بررسی، در محدوده تجربی مورد مطالعه تغییر می‌کنند درحالی‌که بقیه پارامترها ثابت نگه‌داشته می‌شوند. در شکل ۴ نمودار سه بعدی مربوط به بازده حذف نیتروفنول بر حسب pH اولیه‌ی محلول و مقدار جاذب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب مصرفی بازده حذف افزایش یافته است. مقدار جاذب بیشتر سطح بیشتری در اختیار قرار می‌دهد و هر قدر سطح جذب بیشتری موجود باشد مقدار بیشتری از آلاینده جذب سطحی شده و حذف خواهد شد. روند تغییرات بازده با تغییر pH نیز نشان می‌دهد که در pHهای اسیدی بازده حذف بیشتر بوده و با افزایش pH بازده کاهش می‌یابد. تغییرات بازده حذف بر حسب غلظت اولیه نیتروفنول و میزان جاذب مصرفی در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه نیتروفنول بازده حذف کاهش یافته است و بیشترین بازده در بیشترین مقدار جاذب مصرفی می‌باشد.

در ادامه یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرآیند بر اساس تابع مطلوبیت توسط نرم‌افزار انجام شد. به این منظور در نرم‌افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و میزان اهمیت هر یک در این مرحله تعیین شد. به‌طور کلی محدوده پارامترها در رنج مربوط به طراحی تنظیم شدند و مقدار بازده جذب سطحی در بیشترین مقدار در نظر گرفته شد. پس از انجام فرایند بهینه سازی، نرم‌افزار میزان ۸۴/۸٪ بازده حذف را با استفاده از ۴۷/۱۲ میلی‌گرم از جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول و pH= ۴/۲ برای نیتروفنول با غلظت اولیه ۱۶/۲ ppm بعد از ۶۰ دقیقه از انجام فرآیند، پیش‌بینی نمود. برای بررسی میزان صحت پیش‌بینی مدل، سه آزمایش در شرایط بهینه ذکر شده انجام شد، که بازده حذف میانگین، مقدار ۸۲/۷٪ به دست آمد. مشاهده می‌شود که نتیجه آزمایش تجربی با پیش‌بینی مدل تطابق بسیار خوبی دارند.

[1] Adequate Precision



شکل ۴- نمودار سه بعدی بازده حذف نیتروفنول بر حسب pH اولیه‌ی محلول و مقدار جاذب مصرفی (غلظت اولیه ۱۶/۲ ppm و دما ۲۵ °C)



شکل۵- نمودار سه بعدی بازده حذف نیتروفنول بر حسب غلظت اولیه نیتروفنول و میزان جاذب مصرفی (pH = ۴/۲ و دما ۲۵ °C)

بحث

به طور کلی ترکیبات فنولی و مشتقات آن به دلیل ماهیت سمی و جهش‌زا، اثرات مضری بر موجودات زنده حتی در غلظت‌های پایین دارند. با توجه به ضرورت تصفیه پساب-های حاوی ترکیبات آروماتیک، حذف ترکیب نیتروفنول در این کار مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور از بایوچار به عنوان یک جاذب طبیعی استفاده شد. استفاده از جاذب‌های طبیعی در تصفیه پساب یکی از روش‌های کارآمد بوده که با توجه به در دسترس بودن مواد اولیه، هزینه فرآیند نیز به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. در این کار زیست توده تولیدی در بوستان پیروزی تهران به عنوان ماده اولیه برای تهیه بایوچار مورد استفاده قرار گرفته است. بایوچار تولیدی به عنوان جاذب برای تصفیه پساب حاوی نیتروفنول استفاده شده و فرآیند به روش آماری مدل‌سازی و بهینه سازی شده است. پارامترهای مؤثر در فرآیند با روش طراحی آزمایش بررسی و یک مدل درجه دوم برای پیش‌بینی فرآیند توسط نرم‌افزار معرفی شده است. نیتروفنول در pH بازی به فرم یونی با بار منفی حضور دارد (Zarei *et al*., 2015, Syedd-León *et al*., 2020)، از طرفی معمولاً بایوچارها در pHهای قلیایی بار سطحی منفی دارند، بنابراین در pH قلیایی بازده کاهش خواهد یافت، که در این کار نیز با افزایش pH بازده حذف کاهش پیدا کرده است (Masek *et al*., 2019). بطور کلی در فرآیند جذب سطحی رسیدن مولکول آلاینده به سطح فعال جاذب اهمیت داشته که با افزایش غلظت آلاینده و مقدار جاذب، برخورد افزایش یافته و فرآیند تسریع می‌شود. اما از طرف دیگر با افزایش مقدار آلاینده در یک مقدار مشخص از جاذب، بازده کاهش خواهد یافت چون آلاینده بیشتر، سطح بیشتری نیاز دارد. در تصویر مربوطه نیز مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار آلاینده در مقدار ثابت جاذب، بازده کاهش یافته و این روند در سطوح پایین از جاذب، کاهش بیشتری داشته و در سطوح بالای جاذب، همچنان روند کاهشی بوده اما شیب کمتری دارد. به عبارت دیگر با افزایش مقدار جاذب، سطح لازم تأمین بوده و بازده افزایش می‌یابد. همچنین نتایج این کار نشان داد که در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه نیتروفنول ppm ۱۶/۲، pH= ۴/۲ با استفاده از ۴۷/۱۲ میلی گرم از جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر، حدود ۸۲/۷ درصد از نیتروفنول حذف شده است. بطور کلی نتایج این کار نشان می‌دهد که بایوچار تهیه شده از کاه و کلش بوستان‌های تهران می-تواند به عنوان جاذب برای حذف ترکیبات مشابه نیتروفنول مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

1. **Ahmaruzzaman, M. and Gayatri, S.L., 2010.** Activated Tea Waste as A Potential Low-Cost Adsorbent for The Removal of P-Nitrophenol from Wastewater. Journal of Chemical & Engineering Data, 55**,** 4614-4623.
2. **Anz-Biochar-Industry-Group, 2021.** Code of Practice for The Sustainable Production and Use of Biochar. In: REV1 (Ed.).
3. **Chaudhary, M., Suhas Kushwaha, S., Chaudhary, S., Tyagi, I., Dehghani, M.H., Stephen Inbaraj, B., Goscianska, J. and Sharma, M., 2022.** Studies On the Removal of Phenol and Nitrophenols from Water by Activated Carbon Developed from Demineralized Kraft Lignin. Agronomy, 12**,** 2564.
4. **Chen, J., Sun, X., Lin, L., Dong, X. and He, Y., 2017.** Adsorption Removal Of O-Nitrophenol And P-Nitrophenol from Wastewater by Metal–Organic Framework Cr-BDC. Chinese Journal of Chemical Engineering, 25**,** 775-781.
5. **Chen, Q., Ma, C., Duan, W., Lang, D. and Pan, B., 2020.** Coupling Adsorption and Degradation In P-Nitrophenol Removal by Biochars. Journal Of Cleaner Production, 271**,** 122550.
6. **Cho, D.W., Kim, S., Tsang, Y.F. and Song, H., 2019.** Preparation Of Nitrogen-Doped Cu-Biochar and Its Application into Catalytic Reduction Of P-Nitrophenol. Environmental Geochemistry and Health, 41**,** 1729-1737.
7. **El Ouardi, M., Laabd, M., Abou Oualid, H., Brahmi, Y., Abaamrane, A., Elouahli, A., Ait Addi, A. and Laknifli, A., 2019.** Efficient Removal Of P-Nitrophenol from Water Using Montmorillonite Clay: Insights into The Adsorption Mechanism, Process Optimization, And Regeneration. Environmental Science and Pollution Research, 26**,** 19615-19631.
8. **Fatima, R., Afridi, M.N., Kumar, V.,**

128748.

17. **Qiu, Y. and Zhou, J., 2019.** Highly Effective and Green Microwave Catalytic Oxidation Degradation of Nitrophenols Over $Bi_2O_2CO_3$ Based Composites Without Extra Chemical Additives. Chemosphere, 214**,** 319-329.
18. **Rezaei-Vahidian, H., Zarei, A.R. and Soleymani, A.R., 2017.** Degradation Of Nitro-Aromatic Explosives Using Recyclable Magnetic Photocatalyst: Catalyst Synthesis and Process Optimization. J. Hazard. Mate., 325**,** 310-318.
19. **Štefelová, J., Zelenka, T. and Slovák, V., 2017.** Biosorption (Removing) Of Cd (II), Cu (II) And Methylene Blue Using Biochar Produced by Different Pyrolysis Conditions of Beech and Spruce Sawdust. Wood Science and Technology, 51**,** 1321-1338.
20. **Syedd-León, R., Sandoval-Barrantes, M., Trimiño-Vásquez, H., Villegas-Peñaranda, L.R. and Rodríguez-Rodríguez, G., 2020.** Revisiting The Fundamentals Of P-Nitrophenol Analysis for Its Application in The Quantification of Lipases Activity. A Graphical Update. Uniciencia, 34**,** 31-43.
21. **Zarei, A.R., Rezaeivahidian, H. and Soleymani, A.R., 2015.** Investigation On Removal Of P-Nitrophenol Using a Hybridized Photo-Thermal Activated Persulfate Process: Central Composite Design Modeling. Process Saf. Environ. Prot. , 98 109-115.
22. **Zhang, B., Li, F., Wu, T., Sun, D. and Li, Y., 2015.** Adsorption Of P-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Nanographite Oxide. Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 464**,** 78-88.
23. **Zhang, J., Zhao, X., Wang, W., Mao, Y., Sun, J., Song, Z. and Zhou, P., 2023.** Characterization And Mechanism Of P-Nitrophenol Removal Based on Modified Nanoscale Zero-Valent Iron Electrocoagulation. Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 678**,** 132520.
24. **Zhang, X., Yang, Y., Lu, Y., Wen, Y., Li, P. and Zhang, G., 2018.** Bioaugmented Soil Aquifer Treatment For P-Nitrophenol Removal in Wastewater Unique for Cold Regions. Water Research, 144**,** 616-627.

Lee, J., Ali, I., Kim, K.H. and Kim, J.O., 2019. Photocatalytic Degradation Performance of Various Types of Modified Tio2 Against Nitrophenols in Aqueous Systems. Journal Of Cleaner Production, 231**,** 899-912.

9. **Hinkelmann, K. and Kempthorne, O., 2007.** Design And Analysis of Experiments, Introduction to Experimental Design, John Wiley & Sons.
10. **Khakyzadeh, V., Rezaei-Vahidian, H., Sediqi, S., Azimi, S. and Karimi-Nami, R., 2021a.** Programming Adsorptive Removal of Organic Azo Dye from Aqueous Media Using Magnetic Carbon Nano-Composite. Chem. Methodol, 5**,** 324-330.
11. **Khakyzadeh, V., Rezaei-Vahidian, H., Sheikhaleslami, S. and Azimi, S.B., 2021b.** Modelling and Optimisation Of P-Nitrophenol Removal Process Using Homogeneous Photo-Periodate (UV/KPI (Advanced Oxidation Process. Inter. J. Environ. Anal. Chem.**,** 1-12.
12. **Kupeta, A., Naidoo, E. and Ofomaja, A., 2018.** Kinetics And Equilibrium Study Of 2-Nitrophenol Adsorption onto Polyurethane Cross-Linked Pine Cone Biomass. Journal Of Cleaner Production, 179, 191-209.
13. **Ma, H., Xu, Z., Wang, W., Gao, X. and Ma, H., 2019.** Adsorption And Regeneration of Leaf-Based Biochar For P-Nitrophenol Adsorption from Aqueous Solution. RSC Adv 9: 39282–39293.
14. **Masek, O., Betini Sebton, L., Rovani, S., Ortiz, N. and Albero Soares Tenório, J., 2019.** Point Of Zero Charge Determination of Ten Standard Biochars for The Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions.
15. **Mei, X., Liu, J., Guo, Z., Li, P., Bi, S., Wang, Y., Yang, Y., Shen, W., Wang, Y. and Xiao, Y., 2019.** Simultaneous P-Nitrophenol and Nitrogen Removal in PNP Wastewater Treatment: Comparison of Two Integrated Membrane-Aerated Bioreactor Systems. Journal Of Hazardous Materials, 363**,** 99-108.
16. **Pauletto, P., Moreno-Pérez, J., Hernández-Hernández, L., Bonilla-Petriciolet, A., Dotto, G. and Salau, N., 2021.** Novel Biochar and Hydrochar for The Adsorption Of 2-Nitrophenol from Aqueous Solutions: An Approach Using the PVSDM Model. Chemosphere, 269**,**

2024, The Author(s). Research Center for Environment and Sustainable Development (RCESD). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0).

Environment & Interdisciplinary Development
Journal homepage: https://www.envjournal.ir

Preparation of Biochar and its Use to Remove Nitrophenol from Aqueous Media by Adsorption Method

Seyedeh Bahareh Azimi*

***Research Group of Assessment and Environment Risks, Research Center of Environment and Sustainable Development (RCESD), Department of Environment, Tehran, Iran**

Original Article

Received:
2024.05.27

Accepted:
2024.07.11

Keywords:
Biochar,
Urban Green Waste,
Water Treatment,
Surface Adsorption,
Aromatic Compounds

Abstract

Introduction: The use of natural adsorbents in wastewater treatment is one of the efficient methods that, due to the availability of raw materials, the cost of the process is significantly reduced. Various natural organic and inorganic compounds can be used as adsorbents in this field. Contamination of water resources with aromatic compounds is one of the environmental problems that has attracted the attention of researchers. In general, phenolic compounds and their derivatives have harmful effects on living organisms even in low concentrations because the nitro aromatic componds have toxicity and mutagenic nature. According to the studies conducted in this field, the adsorption method using biochar can be a suitable method for removing aromatic compounds from the aqueous media.

Materials and Methods: In this study, due to the production of a large amount of biomass in Iran, the use of these compounds in the preparation of biochar as an adsorbent and its application to remove nitro phenol from water have been investigated. For this purpose, straw and stubble of pirozi garden of Tehran has been used as biomass. A laboratory system that is designed and constructed for this purpose, was used to prepare biochar. Biochar was prepared at a temperature of 350 °C and was used as an adsorbent after washing and drying. In order to assesse the general characteristics of the prepared biochar, surface morphology was performed by SEM analysis, surface chemical characteristics was assessed by FTIR analysis, heavy metal content was investigated by MOOPAM method using atomic absorption spectroscopy, and specific surface area of the produced biochar was checked by BET analysis. Also, the process has been modeled and optimized statistically using the CCD method.

Results: Examining the characteristics of the prepared biochar showed that the prepared biochar has nano structure, which will lead to an increase in the surface area. Based on the results, specific surface area was 0.42 m^2/g, the porosity volume was 0.04 cm^3/g, and the average diameter of the holes was 361.76 nm. Also, the analysis of heavy metals in the produced biochar

* Corresponding Author's email: baharazimi.env@gmail.com

showed that the measured metal values are less than the allowable range of presence of heavy metals in biochar based on the IBI standard. After designing the experiment and performing the relevant experiments, statistical analysis was performed on the results. The results of statistical analysis showed that the process is well fitted with a quadratic model and has good accuracy. According to the prediction of the model, after 60 minutes of the process, this adsorbent can remove about 84.8% of nitrophenol with an initial concentration of 16.2 ppm, at pH = 4.2, using 47.12 mg of adsorbent per 100 ml of solution. In order to confirm the correct performance of the model, the process was experimentally checked under optimal conditions, and the average removal efficiency was 82.7%.

Discussion: According to the obtained results, biochar as a natural material can be used as an adsorbent to remove nitroaromatic compounds. Also, the use of biochar, in addition to wastewater treatment, it leads to biomass waste management.