

Journal of Water and Wastewater, Vol. 34, No. 2, pp: 52-65

Determining the Efficiency of Carbonaceous Adsorbents in Removing Chromium (VI) from Aqueous Solution

M. Parichehreh¹, F. Sadeghzadeh^{2*}, B. Jalili³, M. A. Bahmanyar⁴, A. W. Samsuri⁵

1. PhD. Candidate of Soil Fertility and Biotechnology Management, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran
(Corresponding Author) Sanru1391@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran
4. Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran
5. Assist. Prof., Dept. of Land Management, Faculty of Agriculture, Universiti Putra Malaysia, Selangor, Malaysia

(Received Nov. 22, 2022 Accepted Jan. 3, 2023)

To cite this article:

Parichehreh, M., Sadeghzadeh, F., Jalili, B., Bahmanyar, M. A., Samsuri, A. W. 2023. "Determining the efficiency of carbonaceous adsorbents in removing chromium (VI) from aqueous solution" Journal of Water and Wastewater, 34(2), 52-65. Doi: 10.22093/wwj.2023.371326.3306. (In Persian)

Abstract

The increase of various industries and the growth of the earth's population have caused various types of contamination in the environment. Anionic contaminants are one of the most important contaminants in water, which have many risks to human health and living organisms and also have many important environmental risks. Therefore, it is important to modify these resources. Studies showed that the use of biochar and metal-coated biochar effectively leads to the removal of a significant amount of contaminants from water and soil, but so far, the effect of carbon-metal composite on the removal of contaminants, especially anionic contaminants, has not been comprehensively investigated. In this research, the effect of biochar, metal-coated biochar and biochar-metal composite on the removal of chromium from water was investigated. Metal-coated biochars and various biochar-metal composites were prepared from the combination of metals (copper, iron and aluminum) with agricultural residues (rice straw) in raw form or as a biochar. The samples included Biochar, Copper-coated biochar, Aluminum-coated biochar, Iron-coated biochar, Copper composite, Aluminum composite, and Iron composite. In the first stage, the optimal conditions for contaminant removal were investigated, then an optimal amount of adsorbents and contaminant with a concentration of 20 mg/L and pH=6 were combined and shaken for three hours until they reached equilibrium. After centrifugation and filtration, the final concentration of the contaminant was read and the chromium removal percentage was calculated. The results of the present research showed that the application of iron composite and iron-coated biochar could remove 90.32 and 93.71 percent of chromium pollutant from the aqueous solution, respectively. Therefore, the use of these adsorbents can remediate chromium-contaminated water.

Keywords: Contaminant, Adsorption, Composite, Biochar, Metal Coated Biochar.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۲، صفحه: ۵۲-۶۵

تعیین کارایی جاذب‌های کربن‌دار در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی

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

- ۱- دانشجوی دکترای مدیریت حاصلخیزی و زیست فناوری 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
 (نویسنده مسئول) Sanru1391@gmail.com
 ۳- استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
 ۴- استاده، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
 ۵- استادیار، گروه مدیریت اراضی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه پوترا مالزی، سلانگور، مالزی

(دریافت ۱۴۰۱/۹/۱ پذیرش ۱۴۰۱/۱۰/۱۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

پریچهره، م، صادق‌زاده، ف، جلیلی، ب، بهمنیار، م، ع، سامسوری، ع، و، ۱۴۰۲، "تعیین کارایی جاذب‌های کربن‌دار در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی" مجله آب و فاضلاب، ۲۴(۲)، ۵۲-۶۵. Doi: 10.22093/wwj.2023.371326.3306

چکیده

افزایش صنایع مختلف و رشد روزافزون جمعیت کره زمین سبب ایجاد انواع آلودگی در محیط‌زیست شده است. یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در آب که خطرات متعددی بر سلامت انسان و موجودات زنده و خطرات مهم محیط‌زیستی دارد، ترکیبات آنیونی در غلظت زیاد است، بنابراین اصلاح این منابع حائز اهمیت است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که کاربرد بایوچار و بایوچار دارای پوشش فلز به‌طور مؤثری منجر به حذف میزان قابل توجهی آلاینده از آب و خاک می‌شود، ولی تاکنون به‌صورت جامع تأثیر کامپوزیت کربن-فلز بر حذف آلاینده‌ها به‌ویژه ترکیبات آنیونی بررسی نشده است. در این پژوهش، تأثیر بایوچار، بایوچار دارای پوشش فلزی و کامپوزیت بایوچار-فلز بر حذف کروم از آب بررسی شد. بایوچارهای دارای پوشش فلز و کامپوزیت‌های بایوچار-فلز مختلف از ترکیب فلزات (مس، آهن و آلومینیم) با بقایای کشاورزی (کاه برنج) به‌صورت خام یا بایوچار تهیه شدند. انواع نمونه‌ها شامل بایوچار، بایوچار دارای پوشش مس، بایوچار دارای پوشش آلومینیم، بایوچار دارای پوشش آهن، کامپوزیت مس، کامپوزیت آلومینیم و کامپوزیت آهن بودند. در مرحله اول شرایط بهینه برای حذف آلاینده بررسی شد، سپس مقدار بهینه‌ای از جاذب‌ها و ماده آلاینده با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل ۶ با هم ترکیب شده و به مدت ۳ ساعت تکان داده شدند تا به تعادل رسیدند. پس از سانتریفیوژ کردن و فیلتراسیون، غلظت نهایی آلاینده قرائت و درصد حذف کروم محاسبه شد. نتایج این پژوهش نشان داد که کاربرد کامپوزیت آهن و بایوچار دارای پوشش آهن توانست به ترتیب ۹۰/۳۲ و ۹۳/۷۱۷ درصد از فلز کروم شش ظرفیتی را از محلول آبی حذف کند، بنابراین کاربرد این جاذب‌ها می‌تواند آب آلوده به کروم شش ظرفیتی را اصلاح کند.

واژه‌های کلیدی: آلاینده، جذب، کامپوزیت، بایوچار، بایوچار دارای پوشش فلزی



۱- مقدمه

پساب صنایع مذکور علاوه بر اینکه موجب آلودگی آب سطحی و زیرزمینی می‌شوند، از طریق آبیاری منجر به آلودگی خاک هم می‌شوند. بنابراین، دفع ایمن پساب صنعتی برای جلوگیری از ورود کروم به محیط زیست ضروری است (Xu et al., 2011).

روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها از آب و خاک وجود دارد، اما تمامی این روش‌ها دارای مزایا و معایب خاص خود هستند. به‌طور معمول، کروم (VI) از طریق فرایندهای فیزیکوشیمیایی مانند ته‌نشست شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، استخراج با حلال، شستشو، جذب، انعقاد الکتریکی، کاهش الکتروشیمیایی، الکترودیالیز، زیست پالایی و فناوری نانو حذف می‌شود (Reyes-Serrano et al., 2020, Jacob et al., 2020, Wang et al., 2020a, Wang et al., 2020b, Wang et al., 2020c, Wang et al., 2020d, Wang et al., 2020e, Ying et al., 2020, Sakthivel et al., 2021, Patra et al., 2020, Yao et al., 2020, Revathi et al., 2020, Ikegami et al., 2020, Kumar et al., 2020a, Kumar et al., 2020b, Mohamed and Mahmoud, 2020).

در بین روش‌های موجود برای حذف آلاینده‌ها، جذب، یکی از بهترین و مناسب‌ترین تکنیک‌ها است (Tareq et al., 2019). علی‌رغم موجود بودن جاذب‌های تجاری مختلف، استفاده گسترده از آنها به دلیل قیمت زیاد و دسترسی محدود این جاذب‌ها محدود شده است. همچنین بسیاری از جاذب‌های مذکور دارای گروه‌های عاملی هستند که بار آنها وابسته به pH است و در pH‌های قلیایی در خاک و آب توانایی جذب آنیون‌ها را از دست می‌دهند. بنابراین پژوهشگران در تلاش هستند تا جاذب‌هایی کم‌هزینه و در عین حال کارا از ضایعات صنعتی و کشاورزی تولید کنند (Tareq et al., 2019).

باوجود اینکه، یک ماده کربن‌دار ارزان قیمت است که از ضایعات زیست توده تحت شرایط محدود اکسیژن به دست می‌آید و به دلیل سهولت در دسترسی، بی‌خطر بودن برای محیط، ارزان قیمت بودن و ویژگی‌های شیمیایی/فیزیکی سطحی مطلوب، توجه گسترده‌ای را به‌عنوان یک جاذب مؤثر به خود جلب کرده است (Zheng et al., 2020, Kambo and Dutta, 2015, Ahmad et al., 2014).

با این حال، این جاذب به دلیل داشتن بار سطحی منفی، مانع جذب ترکیبات دارای بار منفی مانند Cr(VI) می‌شود و توانایی کمی برای حذف آلاینده‌های آنیونی از آب دارد (Tan et al., 2019).

گسترش صنایع و جهش افزایش تولید دسته‌های مختلف کالاهای مصرفی به دلیل انتشار آلاینده‌های گازی، مواد زائد جامد و فلزات سنگین باعث ایجاد مشکلات محیط‌زیستی جدی شده است (Thangagiri et al., 2022, Gong et al., 2018). آلودگی آب ناشی از تخلیه فلزات سنگین از منابع مختلف انسانی با توجه به تجزیه‌ناپذیر بودن و تجمع زیستی آنها در زنجیره غذایی به‌عنوان یک تهدید بالقوه برای موجودات زنده در نظر گرفته می‌شود (Thangagiri et al., 2022, Shakya and Agarwal, 2019, Gong et al., 2017, Xue et al., 2018).

کروم یکی از فلزات سنگین متداول با حالت‌های اکسیداسیون مختلف است و به‌طور معمول در محیط به‌صورت کروم سه ظرفیتی Cr(III) و شش ظرفیتی Cr(VI) وجود دارد. پساب صنایع مختلف حاوی گونه‌های کروم Cr(VI) به شکل کرومات (CrO_4^{2-}) یا دی‌کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) است که این گونه‌ها عوامل اکسنده قوی با خاصیت سرطان‌زایی هستند. البته کروم سه ظرفیتی کم‌تر 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. سمیت کروم Cr(VI)، ۱۰۰ برابر بیشتر از کروم Cr(III) است (Fendorf et al., 2000, Huang et al., 2019).

قرار گرفتن طولانی مدت پوست انسان در معرض فاضلاب حاوی Cr(VI) منشا درماتیت و اگزما است. استنشاق کروم (VI) می‌تواند باعث زخم معده، عطسه، جاری شدن بینی، خون‌ریزی بینی، سرطان‌زایی، جهش‌زایی، تأثیر بر سیستم گردش خون، آسیب کلیه و تهدید زندگی انسان شود (Huang et al., 2019).

کروم، در بسیاری از فرایندهای صنعتی از جمله آبکاری فلزات، آلیاژسازی و دباغی پوست حیوانات، تولید رنگ، فولاد ضدزنگ و تولید باتری استفاده می‌شود (Huang et al., 2019, Fendorf et al., 2000, Shakya and Agarwal, 2019).

همچنین کروم به‌صورت کرومات در آزمایش تعیین کربن آلی خاک به‌صورت هضم تر کاربرد دارد و پساب آزمایشگاه‌های خاک‌شناسی یکی از منابع آلاینده آب و خاک است، در مقدار بالایی تخلیه می‌شود و می‌تواند به راحتی وارد زنجیره غذایی شود.

¹ Biochar



سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا تبدیل به بایوچار شدند. بعد از ۱ ساعت کوره به دمای مورد نظر رسیده و سپس ۲ ساعت در این دما باقی ماند. پس از خنک شدن نمونه و رسیدن به دمای محیط، بایوچار از کوره خارج شد و به منظور افزودن به خاک و نیز انجام آزمایش‌ها بعدی در ظروف پلاستیکی درب دار نگه داری شد (Fuchs et al., 2014).

۲-۲- تهیه محلول‌های فلزات

از نمک‌های کلرید آلومینیم، کلرید آهن و کلرید مس محلول‌هایی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم این فلزات تهیه شد.

۲-۳- تهیه بایوچار پوشش سطحی

سطح بایوچار کاه برنج تولید شده در مرحله قبل، چندین مرتبه با آب مقطر با نسبت ۱:۲۰ (۱ گرم بایوچار، ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر) آبتشویی شد، سپس به مدت ۴۸ ساعت در آن با درجه حرارت ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. بایوچارهای آبتشویی شده با نسبت ۱:۵۰ (۱ گرم بایوچار، ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز) با محلول‌های ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ساخته شده از فلزات بیان شده ترکیب و به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند. سپس نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و بایوچارها در آن ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند، بایوچارهای پوشش دار شده چندین بار با آب مقطر شستشو شد تا فلزات آزاد حذف شود و در نهایت بایوچارهای پوشش دار شده برای انجام آزمایش‌های بعدی ذخیره شدند (Zameni, 2016).

۲-۴- تهیه کامپوزیت بایوچار-فلز

ابتدا کاه برنج خرد شده، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و در آن با درجه حرارت ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس کاه برنج با نسبت ۱:۵۰ (۱ گرم کاه برنج، ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز) با محلول‌های ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم ساخته شده از فلزات بیان شده ترکیب و به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد. نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و در آن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

نمونه‌های پوشش دار شده، به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا تبدیل به بایوچار شدند. بعد از ۱ ساعت

(Yao et al., 2015, 2011) بنا بر این، روش‌های اصلاحی مختلفی برای مهندسی بایوچار به منظور بهبود اتصال آن به آلاینده‌های آنیونی توسعه یافته‌اند (Zou et al., 2021). یکی از این روش‌ها استفاده از اکسیدهای آهن است که به دلیل اتصال قوی به آنیون‌ها و خاصیت مغناطیسی آن، به منظور ارتقای کاربرد بایوچار در تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود (Xiang et al., 2020). پژوهش‌های گذشته نشان داده‌اند که کامپوزیت‌های مغناطیسی بایوچار/اکسید آهن توانایی زیادی در جذب کروم (VI) دارند (Yi et al., 2020, Liang et al., 2019, Zou et al., 2021, Shi et al., 2018).

هدف کلی این پژوهش، بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی و افزایش جذب کروم (VI) توسط بایوچار از طریق پوشش‌دار کردن آن با فلزات و همچنین تهیه کامپوزیت‌های بایوچار-فلز بود. ترکیبات کربن دار دارای پوشش فلز ممکن است در درازمدت به علت آزاد شدن فلز از روی سطح آن، خاصیت نگهداری آنیونی را از دست بدهد، ولی افزودن فلزات به زیست توده کربن دار و سپس پیرولیز ترکیب کربن دار و فلز یک روش نسبتاً جدید برای ایجاد ترکیب کامپوزیتی و ساخت جاذبی است که کارایی بالایی در حذف آلاینده‌ها دارد. کامپوزیت، ماهیت فیزیکی و شیمیایی جدیدی نسبت به زیست توده که به تنهایی پیرولیز شده (بایوچار) دارد. حتی کامپوزیت می‌تواند تفاوت محسوسی با بایوچار دارای پوشش سطحی فلز داشته باشد. بنابراین کامپوزیت‌های مختلف بایوچار-فلز به عنوان یک روش مؤثر برای حذف کروم (VI) از آب استفاده شدند. بایوچارهای دارای پوشش فلز و کامپوزیت‌های بایوچار-فلز با افزودن فلزات مختلف به بایوچار کاه برنج و به منظور اصلاح و افزایش کارایی آن تهیه شدند. اهداف خاص این پژوهش به شرح زیر بود: تولید انواع کامپوزیت بایوچار-فلز، بررسی کارایی انواع کامپوزیت در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی و همچنین مقایسه کامپوزیت‌ها با بایوچار و بایوچار دارای پوشش فلزی.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه بایوچار

بایوچار استفاده شده 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 ۲ میلی‌متری عبور داده شد و در آن با درجه حرارت ۷۰ درجه



۲-۷- تعیین شرایط بهینه

۲-۷-۱- تعیین زمان تعادل

۴۰ میلی‌لیتر محلول کروم با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به لوله‌های سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس ۰/۵ گرم جاذب به لوله‌ها اضافه شد. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف (صفر تا ۴۲۰ دقیقه) در دمای محیط شیک شدند و سپس با استفاده از کاغذ صافی، صاف شدند و غلظت محلول آلاینده توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد.

۲-۷-۲- تعیین pH بهینه

۴۰ میلی‌لیتر محلول کروم با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر با pH معادل ۳ تا ۹ تهیه و به لوله‌های سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس ۰/۵ گرم جاذب به لوله‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای محیط شیک شدند و سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و غلظت محلول آلاینده توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد (Nabizadeh, 2016).

۲-۷-۳- تعیین دوز جاذب بهینه

پس از تعیین pH بهینه و زمان تعادل، مقدار مختلفی از بایوچار از ۱/۰ تا ۱ گرم به لوله‌های سانتی‌فیوژ اضافه شد. ۴۰ میلی‌لیتر محلول کروم با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل ۶ تهیه و به لوله‌های سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد. نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای محیط شیک شدند و سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و غلظت محلول آلاینده توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد. مقدار جذب کروم با کمک معادله ۱ محاسبه شد (Nabizadeh, 2016)

$$q_e = \frac{v(c_0 - c_e)}{m} \quad (1)$$

که در آن

q_e مقدار آلاینده جذب شده بر جرم جاذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، C_0 غلظت اولیه آلاینده (میلی‌گرم در لیتر)، C_e غلظت تعادلی آلاینده (میلی‌گرم در لیتر)، V حجم محلول آلاینده (لیتر) و m جرم جاذب (کیلوگرم) است.

۲-۷-۴- تعیین بهترین جاذب

۰/۵ گرم از هر جاذب به لوله سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد.

کوره به دمای موردنظر رسیده و سپس ۲ ساعت در این دما باقی ماند. کامپوزیت‌های بایوچار-فلز برای انجام آزمایش‌های بعدی ذخیره شدند.

انواع نمونه‌ها:

۱. بایوچار (B)
۲. بایوچار دارای پوشش مس (CUCB)
۳. بایوچار دارای پوشش آلومینیم (ALCB)
۴. بایوچار دارای پوشش آهن (FECB)
۵. کامپوزیت بایوچار-مس (CUCO)
۶. کامپوزیت بایوچار-آلومینیم (ALCO)
۷. کامپوزیت بایوچار-آهن (FECO)

۲-۵- خصوصیات کروم استفاده شده

به منظور آلوده‌سازی آب، از دی‌کرومات پتاسیم $K_2Cr_2O_7$ با جرم مولی ۲۹۴/۱۸۵ گرم بر مول که یکی از مواد استفاده شده در آزمایشات خاک‌شناسی است و در نتیجه پساب‌های حاصله از این آزمایش‌ها موجب آلودگی محیط می‌شود، استفاده شد.

۲-۶- خصوصیات جاذب استفاده شده

۲-۶-۱- اسیدیته و هدایت الکتریکی جاذب‌ها

برای اندازه‌گیری اسیدیته و هدایت الکتریکی بایوچار، بایوچار با نسبت ۱:۲۰ (آب: بایوچار) با آب مقطر به مدت ۲ ساعت شیک شده و پس از آن اسیدیته مخلوط مذکور توسط دستگاه pH متر و هدایت الکتریکی مخلوط مذکور توسط دستگاه EC سنج قرائت شد (IBI, 2012).

۲-۶-۲- زتا پتانسیل جاذب‌های استفاده شده

۰/۰۰۸ گرم از هر جاذب به لوله سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد، سپس ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده شد، pH سوسپانسیون با استفاده از ۰/۱ مولار NaOH یا ۰/۱ مولار HCL در رنج ۵ تا ۹ تنظیم شد. سوسپانسیون در دستگاه سونیکاتور با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و با توان ۳۰۰ وات به مدت نیم ساعت در ۳۰ درجه سلسیوس به صورت اولتراسونیک پراکنده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت بدون تحرک باقی ماند و پس از این مدت تحرک الکتروفورز توسط دستگاه اندازه‌گیری شد (Samsuri et al., 2014).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- برخی از خصوصیات جاذب‌های استفاده شده

اسیدیته و هدایت الکتریکی جاذب‌های استفاده شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- خصوصیات جاذب‌های استفاده شده

Table 1. Characteristics of the applied adsorbents

Treatment	pH	EC
B	9.84	0.740
CUCB	5.29	0.383
ALCB	3.49	0.389
FECB	3.29	0.192
CUCO	6.04	0.338
ALCO	4.69	0.215
FECO	2.17	4.80

بر طبق نتایج به دست آمده از جدول ۱ مشاهده می‌شود که بایوچار ساده، بیشترین pH در بین جاذب‌های استفاده شده را دارد و پوشش دار کردن بایوچار موجب کاهش pH این جاذب شده که این امر با نتایج حاصل از پژوهش (Samsuri et al., 2014) مطابقت دارد. همچنین با توجه به نتایج فوق مشاهده می‌شود که نمونه‌های پوشش دار، pH کمتری نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی دارند، به استثنای بایوچار دارای پوشش آهن که pH آن نسبت به نمونه کامپوزیت آهن بیشتر است.

در ارتباط با هدایت الکتریکی نمونه‌ها نیز مشاهده می‌شود که نمونه بایوچار ساده، بیشترین هدایت الکتریکی را دارد و پوشش دار کردن نمونه‌ها، موجب کاهش هدایت الکتریکی آنها شده است. در بین نمونه‌های مورد آزمایش بایوچار پوشش دار شده با آهن، کمترین میزان هدایت الکتریکی را دارد.

۳-۲- زتا پتانسیل جاذب‌های استفاده شده

زتا پتانسیل جاذب‌های استفاده شده در pHهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. در pH معادل ۵ تا ۹، زتا پتانسیل تمامی جاذب‌ها منفی بود. زتا پتانسیل بایوچار در pH معادل ۵ برابر با ۲۱/۳ mV- بود و با افزایش pH شدیداً منفی‌تر شد و در pH معادل ۹ به ۲۰۰ mV- رسید. زتا پتانسیل کامپوزیت آهن در pH معادل ۵ برابر با ۱۱/۶ mV- بود و با افزایش pH منفی‌تر شد،

سپس ۴۰ میلی‌لیتر محلول کروم با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل ۶ به لوله‌ها افزوده و به مدت ۳ ساعت تکان داده شدند. تمامی نمونه‌ها برای مدت ۵ دقیقه با دور ۶۰۰ rpm سانتریفیوژ شده، سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شدند. در نهایت غلظت آلاینده باقیمانده توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد (Nabizadeh, 2016). درصد حذف کروم با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد

$$\%R = \frac{100(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (2)$$

که در آن

$R\%$ درصد حذف، C_0 غلظت اولیه رنگ (میلی‌گرم در لیتر)، C_e غلظت تعادلی رنگ (میلی‌گرم در لیتر) است.

۲-۸- محاسبات آماری

برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌های به دست آمده، از نرم‌افزار Statistix (USDA and NRCS, 2007) 8 استفاده شد و مقایسه میانگین با روش حداقل اختلاف معنی‌دار^۱ در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. رسم نمودارها توسط نرم‌افزار اکسل انجام شد.

۲-۹- کلیات روش انجام پژوهش

در این پژوهش، به منظور تعیین بهترین جاذب برای حذف کروم از آب، ابتدا مقداری از کاه برنج در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس تبدیل به بایوچار شد.

بایوچارهای حاصله پس از آب‌شویی کردن، با فلزات مس، آلومینیم و آهن ترکیب شده و سپس Oven خشک شده و برای انجام آزمایش‌های بعدی ذخیره شدند. بخش دیگر از بقایای کاه برنج، ابتدا با فلزات بیان شده ترکیب و سپس در کوره قرار گرفته و بر اثر حرارت دادن، کامپوزیت‌های بایوچار-فلز تهیه شدند.

در مرحله بعد، شرایط بهینه به منظور کارایی بهتر جاذب‌ها تعیین شد و در انتها با در نظر گرفتن شرایط بهینه، کارایی جاذب‌های مختلف بررسی و درصد حذف کروم توسط جاذب‌های مختلف اندازه‌گیری شد. روش کلی انجام پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است.

¹ LSD



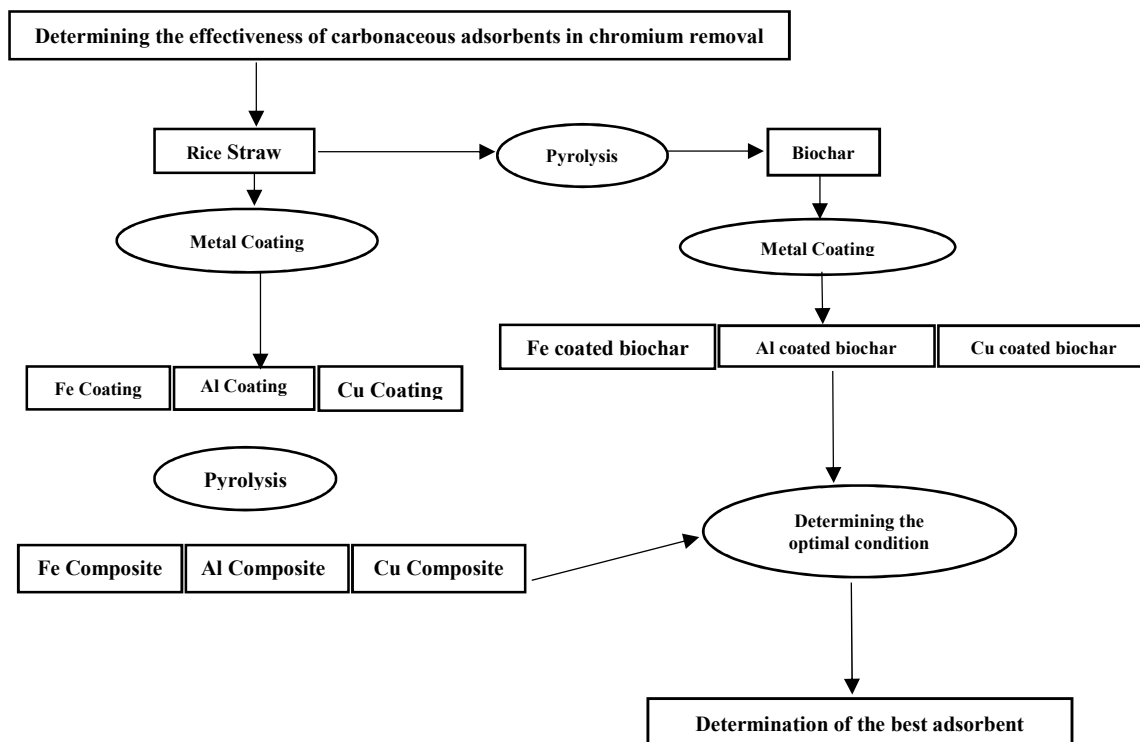


Fig. 1. Research method overview

شکل ۱- روش انجام پژوهش به صورت کلی

جاذب‌ها در تمامی pHها نشان می‌دهد که سطوح تمامی جاذب‌ها، بار منفی دارد. با افزایش pH، گروه‌های عاملی بیشتری پروتون‌زدایی می‌شوند و سطوح جاذب‌ها دارای بار منفی بیشتری می‌شود. بار منفی بیشتر بایوچار نسبت به سایر جاذب‌ها، می‌تواند به دلیل حضور مقدار بیشتری از گروه‌های عاملی دارای OH باشد (Samsuri et al., 2014).

۳-۳- تعیین زمان تعادل

شکل ۳ غلظت کروم باقیمانده در محلول آبی، در زمان‌های مختلف و پس از کاربرد، جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، تمامی جاذب‌ها توانستند غلظت آلاینده را کاهش دهند، اما بایوچار ساده توانایی کمی در حذف آلاینده از محلول آبی داشت. بیشترین میزان حذف آلاینده مربوط به بایوچار پوشش‌دار شده با آلومینیم و همچنین کامپوزیت آلومینیم بود که توانستند به‌طور قابل‌توجهی غلظت آلاینده را در محلول آبی کاهش دهند. با توجه به نتایج به‌دست

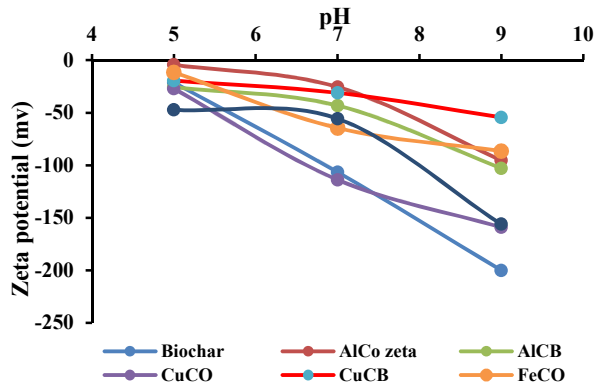


Fig. 2. Zeta potential of applied adsorbents measured at different pHs

شکل ۲- زتا پتانسیل جاذب‌های استفاده شده در pHهای مختلف

به‌طوری که در pH معادل ۷ به ۶۴/۵- رسید. پس از آن، زتا پتانسیل به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر افزایش pH قرار نگرفت. در مورد سایر جاذب‌ها نیز مشاهده می‌شود که با افزایش pH میزان زتا پتانسیل منفی‌تر می‌شود. زتا پتانسیل بایوچار در تمامی pHها نسبت به سایر جاذب‌ها منفی‌تر بود. مقدار منفی زتا پتانسیل

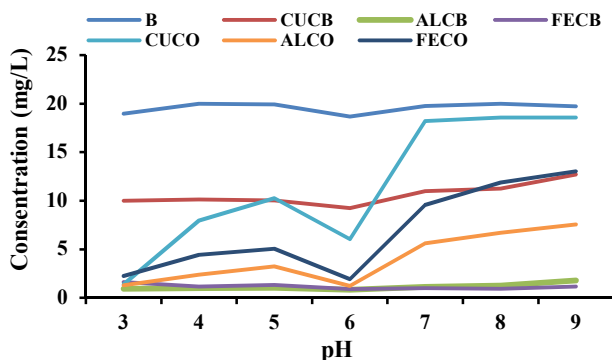


Fig. 4. Data on optimal pH of chromium

شکل ۴- داده‌های مربوط به pH بهینه کروم

معادل ۶ داشتند و با در نظر گرفتن این امر که کامپوزیت مس هم در این pH توانست مقدار قابل توجهی از آلاینده را از محلول آبی حذف کند و همچنین به دلیل اینکه pH معادل ۶ نزدیک‌ترین حالت به شرایط طبیعی است، این pH به‌عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

۳-۵- تعیین دوز جاذب بهینه

نتایج آزمایش تعیین دوز جاذب بهینه برای جذب کروم با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود مقدار مختلفی از جاذب از ۰/۱ تا ۱ گرم به منظور تعیین دوز جاذب بهینه استفاده شد. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که در ابتدا با افزایش مقدار جاذب میزان جذب افزایش یافت، بیشترین میزان جذب با کاربرد ۰/۵ گرم از جاذب حاصل شد (۸۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) و پس از آن میزان جذب روند نزولی داشت. بنابراین مطابق با نتایج به‌دست آمده از این پژوهش مقدار ۱۲/۵ گرم در لیتر (۰/۵ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر) از جاذب به‌عنوان دوز جاذب بهینه در نظر گرفته شد.

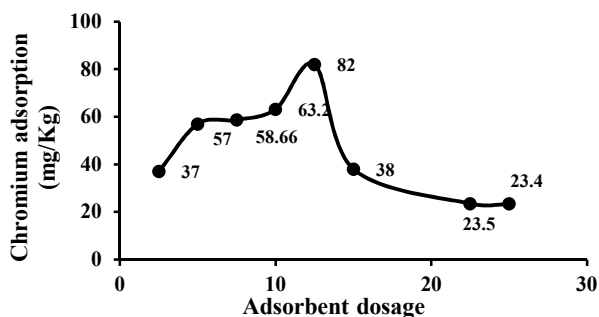


Fig. 5. Chromium adsorption amount in different adsorbent dosages by biochar

شکل ۵- مقدار جذب کروم در دوز جاذب‌های مختلف توسط بایوچار

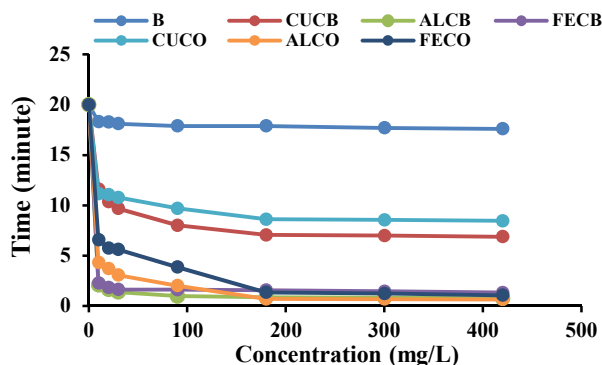


Fig. 3. Data on chromium equilibrium time

شکل ۳- داده‌های مربوط به زمان تعادل کروم

آمده از این پژوهش مشاهده شد که بایوچار پوشش سطحی آلومینیم توانسته در مدت زمان ۱۰ دقیقه غلظت کروم را در محلول آبی از مقدار اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به مقدار نهایی ۲/۰۸ میلی‌گرم در لیتر برساند. پس از گذشت ۱۸۰ دقیقه (۳ ساعت) غلظت آلاینده به ۰/۸۶ میلی‌گرم در لیتر کاهش پیدا کرد و پس از آن تغییر قابل ملاحظه‌ای در غلظت آلاینده مشاهده نشد. در سایر تیمارهای استفاده شده نیز روند مشابهی با بایوچار پوشش‌دار شده با آلومینیم مشاهده شد. بنابراین مدت زمان ۱۸۰ دقیقه (۳ ساعت) به‌عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد.

۳-۴- تعیین pH بهینه

شکل ۴ غلظت کروم باقیمانده در محلول آبی، در pHهای مختلف و پس از کاربرد جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جاذب‌های مختلف رفتارهای جذبی متفاوتی در pHهای مختلف از خود نشان می‌دهند. کامپوزیت مس در pHهای معادل ۳ و ۶ توانست مقدار قابل توجهی از آلاینده را از محلول آبی حذف کند و غلظت کروم را در pH معادل ۳، از ۲۰ به ۱/۳۸ میلی‌گرم در لیتر و در pH معادل ۶، به ۶/۰۳ میلی‌گرم در لیتر برساند. در pHهای بیشتر، این جاذب نتوانست به‌طور قابل ملاحظه‌ای میزان آلاینده را در محلول آبی کاهش دهد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از شکل ۴ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان حذف آلاینده برای تمامی جاذب‌ها در pH معادل ۶ بوده است، به استثنای کامپوزیت مس که بیشترین کارایی را در pH معادل ۳ داشت. با توجه به اینکه اکثر جاذب‌ها بیشترین کارایی را در pH



۳-۶- تعیین بهترین جاذب

نتایج تجزیه واریانس تأثیر جاذب‌های مختلف بر حذف کروم از محلول آبی در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس این جدول چنین استنباط می‌شود که اثر تیمارها در سطح ۱ درصد ($P < 0.01$) معنی‌دار است.

جدول ۲- تجزیه واریانس درصد حذف کروم از محلول آبی

Table 2. Analysis of variance of chromium removal percentage from aqueous solution

Source	DF	SS	MS
Treatment	6	18875.8	3145.96**
Error	14	0.3	0.02
CV			0.21

** indicates a significant difference at 1%.

بر اساس یافته‌های این پژوهش، اکثر جاذب‌های استفاده شده توانستند درصد قابل توجهی از این آلاینده را حذف کنند، اما بیشترین میزان حذف این آلاینده آنیونی مربوط به جاذب‌های بایوچار دارای پوشش آهن و کامپوزیت آهن است که توانستند به ترتیب ۹۳/۷۱۷ و ۹۰/۳۲۳ درصد از آلاینده موردنظر را حذف کنند. این امر با نتایج حاصل از آزمایش (Shakya and Agarwal, 2019) مطابقت دارد که بیان کردند بایوچار بقایای پوست آناناس می‌تواند به‌عنوان جاذب کم‌هزینه برای تصفیه فاضلاب استفاده شود.

موهان و همکاران، نیز اظهار داشتند که بایوچار تولید شده از پیرولیز چوب بلوط و پوست بلوط دارای توانایی اصلاح آب آلوده به کروم شش ظرفیتی است (Mohan et al., 2011).

چن و همکاران در پژوهشی که بر روی مقایسه رفتار جذبی کروم سه و شش ظرفیتی بر روی بایوچار مشتق شده از لجن شهری انجام دادند، متوجه آزدسازی کاتیون‌های کلسیم و منیزیم به درون محلول در طی فرایند جذب شدند. که این کاتیون‌های آزاد شده به خوبی با کروم (III) جذب شده هم‌بستگی داشتند (Chen et al., 2015).

پن و همکاران، از بایوچارهای 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 بایوچار افزایش می‌یابد. بایوچارهای حاوی گروه‌های عاملی مختلف قادر به فراهم کردن پروتون به منظور کاهش Cr^{6+} به Cr^{3+} در طی جذب هستند (Pan et al., 2013).

بر اساس مشاهدات وانگ و همکاران، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای متعدد نیز الکترون‌های موردنیاز برای کاهش Cr^{6+} را فراهم می‌کنند. Cr^{3+} حاصله یا جذب می‌شود و یا در کمپلکس‌سازی سطحی با اصلاح‌گرهای آلی شرکت می‌کند (Wang et al., 2010).

چوپالا و همکاران، بیان کردند که بایوچارهای اسیدی با تعداد زیاد گروه‌های عاملی در اصلاح کروم در خاک مؤثر هستند (Choppala et al., 2012).

نتایج این پژوهش نشان داد، پوشش‌دار کردن تیمارها با فلزات به دلیل ایجاد پل کاتیونی توانسته کارایی جاذب‌ها را در حذف آلاینده افزایش دهد. به‌طور مثال، پوشش‌دار کردن بایوچار با آهن

با توجه به نتایج به‌دست آمده، کاربرد جاذب‌های آلی مختلف دارای تأثیر قابل توجهی بر حذف کروم از آب است (شکل ۶). همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، افزودن جاذب‌های آلی مختلف به آب سبب حذف شدن درصد قابل توجهی از آلاینده آنیونی کروم شده است؛ به استثنای بایوچار کاه برنج که تنها ۵/۲۸ درصد از کروم را حذف کرده است که این امر می‌تواند به این دلیل باشد که کروم یک آلاینده آنیونی بوده و از طرفی بایوچار نیز دارای بار منفی است. در نتیجه دفع الکترواستاتیک بین این آلاینده و جاذب انجام می‌شود و جذب این آلاینده بر روی سطوح بایوچار به سختی انجام می‌شود (Tan et al., 2020).

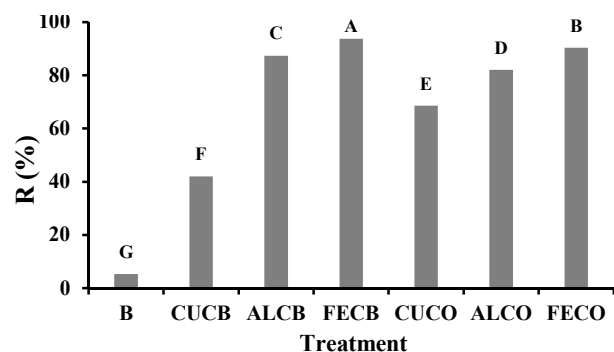


Fig. 6. Mean comparison of the chromium removal percentage from aqueous solution by different adsorbents

شکل ۶- مقایسه میانگین درصد حذف کروم از محلول آبی توسط جاذب‌های مختلف



۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش مشخص شد که افزودن جاذب‌های بایوچار، بایوچار دارای پوشش فلز و کامپوزیت بایوچار-فلز به آب، موجب کاهش میزان آلاینده آنیونی کروم شده و در برخی از موارد توانسته تا حدود ۹۳ درصد از آلاینده مذکور را از محلول آبی حذف کند، بنابراین کاربرد آنها در آبهای آلوده به این آلاینده می‌تواند مفید واقع شود.

مواد آلی و بایوچار از جمله جاذب‌هایی هستند که به وفور برای 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. بنابراین به نظر می‌رسد برای استفاده مؤثرتر از جاذب‌های آلی لازم است تا این مواد با فلزات یا دیگر مواد اصلاح شوند تا ظرفیت جذب آنها افزایش یابد و بتوانند در حذف یا کاهش آلاینده‌های آنیونی مؤثر باشند. یکی از ترکیباتی که می‌تواند ظرفیت نگهداری آنیون‌ها در خاک را افزایش دهد، ترکیبات کربن‌دار دارای پوشش سطحی فلزات می‌باشد که ممکن است در دارمدمت به علت آزاد شدن فلز از روی سطح آن، خاصیت نگهداری آنیونی را از دست بدهد، اما در کامپوزیت‌های کربن-فلز، فلزات پیوندهای محکمی در فرایند پیرولیز با کربن برقرار کرده‌اند و دارای پلی هستند که از طرفی کروم را جذب کرده و از طرف دیگر پیوند محکمی با کربن دارند، بنابراین این جاذب‌ها کارایی زیادی در حذف کروم دارند.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، به خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام داده‌اند، قدردانی می‌کنند. این پژوهش استخراج شده از پایان‌نامه دکتر بود.

توانسته درصد حذف را از ۵/۲۸ به ۹۳/۷۱۷ درصد افزایش دهد که این امر با نتایج حاصل از پژوهش‌های ژانگ و همکاران مطابقت دارد که بیان کردند بایوچار پوشش‌دار توانسته ۲۰ برابر بیشتر از بایوچار، متیلن‌بلو را حذف کند (Zhang et al., 2012).

همچنین نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که کامپوزیت‌های بایوچار-فلز توانستند درصد قابل توجهی از کروم را از محلول آبی حذف کنند. به طور مثال کامپوزیت آهن و آلومینیم توانستند به ترتیب ۹۰/۳۲۳ و ۸۲/۰۵۰ درصد از این آلاینده را از محلول آبی حذف کنند. این امر با نتایج حاصل از پژوهش لی و همکاران مطابقت دارد که بیان کردند کامپوزیت بایوچار-فلز کارایی بالایی برای حذف آرسنات، آرسنیت، کرومات، نیترات و فسفات از محیط‌های آبی دارد (Li et al., 2018).

بی و همکاران نیز بیان داشتند که اصلاح بایوچار به وسیله اکسید آهن می‌تواند حذف کروم (VI) از آب را افزایش دهد (Yi et al., 2020).

نتایج حاصل از پژوهش زو و همکاران نیز نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های جدید بایوچار/اکسید آهن می‌توانند به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف کروم (VI) از آب استفاده شوند (Zou et al., 2021).

بر اساس یافته‌های این پژوهش مشاهده شد که کامپوزیت مس در مقایسه با بایوچار پوشش‌دار شده با این فلز توانایی بیشتری در حذف کروم از محلول آبی داشته است. بایوچار دارای پوشش مس توانست ۴۲/۹۰۳ درصد از آلاینده را حذف کند در حالی که کامپوزیت مس، ۶۸/۵۹۳ درصد از این آلاینده را حذف کرد. در پژوهشی که لی و همکاران انجام دادند نیز نمایان شد که کامپوزیت بایوچار-فلز کارایی بالایی در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی دارد (Li et al., 2018).

References

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., et al. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- 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*, 190, 388-394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.115>.



- Choppala, G., Bolan, N., 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*, 41, 1175-1184. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0145>.
- Fendorf, S., Wielinga, B. W. & Hansel, C. M. 2000. Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium (VI) reduction. *International Geology Review*, 42, 691-701. <https://doi.org/10.1080/00206810009465107>.
- Fuchs, M. R., Garcia-Perez, M., Small, P. & Flora, G. 2014. Campfire lessons: breaking down the combustion process to understand biochar production and characterization. *The Biochar Journal*. <https://www.biochar-journal.org/en/ct/47>.
- Gong, X., Huang, D., Liu, Y., Zeng, G., Wang, R., Wan, J., et al. 2017. Stabilized nanoscale zerovalent iron mediated cadmium accumulation and oxidative damage of *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich cultivated in cadmium contaminated sediments. *Environmental Science and Technology*, 51, 11308-11316. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03164>.
- Gong, X., Huang, D., Liu, Y., Zeng, G., Wang, R., Wei, J., et al. 2018. Pyrolysis and reutilization of plant residues after phytoremediation of heavy metals contaminated sediments: for heavy metals stabilization and dye adsorption. *Bioresource Technology*, 253, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.018>.
- Huang, D., Liu, C., Zhang, C., Deng, R., Wang, R., Xue, W., et al. 2019. Cr (VI) removal from aqueous solution using biochar modified with Mg/Al-layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetic acid. *Bioresource Technology*, 276, 127-132. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.114>.
- IBI, 2012. *Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that is Used in Soil*. International Biochar Initiative pub., Victor, NY, USA.
- Ikegami, K., Hirose, Y., Sakashita, H., Maruyama, R. & Sugiyama, T. 2020. Role of polyphenol in sugarcane molasses as a nutrient for hexavalent chromium bioremediation using bacteria. *Chemosphere*, 250, 126267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126267>.
- Jacob, L., Joseph, S. & Varghese, L. A. 2020. Polysulfone/MMT mixed matrix membranes for hexavalent chromium removal from wastewater. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45, 7611-7620. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04711-3>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>.
- Kumar, A., Singh, E., Khapre, A., Bordoloi, N. & Kumar, S. 2020a. Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar. *Bioresource Technology*, 297, 122469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122469>.
- Kumar, N., Kardam, A., Jain, V. & Nagpal, S. 2020b. A rapid, reusable polyaniline-impregnated nanocellulose composite-based system for enhanced removal of chromium and cleaning of waste water. *Separation Science and Technology*, 55, 1436-1448. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1600552>.
- Li, R., Wang, J. J., Gaston, L. A., Zhou, B., Li, M., Xiao, R., et al. 2018. An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 129, 674-687. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.070>.
- Liang, S., Shi, S., Zhang, H., Qiu, J., Yu, W., Li, M., et al. 2019. One-pot solvothermal synthesis of magnetic biochar from waste biomass: formation mechanism and efficient adsorption of Cr (VI) in an aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 695, 133886. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133886>.



- Mohamed, A. K. & Mahmoud, M. E. 2020. Nanoscale Pisum sativum pods biochar encapsulated starch hydrogel: a novel nanosorbent for efficient chromium (VI) ions and naproxen drug removal. *Bioresource Technology*, 308, 123263. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123263>.
- 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 bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 319-333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.127>.
- Nabizadeh, S. 2016. Leaching of methylene blue and direct blue 71 in a soil amended with biochar. MSc. Thesis, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. (In Persian)
- Pan, J., Jiang, J. & Xu, R. 2013. Adsorption of Cr (III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1957-1965. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60305-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60305-2).
- Patra, C., Shahnaz, T., Subbiah, S. & Narayanasamy, S. 2020. Comparative assessment of raw and acid-activated preparations of novel Pongamia pinnata shells for adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 14836-14851. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07979-y>.
- Revathi, M., Sivagaami Sundari, G., Ahmed Basha, C., Alam, M., Sagadevan, S. & Ahmad, N. 2020. Reclamation of hexavalent chromium from electroplating effluents by electroextraction. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20, 6547-6554. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.18562>.
- Reyes-Serrano, A., López-Alejo, J. E., Hernández-Cortázar, M. A. & Elizalde, I. 2020. Removing contaminants from tannery wastewater by chemical precipitation using CaO and Ca (OH) 2. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28, 1107-1111. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.023>.
- Sakthivel, A., Thangagiri, B., Jeyasubramanian, K., Raja, J. D., Prabhakar, R. S. S., Nayagi, S. P. B., et al. 2021. Switching the hydrophobic Neyveli lignite into hydrophilic type by surface modification and its subsequent use for removing Cr (VI)/F⁻ from artificial pollutant. *Fuel*, 298, 120787. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120787>.
- Samsuri, A., Sadegh-Zadeh, F. & Seh-Bardan, B. 2014. Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 967-976. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0291-3>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>.
- Shi, S., Yang, J., Liang, S., Li, M., Gan, Q., Xiao, K., et al. 2018. Enhanced Cr (VI) removal from acidic solutions using biochar modified by Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ particles. *Science of the Total Environment*, 628, 499-508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.091>.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., et al. 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
- Tan, Z., Yuan, S., 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, 121370. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121370>.
- Tareq, R., Akter, N. & Azam, M. S. 2019. Biochars and biochar composites: Low-cost adsorbents for environmental remediation. *Biochar from Biomass and Waste*. 2019. 169-209. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8>.



- Thangagiri, B., Sakthivel, A., Jeyasubramanian, K., Seenivasan, S., Raja, J. D. & Yun, K. 2022. Removal of hexavalent chromium by biochar derived from *Azadirachta indica* leaves: batch and column studies. *Chemosphere*, 286, 131598. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131598>.
- USDA & NRCS, 2007. Statistix 8 and user guid for the plant material program T version 2. 1-80.
- Wang, H., Song, X., Zhang, H., Tan, P. & Kong, F. 2020a. Removal of hexavalent chromium in dual-chamber microbial fuel cells separated by different ion exchange membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121459. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121459>.
- Wang, H., Wang, S. & Gao, Y. 2020b. Cetyl trimethyl ammonium bromide modified magnetic biochar from pine nut shells for efficient removal of acid chrome blue K. *Bioresource Technology*, 312, 123564. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123564>.
- Wang, J., Sun, T., Saleem, A. & Chen, Y. 2020c. Enhanced adsorptive removal of Cr (VI) in aqueous solution by polyethyleneimine modified palygorskite. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28, 2650-2657. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.03.019>.
- Wang, L., Chen, M., Li, J., Jin, Y., Zhang, Y. & Wang, Y. 2020d. A novel substitution-based method for effective leaching of chromium (III) from chromium-tanned leather waste: The thermodynamics, kinetics and mechanism studies. *Waste Management*, 103, 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.039>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.082>.
- Wang, Z., Shen, Q., Xue, J., Guan, R., Li, Q., Liu, X., et al. 2020e. 3D hierarchically porous NiO/NF electrode for the removal of chromium (VI) from wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126151. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126151>.
- Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., et al. 2020. Biochar technology in wastewater treatment: a critical review. *Chemosphere*, 252, 126539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.089>.
- Xue, W., Huang, D., Zeng, G., Wan, J., Zhang, C., Xu, R., et al. 2018. Nanoscale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 381-389. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.028>.
- Yao, F., Jia, M., Yang, Q., Luo, K., Chen, F., Zhong, Y., et al. 2020. Electrochemical Cr (VI) removal from aqueous media using titanium as anode: simultaneous indirect electrochemical reduction of Cr (VI) and in-situ precipitation of Cr (III). *Chemosphere*, 260, 127537. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127537>.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P., et al. 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 501-507. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.083>.
- Yi, Y., Tu, G., Zhao, D., Tsang, P. E. & Fang, Z. 2020. Key role of FeO in the reduction of Cr (VI) by magnetic biochar synthesised using steel pickling waste liquor and sugarcane bagasse. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118886. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118886>.
- Ying, Z., Ren, X., Li, J., Wu, G. & Wei, Q. 2020. Recovery of chromium (VI) in wastewater using solvent extraction with amide. *Hydrometallurgy*, 196, 105440. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105440>.



- Zameni, L. 2016. Leaching in a soil amended with biochar and Fe-coated biochar Nitrate. MSc. Thesis, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. (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, 567-572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.038>.
- Zheng, Y., Zimmerman, A. R. & Gao, B. 2020. Comparative investigation of characteristics and phosphate removal by engineered biochars with different loadings of magnesium, aluminum, or iron. *Science of the Total Environment*, 747, 141277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141277>.
- Zou, H., Zhao, J., He, F., Zhong, Z., Huang, J., Zheng, Y., et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125252>.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

