

Removal of Direct Blue 71 and chromium from aqueous solutions by metal coating organic adsorbents, metal coating biochar and biochar-metal composite

Maedeh Parichehreh¹ , Fardin Sadeghzadeh^{2*} , Bahi Jalili³ , Mohammad Ali Bahmanyar⁴ , Abd Wahid Samsuri⁵ 

¹ Ph.D. Student, Soil Science and Engineering Department, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

² Associate Professor, Soil Science and Engineering Department, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

³ Assistant Professor, Soil Science and Engineering Department, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

⁴ Professor, Soil Science and Engineering Department, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

⁵ Assistant Professor, Faculty of Agriculture, Universiti Putra Malaysia, Selangor, Malaysia

Extended Abstract

Introduction

Widespread entry of effluents, which are toxic and non-biodegradable, from factories and various industries into the environment, and accordingly, pollution of water and soil resources lead to many dangers for humans and other organisms. Therefore, modification of these resources is important. Currently, multiple technologies from the physical, chemical, and biological perspectives have been established for the remediation of contaminated water. However, most of them involve energy consumption, high-cost instruments, low efficiency, complicated implementation, or secondary pollution. Therefore, it is critical to develop more convenient, economic, and environmentally harmonious strategies for the decontamination of polluted water. Biochar is an emerging material that is manufactured by the decomposition of carbon-rich biomass under oxygen-limited pyrolysis. Remarkable progress has been made in the understanding of biochar as an environmentally friendly and low-cost material for carbon sequestration, energy recovery, contamination relief, and nutrient supplementation. In recent decades, biochar has gained significant attention in the remediation of contamination in terrestrial and aquatic environments. However, biochar only has limited adsorption ability to anionic contaminants in water. This is because biochar often has a negative surface charge, hindering it to absorb negatively charged compounds such as Cr(VI) and Direct Blue 71. Various modification methods thus have been developed to improve its affiliation to anionic contaminants by introducing metal oxides onto the carbon surface within its pore networks. Studies showed that the application of biochar and metal-coated biochar, effectively leads to the removal of significant amounts of contaminants from water and soil, but so far the impact of metal-carbon composite on the removal of contaminants, especially anionic contaminants has not been reviewed. Therefore, the purpose of this research is to produce different types of biochar-metal composites, to investigate the effectiveness of different types of composites in removing Direct Blue 71 and chromium from aqueous solution, and also to compare the composites with: plant biomass, metal-coated biomass, biochar, and metal coated biochar.

Materials and Methods

In this study, the effect of plant biomass, metal-coated biomass, biochar, metal-coated biochar, and metal-biochar composite at two temperatures (300 and 600 °C) on the removal of Direct Blue 71 and Chromium contaminants from the water was investigated. The biochar used in this experiment was produced from the thermal decomposition of rice straw, which is abundant in the region. At first, the sample was passed through a 2 mm sieve, then they pyrolyzed at 300 and 600 °C for three hours. Metal-coated biochars and metal-biochar composites were prepared from the combination of metals (manganese, zinc, copper, iron, and aluminum) with a concentration of 10,000 mg L⁻¹ with agricultural residues (rice straw) as a raw material or biochar. The samples were mixed with metals with a ratio of 1:50 (1 gram of sample, 50 mL of metal solution) and shaken for 24 hours. Then the samples

were filtered and oven dried at 70 °C. After the preparation of adsorbents, a specific amount of adsorbents and pollutants with a concentration of 20 mg L⁻¹ were combined and shaken for three hours until they reached equilibrium. All the samples were centrifuged for 5 minutes at 6000 rpm. After filtration, the final concentration of pollutants was determined and the removal percentage of Direct Blue 71 and chromium was calculated.

Results and Discussion

Based on our results, the application of different adsorbents has a significant effect on the removal percentage of Direct Blue 71 and chromium from the water. Our data showed that high-temperature adsorbents were more efficient in removing Direct Blue 71 and chromium. For example, by increasing the biochar pyrolysis temperature from 300 to 600 °C, the Direct Blue 71 removal percentage has increased from 10.733 to 63.695 %. According to the results of the current study, it can be observed that covering the agricultural residues and biochars with metals has been able to increase the efficiency of the adsorbents in pollutant removal due to the creation of a cationic bridge. In general, the results of this study showed that the application of aluminum and iron composite and aluminum and iron coated biochar produced at 600°C was beneficial in the remediation of contaminated water and these adsorbents could remove 98.303, 88.847, 98.302 and 96.777 % of Direct Blue 71 and 97.983, 78.733, 96.75 and 92.167 % of chromium pollutant from the aqueous solution, respectively. Therefore, the application of these adsorbents can be useful to modify water polluted with these contaminants.

Conclusion

According to the results of this research, it can be observed that the addition of metal-coated biochar and biochar-metal composite to water has reduced the amount of direct blue 71 and chromium pollutants, so their use in water contaminated with these pollutants can be beneficial. Organic materials and biochar are among the adsorbents that are widely used to reduce pollutants from water and soil, but anionic pollutants are not well absorbed due to the dominant negative surface charge of these adsorbents. Therefore, it seems that for more effective use of organic adsorbents, it is necessary to combine these materials with metals or other materials so that their absorption capacity increases and they can be effective in removing anionic pollutants. The composite has a new physical and chemical nature compared to Biomass which is pyrolyzed alone (biochar). Even composite can be significantly different from metal-coated biochar.

Keywords: Adsorption, Biochar, Contaminant, Composite

Article Type: Research Article

*Corresponding Author, E-mail: Sanru1391@gmail.com

Citation: Parichehreh, M., Sadeghzadeh, F., Jalili, B., Bahmanyar, M.A., & Samsuri, A.W. (2023). Removal of Direct Blue 71 and chromium from aqueous solutions by metal coating organic adsorbents, metal coating biochar and biochar-metal composite. *Water and Soil Management and Modeling*, 3(4), 122-132.

DOI: 10.22098/mmws.2022.11696.1158

DOR: 20.1001.1.27832546.1402.3.4.10.4

Received: 20 October 2022, Received in revised form: 09 November 2022, Accepted: 11 November 2022, Published online: 12 November 2022

Water and Soil Management and Modeling, Year 2023, Vol. 3, No. 4, pp. 122-132..

Publisher: University of Mohaghegh Ardabili

© Author(s)





حذف دایرکت بلو ۷۱ و کروم از محلول‌های آبی توسط انواع جاذب‌های آلی دارای پوشش فلزی، زغال زیستی دارای پوشش فلزی و کامپوزیت زغال زیستی-فلز

مأنده پریچهره^۱، فردین صادق‌زاده^{۲*}، بهی جلیلی^۳، محمدعلی بهمنیار^۴، عبدالوحید سامسوری^۵

^۱ دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
^۲ دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
^۳ استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
^۴ استاد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
^۵ استادیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه پوترا مالزی، سلانگور، مالزی

چکیده

ورود گسترده پساب‌های حاصل از کارخانجات و صنایع مختلف به محیط زیست و به تبع آن آلوده‌سازی منابع آب و خاک، منجر به بروز خطرات بسیاری برای انسان و سایر موجودات می‌شود. لذا اصلاح این منابع حائز اهمیت است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که کاربرد زغال زیستی و زغال زیستی دارای پوشش فلز به‌طور مؤثری منجر به حذف میزان قابل‌توجهی آلاینده از آب و خاک می‌شود، ولی تاکنون به‌صورت جامع تأثیر کامپوزیت کربن-فلز بر حذف آلاینده‌ها به‌ویژه آلاینده‌های آنیونی مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش تأثیر زی‌توده گیاهی، زی‌توده دارای پوشش فلزی، زغال زیستی، زغال زیستی دارای پوشش فلزی و کامپوزیت زغال زیستی-فلز در دو دما (۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) بر حذف آلاینده‌های دایرکت بلو ۷۱ و کروم از آب مورد بررسی قرار گرفت. زغال زیستی دارای پوشش فلز و کامپوزیت‌های زغال زیستی-فلز مختلف از ترکیب فلزات (منگنز، روی، مس، آهن و آلومینیوم) با بقایای کشاورزی (کاه برنج) به‌صورت خام یا زغال زیستی تهیه شدند. سپس مقدار معینی از جاذب‌ها و مواد آلاینده با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر با هم ترکیب شده و به‌مدت سه ساعت تکان داده شدند تا به تعادل رسیدند. پس از سانتریفیوژ کردن و فیلتراسیون، غلظت نهایی آلاینده‌ها قرائت و درصد حذف دایرکت بلو ۷۱ و کروم محاسبه شد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که کاربرد کامپوزیت آلومینیوم و آهن و زغال زیستی دارای پوشش آلومینیوم و آهن تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد توانست به‌ترتیب ۹۸/۳۰۳، ۸۸/۸۴۷، ۹۸/۳۰۲ و ۹۶/۷۷۲ درصد از آلاینده دایرکت بلو ۷۱ و ۹۷/۹۸۳، ۷۸/۷۳۳، ۹۶/۷۵ و ۹۲/۱۶۷ درصد از آلاینده کروم را از محلول آبی حذف کند؛ بنابراین، کاربرد این جاذب‌ها توانست آب آلوده به دایرکت بلو ۷۱ و کروم را اصلاح نماید.

واژه‌های کلیدی: آلاینده، زغال زیستی، جذب، کامپوزیت

نوع مقاله: پژوهشی

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sanru1391@gmail.com

استاد: پریچهره، مائده، صادق‌زاده، فردین، جلیلی، بهی، بهمنیار، محمدعلی، و سامسوری، عبدالوحید (۱۴۰۲). حذف دایرکت بلو ۷۱ و کروم از محلول‌های آبی توسط انواع جاذب‌های آلی دارای پوشش فلزی، زغال زیستی دارای پوشش فلزی و کامپوزیت زغال زیستی-فلز. مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک، ۳(۴)، ۱۲۲-۱۳۲.

DOI: 10.22098/mmws.2022.11696.1158
DOR: 20.1001.1.27832546.1402.3.4.10.4

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۸، تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۸/۱۸، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۲۰، تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۸/۲۱



مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک، سال ۱۴۰۱، دوره ۳، شماره ۴، صفحه ۱۲۲ تا ۱۳۲
ناشر: دانشگاه محقق اردبیلی © نویسندگان

۱- مقدمه

آلاینده‌های آبیونی یکی از شایع‌ترین آلاینده‌ها هستند که به‌طور گسترده در محیط زیست پخش شده و موجب مشکلات بسیاری برای سلامت انسان و سایر موجودات شده‌اند. بسیاری از این آبیون‌ها در غلظت کم در آب وجود دارند، اما برخی از آن‌ها ممکن است مشکلات مسمومیت قابل توجهی را به وجود آورند (Kumar et al., 2014; Picho-Chillan et al., 2019). از جمله آلاینده‌های آبیونی می‌توان به رنگ‌ها اشاره کرد. بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ آلی سمی در پساب حاصل از صنایع نساجی، کارخانه‌های تولید رنگ، مواد غذایی، لوازم آرایشی، کاغذسازی، پلاستیک‌سازی و چرم‌سازی وجود دارد. همچنین، حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از رنگ‌های مورد استفاده در صنعت چاپ از طریق پساب وارد محیط زیست می‌شود (Park et al., 2019; Celekli et al., 2012; Abraham et al., 2018). پساب صنایع مذکور علاوه بر این که موجب آلودگی آب سطحی و زیرزمینی می‌شوند، از طریق آبیاری منجر به آلودگی خاک هم می‌شوند (Xu et al., 2011; Rezaitabar et al., 2023). رنگ‌ها را می‌توان با توجه به ساختار شیمیایی آن‌ها به‌عنوان رنگ‌های آزو^۱، وات^۲، آنتراکینون^۳، نیل^۴، پلی‌متین^۵، نیتر^۶، کربنیم^۷ و فتالوسیانین^۸ طبقه‌بندی کرد. رنگ‌های آزو که ۶۰ تا ۷۰ درصد از رنگ‌های تولید شده را تشکیل می‌دهند، بزرگ‌ترین گروه رنگ‌ها در صنعت نساجی هستند و به‌دلیل پایداری شیمیایی و تطبیق‌پذیری آن‌ها به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها حاوی یک یا چند پیوند آزو (-N=N-) هستند که دارای حلقه‌های آروماتیکی هستند که عمدتاً با گروه‌های سولفونات جایگزین شده‌اند (Tunc et al., 2012). غلظت رنگ‌های آزو در فاضلاب معمولاً در محدوده ۲۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر است (Alvarez et al., 2016). حضور آلاینده‌های رنگی حتی در مقادیر کم (کم‌تر از یک میلی‌گرم در لیتر برای برخی رنگ‌ها) از نظر بصری قابل رویت و نامطلوب هستند (Hassaan et al., 2017). رنگ‌های آلی با ساختار آروماتیک پیچیده به لحاظ پایداری شیمیایی و مقاومت شدید در برابر گرما و نور و عدم تجزیه زیستی در آب خطرات زیست محیطی شدیدی را پدید می‌آورند. حضور این رنگ‌ها در محیط آبی منجر به کاهش نفوذ نور در آب شده و فتوسنتز گیاهان آبی با اختلال مواجه می‌شود. در صورت تجزیه شدن، این رنگ‌ها ترکیبات سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا تولید می‌نمایند که خطرات جدی را برای انسان‌ها و سایر موجودات زنده دارند (Abraham et al., 2018; Garg et al., 2019).

کروم یکی دیگر از آلاینده‌های محیط زیست است. کروم در بسیاری از فرآیندهای صنعتی از جمله آبکاری فلزات، آلیاژسازی و دباغی پوست حیوانات مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین کروم به‌صورت کرومات در آزمایش تعیین کربن آلی خاک به‌صورت هضم‌تر کاربرد دارد و پساب آزمایشگاه‌های خاک‌شناسی یکی از منابع آلاینده آب و خاک است. کروم یک گونه حساس به اکسایش-کاهش است و در شرایط اکسایش-کاهش مختلف سمیت و تحرک مختلفی (از ۲- تا ۶+) دارد، اما تنها کروم سه ظرفیتی و کروم شش ظرفیتی در اکثر شرایط سطح زمین پایدار هستند. پساب صنایع چرم‌سازی حاوی گونه‌های کروم شش به شکل کرومات (CrO_4^{2-}) یا دی‌کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) است که این گونه‌ها عوامل اکسندۀ قوی با خاصیت سرطانزایی هستند. البته کروم سه ظرفیتی کم‌تحرک‌تر از کروم شش ظرفیتی است و در انسان به‌عنوان یک عنصر ریزمغذی در تولید انسولین نقش دارد، اما در صورت ورود بیش از حد آن به محیط و در شرایط اکسایشی به کروم شش ظرفیتی تبدیل می‌شود که خطر جدی برای سلامت محسوب می‌شود (Fendorf et al., 2000). کروم شش ظرفیتی ۳۰۰ برابر سمی‌تر از کروم سه ظرفیتی است و خاصیت سرطان‌زایی، جهش‌زایی، آسیب‌زایی و اثرات سمی برای موجودات زنده دارد (Shakya et al., 2019). بنابراین با توجه به مطالب بیان شده حذف این نوع مواد آلاینده برای جلوگیری از آلوده‌سازی محیط زیست بسیار ضروری است.

روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها از آب و خاک وجود دارد، اما تمامی این روش‌ها دارای مزایا و معایب خاص خود هستند. در بین روش‌های موجود برای حذف آلاینده‌ها، جذب یکی از بهترین و مناسب‌ترین تکنیک‌ها برای حذف آلاینده‌ها است. در فرآیند جذب از جاذب‌های مختلف برای کاربردهای متفاوت استفاده می‌شود. بسیاری از جاذب‌ها از جمله کربن فعال، برای اهدافی خاص تولید شده‌اند و برخی دیگر از جمله زئولیت و رس به‌صورت طبیعی در دسترس هستند. برخی مواد جاذب متداول شامل سیلیکا، آلومینیوم فعال شده، کربن فعال، کربن غربال مولکولی شده^۹، زئولیت غربال مولکولی شده^۱، رس و جاذب‌های پلیمری هستند (Taregh et al., 2019). علیرغم وجود جاذب‌های تجاری مختلف، اما به‌دلیل قیمت بالا و دسترسی محدود استفاده گسترده از آن‌ها محدود شده است. بسیاری از جاذب‌های مذکور دارای گروه‌های عاملی هستند که بار آن‌ها وابسته به pH است و در pH های قلیایی در خاک و آب توانایی جذب آبیون‌ها را از دست می‌دهند. بنابراین، محققان در تلاش هستند

⁶ Nitro⁷ Carbonium⁸ Phthalocyanine⁹ Molecular sieve carbon¹ Molecular sieve zeolites¹ Azo² Vat³ Anthraquinone⁴ Indigo⁵ Polymethine

۳-۲- تهیه زغال زیستی پوشش سطحی

سطح زغال زیستی کاه برنج تولید شده در مرحله قبل، چندین مرتبه با آب مقطر با نسبت ۱:۲۰ (یک گرم زغال زیستی، ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر) آبشویی شد، سپس به مدت ۴۸ ساعت در آون با درجه حرارت ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. زغال زیستی آبشویی شده با نسبت ۱:۵۰ (یک گرم زغال زیستی، ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز) با محلول‌های ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شده از فلزات فوق‌الذکر ترکیب شده و به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند. سپس نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و زغال زیستی در آون ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند، زغال زیستی پوشش‌دار شده چندین بار با آب مقطر شست و شو داده شدند تا فلزات آزاد آن‌ها حذف شود و در نهایت جهت انجام آزمایشات بعدی ذخیره شدند (Zameni, 2016).

۴-۲- تهیه ماده خام پوشش سطحی و کامپوزیت زغال زیستی-فلز

ابتدا کاه برنج خرد شده، از الک دو میلی‌متری عبور داده شد و در آون با درجه حرارت ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس با نسبت ۱:۵۰ (یک گرم کاه برنج، ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز) با محلول‌های ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم ساخته شده از فلزات فوق‌الذکر ترکیب شده و به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد. نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و در آون ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک و نیمی از آن جهت انجام آزمایش‌های بعدی ذخیره شد.

باقی‌مانده نمونه‌های پوشش‌دار شده، به مدت سه ساعت در کوره با دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا تبدیل به زغال زیستی شدند. بعد از یک ساعت کوره به دمای مورد نظر رسیده و سپس دو ساعت در این دما باقی ماند. کامپوزیت‌های زغال زیستی-فلز جهت انجام آزمایشات بعدی ذخیره شدند.

انواع نمونه‌ها:

۱. زغال زیستی 300°C (ب ۳۰۰)
۲. زغال زیستی 600°C (ب ۶۰۰)
۳. زغال زیستی دارای پوشش منگنز 300°C (ب پ م ۳۰۰)
۴. زغال زیستی دارای پوشش منگنز 600°C (ب پ م ۶۰۰)
۵. زغال زیستی دارای پوشش روی 300°C (ب پ ر ۳۰۰)
۶. زغال زیستی دارای پوشش روی 600°C (ب پ ر ۶۰۰)
۷. زغال زیستی دارای پوشش مس 300°C (ب پ مس ۳۰۰)
۸. زغال زیستی دارای پوشش مس 600°C (ب پ مس ۶۰۰)
۹. زغال زیستی دارای پوشش آهن 300°C (ب پ آ ۳۰۰)
۱۰. زغال زیستی دارای پوشش آهن 600°C (ب پ آ ۶۰۰)
۱۱. زغال زیستی دارای پوشش آلومینیوم 300°C (ب پ آل ۳۰۰)
۱۲. زغال زیستی دارای پوشش آلومینیوم 600°C (ب پ آل ۶۰۰)
۱۳. کاه برنج دارای پوشش منگنز (ک پ م)
۱۴. کاه برنج دارای پوشش روی (ک پ ر)

تا جاذب‌هایی کم‌هزینه و در عین حال کارا از ضایعات صنعتی و کشاورزی تولید کنند. زغال زیستی، این ماده کربن‌دار ناهمگن تولید شده از تجزیه حرارتی زیست‌توده، می‌تواند نقش مهمی در ساخت جاذبی با کاربردهای مختلف داشته باشد (Taregh et al., 2019). زغال زیستی با توجه به سطح ویژه، ظرفیت جذب، تخلخل و ظرفیت تبادل آنیونی بالایی خود، به‌عنوان جاذبی کم‌هزینه و سازگار با محیط زیست برای اصلاح آلاینده‌های مختلف، توجه زیادی را در سراسر جهان به خود جلب کرده است. مواد کربن‌دار جاذب‌های شناخته شده‌ای برای اصلاح آلاینده‌های آلی و معدنی از آب و خاک هستند. این مواد کربن‌دار به‌صورت طبیعی یا اصلاح شده به‌کار می‌روند و قابلیت این ضایعات به‌عنوان جاذبی کارا به اثبات رسیده است (Taregh et al., 2019; Kambo and Dutta, 2015; Ahmad et al., 2014).

بررسی منابع و پژوهش‌های انجام شده حاکی از این است که در عمده مطالعات از زغال زیستی پوشش‌دار استفاده شده است و تاکنون مطالعات دقیقی بر روی کامپوزیت زغال زیستی-فلز و تأثیر آن‌ها بر جذب آلاینده‌ها، به‌ویژه دایرکت بلو ۷۱ و کروم صورت نگرفته است. لذا، هدف از این پژوهش تولید انواع کامپوزیت زغال زیستی-فلز، بررسی کارایی انواع کامپوزیت در حذف دایرکت بلو ۷۱ و کروم از محلول آبی و هم‌چنین مقایسه کامپوزیت‌ها با زی‌توده گیاهی، زی‌توده دارای پوشش فلزی، زغال زیستی و زغال زیستی دارای پوشش فلزی است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه زغال زیستی

زغال زیستی مورد استفاده در این آزمایش از تجزیه حرارتی کاه برنج که در منطقه به وفور یافت می‌شود، تولید شد. ابتدا نمونه ماده اولیه خرد شده، از الک دو میلی‌متری عبور داده شد و در آون با درجه حرارت ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس نمونه‌ها به مدت سه ساعت در کوره با دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا تبدیل به زغال زیستی شوند. بعد از یک ساعت کوره به دمای مورد نظر رسیده و سپس دو ساعت در این دما باقی ماند. پس از خنک شدن نمونه و رسیدن به دمای محیط، زغال زیستی از کوره خارج شده و به‌منظور افزودن به خاک و نیز انجام آزمایش‌های بعدی در ظروف پلاستیکی درب‌دار نگهداری شد (Fuchs et al., 2014).

۲-۲- تهیه محلول‌های فلزات

از نمک‌های کلرید منگنز، کلرید آلومینیوم، کلرید روی، کلرید آهن و کلرید مس محلول‌هایی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم این فلزات (منگنز، آلومینیوم، روی، آهن و مس) تهیه شد.

توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر و جذب اتمی قرائت شد. درصد حذف دایرکت بلو ۷۱ و کروم با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\%R = \frac{100(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (1)$$

در رابطه مذکور، $R\%$ = درصد حذف، C_0 = غلظت اولیه رنگ (میلی گرم بر لیتر)، C_e = غلظت تعادلی رنگ (میلی گرم بر لیتر) است.

۲-۷- محاسبات آماری

برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌های به دست آمده، از نرم‌افزار Statistix 8 (USDA and NRCS, 2007) استفاده شد و مقایسه میانگین با روش حداقل اختلاف معناداری در سطح احتمال ۵ درصد انجام و نمودارها توسط نرم‌افزار اکسل تهیه شدند.

۳- نتایج و بحث

نتایج تجزیه واریانس تاثیر جاذب‌های مختلف بر حذف دایرکت بلو ۷۱ و کروم از محلول‌های آبی به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است. بر اساس این جدول‌ها چنین استنباط می‌شود که اثر تیمارها در سطح یک درصد ($P < 0.01$) معنادار است.

جدول ۱- تجزیه واریانس درصد حذف دایرکت بلو از محلول آبی
Table 1- Analysis of variance of direct blue removal percentage from aqueous solution

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمار	27	43592.8	1614.55**
خطا	56	76.0	1.36
ضریب تغییرات			1.56

** نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪ است.

جدول ۲- تجزیه واریانس درصد حذف کروم از محلول آبی
Table 2- Analysis of variance of chromium removal percentage from aqueous solution

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمار	27	75843.2	2809.01**
خطا	56	8.9	0.16
ضریب تغییرات			1.20

** نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱ درصد است.

۳-۱- درصد حذف دایرکت بلو ۷۱

با توجه به نتایج به دست آمده، کاربرد جاذب‌های آلی مختلف دارای تاثیر قابل توجهی بر حذف دایرکت بلو ۷۱ از آب بوده است که در شکل ۲ قابل مشاهده است.

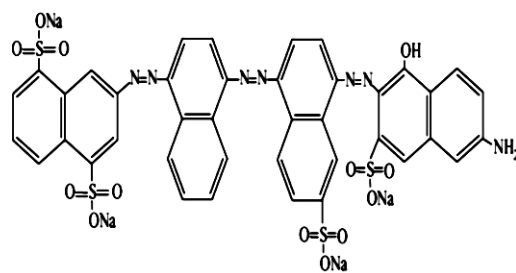
همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، افزودن جاذب‌های آلی مختلف به آب سبب حذف شدن درصد قابل توجهی از آلاینده آبیونی دایرکت بلو ۷۱ شده است؛ به استثنای زغال زیستی که برنج ۳۰۰

۱۵. کاه برنج دارای پوشش مس (ک پ مس)
۱۶. کاه برنج دارای پوشش آهن (ک پ آ)
۱۷. کاه برنج دارای پوشش آلومینیوم (ک پ آل)
۱۸. کامپوزیت زغال زیستی- منگنز 300°C (ک م ۳۰۰)
۱۹. کامپوزیت زغال زیستی- منگنز 600°C (ک م ۶۰۰)
۲۰. کامپوزیت زغال زیستی- روی 300°C (ک ر ۳۰۰)
۲۱. کامپوزیت زغال زیستی- روی 600°C (ک ر ۶۰۰)
۲۲. کامپوزیت زغال زیستی- مس 300°C (ک مس ۳۰۰)
۱۳. کامپوزیت زغال زیستی- مس 600°C (ک مس ۶۰۰)
۲۴. کامپوزیت زغال زیستی- آهن 300°C (ک آ ۳۰۰)
۲۵. کامپوزیت زغال زیستی- آهن 600°C (ک آ ۶۰۰)
۲۶. کامپوزیت زغال زیستی- آلومینیوم 300°C (ک آل ۳۰۰)
۲۷. کامپوزیت زغال زیستی- آلومینیوم 600°C (ک آل ۶۰۰)
۲۸. کاه برنج (ک)

۲-۵- خصوصیات ماده رنگی و کروم مورد استفاده

مواد مورد بررسی دی کرومات پتاسیم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ با جرم مولی $294/188$ گرم بر مول و رنگ آبیونی دایرکت بلو ۷۱ هستند. فرمول مولکولی رنگ دایرکت بلو ۷۱، $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_{13}\text{S}_4.4\text{Na}$ ، با جرم مولکولی $1029/88$ گرم بر مول است.

ساختار شیمیایی دایرکت بلو ۷۱، رنگ مورد مطالعه در این پژوهش، به عنوان یک رنگ مصنوعی دی‌آزو در شکل ۱ نشان داده شده است (Mehrabian et al., 2018).



شکل ۱- ساختار شیمیایی دایرکت بلو ۷۱ (sigmaaldrich)

Figure 1- Chemical structure of Direct Blue 71 (sigmaaldrich)

۲-۶- تعیین بهترین جاذب

$0/5$ گرم از هر جاذب به لوله سانتریفیوژ 50 میلی لیتری اضافه شد، سپس 40 میلی لیتر محلول دایرکت بلو ۷۱ یا کروم با غلظت 20 میلی گرم بر لیتر به لوله‌ها افزوده و به مدت سه ساعت تکان داده شدند. تمامی نمونه‌ها برای مدت پنج دقیقه با دور 6000 rpm سانتریفیوژ شده، سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شدند. در نهایت غلظت آلاینده باقی مانده

حذف آلاینده افزایش دهد. به‌طور مثال، پوشش‌دار کردن زغال زیستی با آلومینیوم توانسته است که درصد حذف را در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد از ۶۳/۶۹۵ درصد به ۹۸/۳۰۲ درصد افزایش دهد. که این امر مطابقت دارد با نتایج حاصل از پژوهش‌های Zhang et al. (2012) که بیان کردند، زغال زیستی پوشش‌دار توانسته ۲۰ برابر بیش‌تر از زغال زیستی متیلن‌بلو را حذف کند. همچنین بر اساس نتایج پژوهش حاضر نمونه‌های کامپوزیتی در مقایسه با نمونه‌های زغال زیستی پوشش‌دار توانایی بیش‌تری در حذف رنگ از محلول‌های آبی داشتند. زغال زیستی دارای پوشش منگنز ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد توانست ۶۹/۴۲۵ درصد از آلاینده را حذف کند، درحالی‌که کامپوزیت منگنز ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۹۴/۱۱۸ درصد از این آلاینده را حذف کرد. در پژوهشی که Li et al. (2018) انجام دادند نیز نمایان شد که کامپوزیت زغال زیستی-فلز کارایی بالایی در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی دارد.

۳-۲- درصد حذف کروم

نتایج به‌دست آمده از شکل ۳ نشان می‌دهد که برخی از جاذب‌های آلی مورد استفاده موجب حذف مقدار قابل‌توجهی کروم از آب شده‌اند؛ اما بیش‌ترین میزان حذف این آلاینده با مصرف جاذب‌های کامپوزیت آلومینیوم ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، زغال زیستی دارای پوشش آلومینیوم و آهن ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شد، که به‌ترتیب موجب حذف ۹۷/۹۸۳، ۹۶/۷۵ و ۹۲/۱۶۷ درصد از آلاینده محلول آبی شدند.

بر اساس نتایج Mohan et al. (2011)، زغال زیستی تولید شده از پیرولیز چوب بلوط و پوست بلوط دارای توانایی اصلاح آب آلوده به کروم شش ظرفیتی است. Shakya et al. (2019) نیز بیان داشتند که زغال زیستی بقایای پوست آناناس می‌تواند به‌عنوان جاذب کم‌هزینه برای تصفیه فاضلاب استفاده شود. آن‌ها در پژوهش خود از زغال زیستی تولید شده در دماهای ۳۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد برای حذف کروم از آب استفاده کردند و بیان داشتند که زغال زیستی تهیه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد دارای بالاترین ظرفیت جذب در بین زغال زیستی بود. در پژوهش حاضر نیز زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد توانست ۴/۸ درصد از کروم را از محلول آبی حذف کند در حالی‌که زغال زیستی کاه برنج ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان کم‌تری (۳/۸۵ درصد) از آلاینده را حذف کرد.

در مطالعه‌ای که Chen et al. (2015) در زمینه مقایسه رفتار جذبی کروم سه و شش ظرفیتی بر زغال زیستی مشتق شده از لجن شهری انجام دادند، متوجه آزادسازی کاتیون‌های کلسیم و منیزیم به درون محلول در طی فرآیند جذب شدند. این کاتیون‌های آزاد شده به خوبی با کروم (III) جذب شده همبستگی داشتند.

درجه سانتی‌گراد که تنها ۱۰/۷۳۳ درصد از رنگ دایرکت بلو ۷۱ را حذف کرده است. که دلیل این امر رنگ دایرکت بلو ۷۱ آنیونی بوده و از طرفی زغال زیستی نیز دارای بار منفی است. در نتیجه دفع الکترواستاتیک بین رنگ و جاذب انجام و جذب این رنگ بر روی سطوح زغال زیستی به سختی انجام می‌شود (Tan et al., 2020).

بر اساس یافته‌های این پژوهش اکثر جاذب‌های مورد استفاده توانستند درصد قابل‌توجهی از این آلاینده را حذف کنند. اما، بیش‌ترین میزان حذف این آلاینده آنیونی مربوط به جاذب‌های کامپوزیت آلومینیوم ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و زغال زیستی دارای پوشش آلومینیوم ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است که توانستند به‌ترتیب ۹۸/۳۰۳ و ۹۸/۳۰۲ درصد از آلاینده مورد نظر را حذف کنند. این امر با نتایج حاصل از آزمایش Bulut et al. (2007) که بیان کردند جاذب سیوس گندم توانست به‌طور مؤثری دایرکت بلو ۷۱ را از محیط آبی حذف نماید، مطابقت دارد. آن‌ها اظهار داشتند، با افزایش زمان تماس، مقدار ماده رنگی جذب شده افزایش یافت. فرآیند جذب بعد از ۳۶ ساعت به تعادل رسید. pH بهینه برای جذب این رنگ در محدوده ۶ تا ۸ تعیین شد. با افزایش دوز جاذب، مقدار جذب در واحد جرم جاذب کاهش و با افزایش غلظت اولیه رنگ، مقدار جذب در واحد جرم جاذب، افزایش یافت (Bulut et al., 2007).

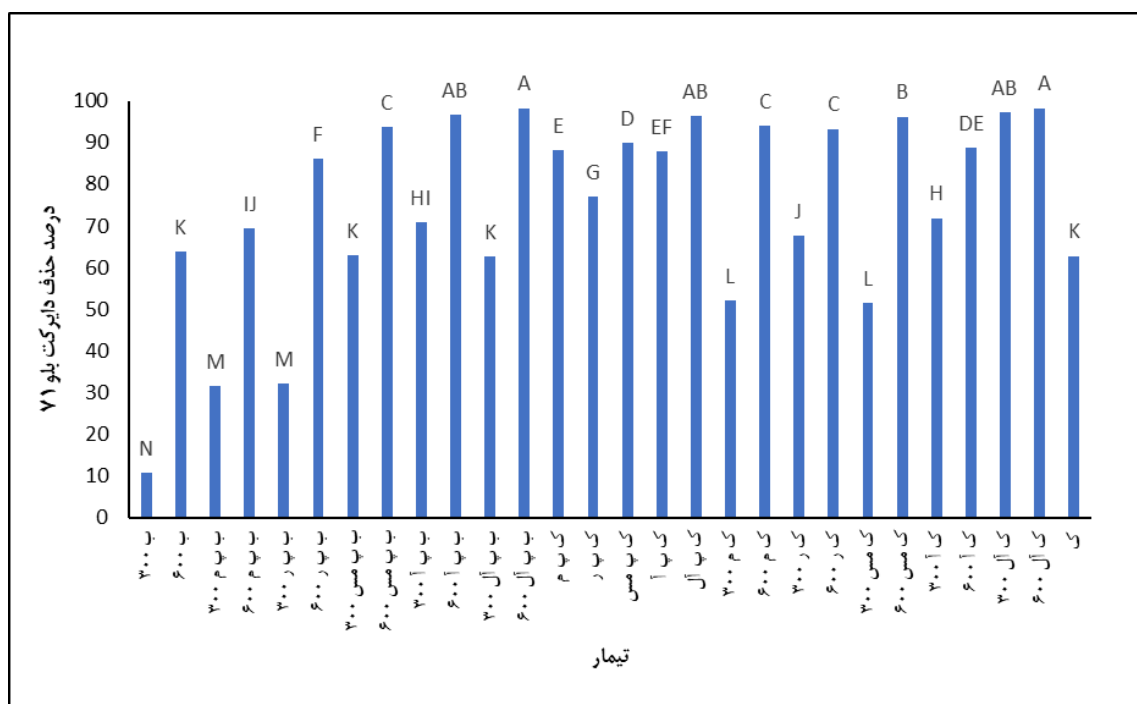
در پژوهشی Ahmad et al. (2007) نیز اظهار داشتند که خاکستر خرما جاذبی مؤثر در حذف رنگ دایرکت بلو ۷۱ است. در مطالعه‌ای دیگر Qiu et al. (2009)، از جاذب زغال زیستی کاه و کربن فعال برای جذب رنگ آنیونی ری‌کتیو بریلینت بلو و رنگ کاتیونی رد‌امین بی استفاده کردند. آن‌ها اظهار داشتند که زغال زیستی، به‌دلیل دارا بودن سطح ویژه بالا و ساختاری متخلخل، می‌تواند به‌عنوان جاذبی مناسب برای حذف رنگ‌های کاتیونی و آنیونی عمل کند (Qiu et al., 2009).

بر طبق نتایج به‌دست آمده از این پژوهش می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دمای پیرولیز، کارایی جاذب‌ها در حذف آلاینده دایرکت بلو ۷۱ افزایش یافته است. به‌طور مثال، با افزایش دمای پیرولیز زغال زیستی از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد درصد حذف آلاینده از ۱۰/۷۳۳ به ۶۳/۶۹۵ درصد افزایش پیدا کرده است. نتایج پژوهش سایر محققان نیز نشان می‌دهد که با افزایش دمای پیرولیز کارایی جاذب‌ها در حذف رنگ دایرکت بلو ۷۱ بیش‌تر می‌شود؛ که این امر می‌تواند به‌دلیل داشتن سطح ویژه بالاتر این جاذب‌ها باشد که توانایی بیش‌تری برای جذب ترکیبات آلاینده دارند (Chun et al., 2004; Ahmad et al., 2012).

نتایج پژوهش حاضر نشان داد پوشش‌دار کردن تیمارها با فلزات به‌دلیل ایجاد پل کاتیونی توانسته است کارایی جاذب‌ها را در

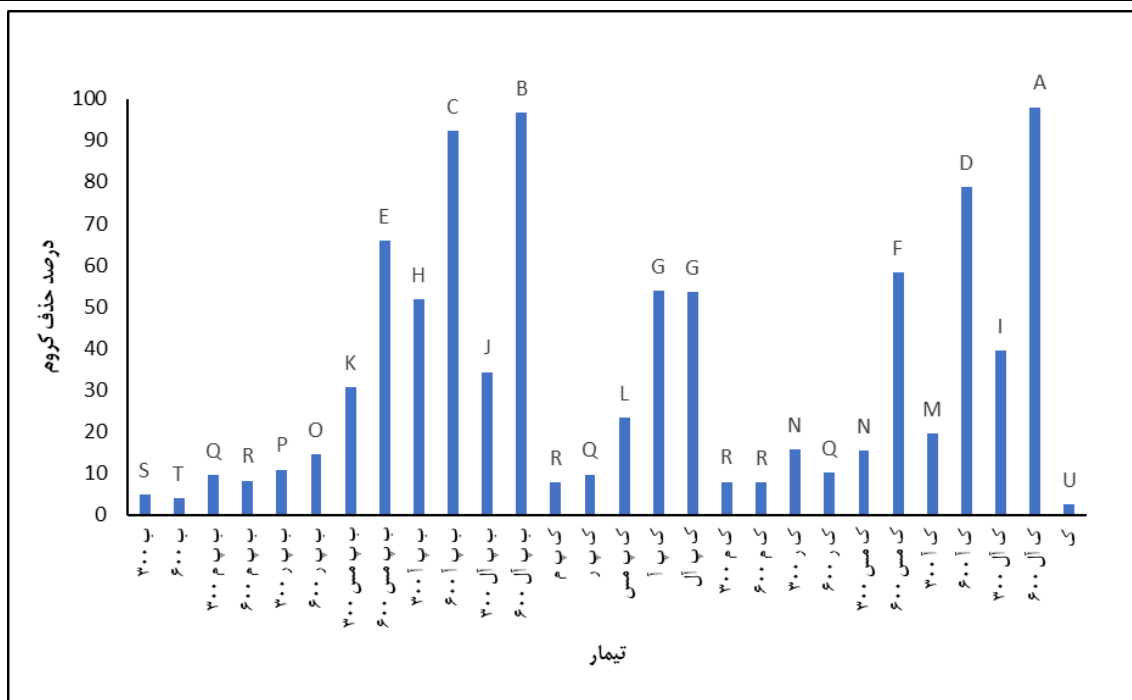
حذف کنند. به‌طور مثال کامپوزیت آلومینیوم و آهن توانستند به‌ترتیب ۹۷/۹۸۳ و ۷۸/۷۳۳ درصد از این آلاینده را از محلول آبی حذف کنند. این امر مطابقت دارد با نتایج حاصل از پژوهش Li et al. (2018)، که بیان کردند کامپوزیت زغال زیستی-فلز کارایی بالایی برای حذف آرسنات، آرسنیت، کرومات، نیترات و فسفات از محیط‌های آبی دارد. Yi et al. (2020) نیز بیان داشتند که اصلاح زغال زیستی به‌وسیله اکسید آهن می‌تواند حذف کروم (VI) از آب را افزایش دهد. نتایج حاصل از پژوهش Zou et al. (2021) نیز نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های جدید زغال زیستی/اکسید آهن می‌توانند به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف کروم (VI) از آب استفاده شوند.

Pan et al. (2013)، از زغال زیستی پوسته برنج، کلزا، سویا و بادام زمینی به‌منظور جذب کروم از محیط‌های اسیدی استفاده کردند و اظهار داشتند که ظرفیت جذب با افزایش گروه‌های عاملی زغال زیستی افزایش می‌یابد. زغال زیستی حاوی گروه‌های عاملی مختلف قادر به فراهم کردن پروتون به‌منظور کاهش Cr^{6+} به Cr^{3+} در طی جذب هستند. براساس مشاهدات Wang et al. (2010)، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای متعدد نیز الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش Cr^{6+} را فراهم می‌کنند. Cr^{3+} حاصله یا جذب می‌شود و یا در کمپلکس‌سازی سطحی با اصلاح‌گرهای آلی شرکت می‌کند. Choppala et al. (2012) بیان داشتند که زغال زیستی اسیدی با گروه‌های عاملی زیاد در اصلاح کروم در خاک مؤثرند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که کامپوزیت‌های زغال زیستی-فلز توانستند درصد قابل‌توجهی از کروم را از محلول آبی



شکل ۲- مقایسه میانگین درصد حذف دایرکت بلو ۷۱ از محلول آبی توسط جاذب‌های مختلف

Figure 2- Mean comparison of the Direct Blue 71 removal percentage from aqueous solution by different adsorbents



شکل ۳- مقایسه میانگین درصد حذف کروم از محلول آبی توسط جاذب‌های مختلف

Figure 3- Mean comparison of the chromium removal percentage from aqueous solution by different adsorbents

افزایش یابد و بتوانند در حذف آلاینده‌های آنیونی مؤثر باشند. یکی از ترکیباتی که می‌تواند ظرفیت نگهداری آنیون‌ها در خاک را افزایش دهد، ترکیبات کربن‌دار دارای پوشش سطحی فلزات است. ترکیبات کربن‌دار دارای پوشش فلز ممکن است در دراز مدت به علت آزاد شدن فلز از روی سطح آن، خاصیت نگهداری آنیونی را از دست بدهد، ولی افزودن فلزات به زی‌توده کربن‌دار و سپس پیرولیز ترکیب کربن‌دار و فلز یک روش نسبتاً جدید برای ایجاد ترکیب کامپوزیتی و ساخت جاذبی است که کارایی بالایی در حذف آلاینده‌ها دارد. کامپوزیت دارای ماهیت فیزیکی و شیمیایی جدیدی نسبت به زی‌توده که به تنهایی پیرولیز شده (زغال زیستی) است. حتی کامپوزیت می‌تواند تفاوت محسوسی با زغال زیستی دارای پوشش سطحی فلز داشته باشد.

ضامنی، لیلا (۱۳۹۴). آبشویی نیترات در خاک اصلاح شده با بیوپچار و بیوپچار دارای پوشش آهن. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش مشخص شد که افزودن جاذب‌های زغال زیستی، زغال زیستی دارای پوشش فلز و کامپوزیت زغال زیستی-فلز به آب موجب کاهش میزان آلاینده‌های دایرکت بلو و کروم شده است و در برخی از موارد توانسته است تا حدود ۹۸ درصد از آلاینده‌های مذکور را از محلول آبی حذف نماید؛ بنابراین، کاربرد آن‌ها در آب‌های آلوده به این آلاینده‌ها می‌تواند مفید واقع شود. مواد آلی و زغال زیستی از جمله جاذب‌هایی هستند که به وفور جهت کاهش آلاینده‌ها از آب و خاک کاربرد دارند، ولی آلاینده‌های آنیونی به دلیل بار غالب منفی سطحی جاذب‌های مذکور به خوبی بر روی آن جذب نمی‌شوند. لذا، به نظر می‌رسد برای استفاده مؤثر از جاذب‌های آلی لازم است تا این مواد با فلزات یا دیگر مواد ترکیب شوند تا ظرفیت جذب آن‌ها

منابع

رضائی تبار، سهیلا، و الهی، مهدی (۱۴۰۲). کارایی روش راکتور ناپیوسته متوالی (SBR) در تصفیه فاضلاب شهری و ارزیابی خطر استفاده از آن در کشاورزی. *مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک*، ۳(۱)، ۸۴-۹۷.
doi:10.22098/mmws.2022.11211.1106

References

Abraham, R., Mathew, S., Kurian, S., Saravanakumar, M.P., Ealias, A.M., & George, G. (2018). Facile synthesis, growth process, characterization of a nanourchin-structured α -MnO₂ and their application on ultrasonic-assisted adsorptive removal of cationic dyes: A half-life and half-

capacity concentration approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 49, 175-189.
doi:10.1016/j.ultsonch.2018.07.045

Ahmad A.A., Hameed, B.H., & Aziz, N. (2007). Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of*

- Hazardous Materials*, 141, 70-76. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.094
- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., & Ok, Y.S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology* 118, 536-544. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.042
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., & Ok, Y.S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. 99, 19-33. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
- Alvarez, L.H., Meza-Escalante, E.R., Gortares-Moroyoqui, P., Morales, L., Rosas, K., Garcia-Reyes, B., & Garcia-Gonzalez, A. (2016). Influence of redox mediators and salinity level on the (bio) transformation of Direct Blue 71: kinetics aspects. *Journal of Environmental Management*., 183(1), 84-89. doi:10.1016/j.jenvman.2016.08.044
- Bulut, Y., Gozubenli, N., & Aydin, H. (2007). Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 300-306. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.027
- Celekli, A., Tanriverdi, B., & Bozkurt, H. (2012). Lentil straw: a novel adsorbent for removing of hazardous dye- sorption behavior studies. *Clean-Soil, Air, Water*, 40(5), 515-522. doi:10.1002/clen.201100418
- Chen, T. Zhou, Z., Xu, S., Wang, H., & Lu, W. (2015). Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource Technology*. doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.115.
- Choppala, G.K., Bolan, N.S., Megharaj, M., Chen, Z., & Naidu, R. (2012). The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. *Journal of Environmental Quality*, 1175-1184. doi:10.2134/jeq2011.0145
- Chun, Y., Sheng, G.Y., Chiou, C.T., & Xing, B.S. (2004). Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science and Technology*. 38, 4649-4655. doi:10.1021/es035034w
- Fendorf, S., Wiellina, B.W., & Hansel, C.M. (2000). Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium (VI) reduction. *International Geology*, 42, 691-701. doi:10.1080/00206810009465107
- Fuchs, M., Garcia-Perez, M., Small, P., & Flora, G. (2014). Campfire Lessons - breaking down the combustion process to understand biochar production. *The Biochar Journal*, Arbaz, Switzerland.
- Garg, D., Majumder, C.B., Kumar, S., & Sarkar, B. (2019). Removal of Direct blue-86 dye from aqueous solution using alginate encapsulated activated carbon (PnsAC-alginate) prepared from waste peanut shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103365. doi:10.1016/j.jece.2019.103365
- Hassaan, M.A., El Nemr, A., & Madkour, F.F. (2017). Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 43(1), 11-19. doi:10.1016/j.ejar.2016.09.006
- Kambo, H.S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378. doi:10.1016/j.rser.2015.01.050
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpaa, M. (2014). Interaction of anionic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media- A review. *Chemical Engineering Journal*, 241, 443-456. doi:10.1016/j.cej.2013.10.065
- Li, R., Wang, J.J., Gaston, L.A., Zhou, B., Li, M., Xiao, R., Wang, Q., Zhang, Z., Huang, H., Liang, W., Huang, H., & Zhang, X. (2018). An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 129, 674-687. doi:10.1016/j.carbon.2017.12.070
- Mehrabian, F., Kamani, H., Safari, Gh.H., Asgari, Gh., & Ashrafi, S.D.. (2018). Direct Blue 71 removal from aqueous solution by laccase-mediated system; A dataset. *Data in brief*. 19, 437-443. doi:10.1016/j.dib.2018.05.056
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., & Pittman, Jr, C.U. (2011). Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost biochar, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 319-333. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.127
- Pan, J., Jiang, J., & Xu, R. (2013). Adsorption of Cr (III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences*, 25(10), 1957-1965. doi:10.1016/s1001-0742(12)60305-2
- Park, J.H., Wang, J.J., Meng, Y., Wei, Z., Delaune, R.D., & Seo, D.C. (2019). Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures. *Colloids and Surfaces A*, 572, 274-282. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.04.029
- Picho-Chillan, G., Dante, R.C., Munoz-Bisesti, F., Martin-Ramos, P., Chamorro-Posada, P., Vargas-Jentzsch, P., Sanchez-Arevalo, F.M., Sandoval-Pauker, C., & Rutto, D. (2019).

- Photodegradation of Direct Blue 1 azo dye by polymeric carbon nitride irradiated with accelerated electrons. *Materials Chemistry and Physics*, 237, 121878. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121878
- Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., & Sheng, G.D. (2009). Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource Technology*, 100, 5348-5351. doi:10.1016/j.biortech.2009.05.054
- Rezaitabar, S., & Elahi, M. (2023). The performance of sequencing batch reactors (SBR) in municipal wastewater treatment of SBRs effluent in agricultural irrigation. *Water and soil management and modeling*, 3(1), 84-97. doi:10.22098/mmws.2022.11211.1106 [In Persian]
- Shakya, A., & Agarwal, T. (2019). Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111497. doi:10.1016/j.molliq.2019.111497
- Tan, Zh., Yuan, Sh., Hong, M., Zhang, L., & Huang, Q. (2020). Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd. *Journal of Hazardous Materials*, 384(5), 121370. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121370
- Taregh, R., Akter, N., & Azam, M.S. (2019). Biochars and biochar composites: low-cost adsorbents for environmental remediation. *Biochar from Biomass and Waste*, 169-209.
- Tunc, S., Gurkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 431-442. doi:10.1016/j.cej.2011.11.109
- Wang, X.S., Chen, L.F., Li, F.Y., Chen, K.L., Wan, W.Y., & Tang, Y.J. (2010). Removal of Cr (VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 816-822. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.082
- Xu, R.K., Xiao, S.C., Yuan, J.H., & Zhao, A.Z. (2011). Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology*, 102, 10293-10298. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.089
- Yi, Y.Q., Tu, G.Q., Zhao, D.Y., Tsang, P.E., & Fang, Z.Q. (2020). Key role of FeO in the reduction of Cr (VI) by magnetic biochar synthesized using steel pickling waste liquor and sugarcane bagasse. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118886. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118886
- Zameni, L. (2016) Leaching in a soil amended with biochar and Fe-coated biochar Nitrate. M.Sc. Thesis, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University. [In Persian]
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., & Inyang, M. (2012). Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar. *Science of The Total Environment*. 435-436, 567-572. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.038
- Zou, H., Jiawei, Zh., He, F., Zhong, Zh., Huang, J., Zheng, Y., Zhang, Y., Yang, Y., Yu, F., Bashir, M.A., & Gao, B. (2021). Ball milling biochar iron oxide composites for the removal of chromium (Cr (VI)) from water: Performance and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125252. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125252