

Adsorption of nitrate from aqueous solution by biochar and Fe-coated biochar

Leila Zamani^{1*} , Fardin Sadegh-Zadeh² , Bahi Jalili³ , Mohamad Ali Bahmanyar⁴ 

¹ M.Sc., Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Sciences, Sari University of Agricultural Science and Natural Resources, Sari, Iran

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

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

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

Abstract

Introduction

Nitrate pollution in groundwater and drinking water reservoirs has increased alarmingly in different parts of the world. The high concentration of nitrate in surface and groundwaters is due to the excessive use of chemical fertilizers and improper disposal of wastes caused by human activities and animal manure. Due to its high mobility, nitrate anion is easily washed from the soil and enters the surface and groundwaters. If the concentration of nitrate exceeds the limit (50 mg l^{-1}), it causes the disease of children with methemoglobinemia, as well as the formation of carcinogenic nitrosamines. Various methods have been proposed to remove nitrate. These methods besides having side effects on water, are not economically viable. In recent years, the development of effective technologies for keeping nitrates in the soil has received much attention. Adding biochar to the soil is one of the effective ways to reduce nitrate leaching. Biochar is a carbon-rich and porous substance, that is produced by heating biomass such as organic waste, animal manure, plant residues, sewage sludge, wood, etc. in limited or oxygen-free conditions. Due to its high specific surface area, high porosity, and diverse functional groups, biochar increases the water retention capacity, cation exchange capacity, and surface absorption capacity after adding it to the soil. Therefore, this research aims to investigate the effect of biochar and biochar coated with trivalent iron on the amount of nitrate absorption from aqueous solution.

Materials and Methods

Biochar can be produced from materials with low economic value and is a suitable and inexpensive adsorbent for nitrate removal from water sources. According to the studies conducted for biochar production, the temperature and duration of storage in the furnace are the most important factors controlling the quality and strength of biochar in nitrate removal. In this research, four types of rice straw, rice husk, sugarcane bagasse, and dicer wood chips were used to produce biochars. First, the samples were passed through a 2 mm sieve and dried in an oven at 70°C for 24 h. Then they were converted to biochar for 3 h at 300 and 600°C in an electric furnace under oxygen-free conditions. To determine the best adsorbent with maximum nitrate absorption, 0.5 gr of each adsorbent was weighed and poured into a 50 ml centrifuge tube. Then, it was contacted at a constant time (60 min) at an initial concentration of 50 mg l^{-1} of nitrate solution. After determining the best adsorbent, kinetic experiments were done to determine the equilibrium time, optimum pH, and adsorbent dosage. The adsorption isotherms were conducted for soil, rice husk 300°C (RSB 300), and Fe-coated RSB 300.

Results and Discussion

The results showed that among the eight types of biochar produced at two temperature conditions of 300 and 600°C , RSB 300, with the initial concentration of nitrate solution of 50 mg l^{-1} and contact time of 60 min, had the most amount of nitrate absorption. The kinetic experiments were continued on this type of biochar. The kinetic experiment results showed adsorption nitrate with an initial concentration of 50 mg l^{-1} an equilibrium time of 90 min, pH 7, and an adsorbent dosage of 1.25 g l^{-1} was 23580 mg kg^{-1} . The result of the adsorption isotherms study

showed that the adsorption of nitrate on RSB and Fe-coated RSB were fitted to the Langmuir isotherm model. This result indicates the uniform or single-layer distribution of active sites on the adsorbent surface. The maximum adsorption capacity of nitrate by RSB and Fe-coated RSB were 38.16 and 43.66 mg g⁻¹, respectively.

Conclusion

The use of cheap adsorbents can be a suitable solution for removing environmental pollution. In general, biochar can adsorb pollutants and nutrients by its potential physicochemical properties, including high specific surface area, high porosity, high cation and anion exchange capacity, high surface charge density, low volume mass, and the presence of functional groups. The results showed that among the eight types of biochar tested, RSB with the initial concentration of nitrate solution of 50 mg l⁻¹ and contact time of 60 min, had the highest absorption rate. The optimal conditions for nitrate adsorption are estimated at 90 min of contact time, pH 7, and adsorbent dosage of 1.25 g l⁻¹. The results showed that wastewater treatment by surface adsorption process using biochar produced from vegetable waste is a very useful and effective method. Besides, the results of isotherm adsorption on the nitrate adsorption test data by biochar produced from RSB and Biochar Fe-coated RSB showed that nitrate adsorption on these adsorbents according to its correlation coefficient (R²=0.994) is consistent with the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity RSB is 38.16 mg l⁻¹, which is more adsorbable than other studies. Now, when the above biochar was coated with Fe, the maximum nitrate adsorption capacity increased by 43.66 mg g⁻¹, which is a very high adsorption. It can be concluded that RSB, especially when it has a Fe-coating, is a suitable adsorbent for removing nitrate from water. Therefore, it is suggested to investigate the effect of biochar covered with different cations on the mobility of other pollutants that are in anionic form.

Keywords: Adsorption isotherm, Fe-coated biochar, Kinetic, Nitrate

Article Type: Research Article

Acknowledgement

We would like to express our sincere gratitude to the Sari University of Agricultural Science and Natural Resources for the financial and logistical support that significantly contributed to the research project.

Conflicts of interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.

Data availability statement:

The datasets are available upon a reasonable request to the corresponding author.

Authors' contribution

Leila Zamani: Writing-original draft preparation; **Fardin Sadegh-Zadeh:** Resources, Software, Manuscript editing

Bahi Jalili: Formal analysis and investigation; **Mohamad Ali Bahmanyar:** Visualization, Supervision.

*Corresponding Author, E-mail: l.zamani6566@gmail.com

Citation: Zamani, L., Sadegh-Zadeh, F., Jalili, B., & Bahmanyar, M.A. (2024). Adsorption of nitrate from aqueous solution by biochar and Fe-coated biochar. *Water and Soil Management and Modeling*, 4(1), 70-84.

DOI: 10.22098/mmws.2023.12082.1203

DOR:

Received: 11 January 2023, Received in revised form: 02 February 2023, Accepted: 07 February 2023, Published online: 07 February 2023

Water and Soil Management and Modeling, Year 2024, Vol. 4, No. 1, pp. 70-84

Publisher: University of Mohagheh Ardabili

© Author(s)





جذب نیترات از محلول آبی توسط زغال‌زیستی و زغال‌زیستی پوشش‌دار آهن

لیلا ضامنی^{۱*}، فردین صادق‌زاده^۲، بهی جلیلی^۳، محمدعلی بهمنیار^۴

^۱ کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
^۲ دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
^۳ استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
^۴ استاد، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

چکیده

در حال حاضر بسیاری از کشورها از جمله ایران با مشکل بالا بودن غلظت نیترات در آب آشامیدنی مواجه هستند، که مهم‌ترین علت آن ورود رواناب‌های کشاورزی و فاضلاب‌های شهری و صنعتی به منابع آبی به‌خصوص آب‌های زیرزمینی است. اگر غلظت نیترات در آب آشامیدنی بیش از حد مجاز باشد (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، باعث ایجاد سمیت در آب می‌شود. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف نیترات مطرح شده است، که اکثر آن‌ها، پرهزینه است. بنابراین، هدف از این مطالعه استفاده از زغال‌زیستی به‌عنوان جاذب ارزان قیمت جهت حذف نیترات از منابع آبی است. در این پژوهش از چهار نوع ماده خام کاه و پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده چوب نراد استفاده شد و زغال‌زیستی در دو شرایط دمایی ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید شد. برای تعیین بهترین جاذب با حداکثر مقدار جذب نیترات، ابتدا تمام جاذب‌ها در یک زمان ثابت (۶۰ دقیقه) با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول نیترات تماس داده شد، سپس آزمایش‌های سینتیک جهت تعیین زمان تعادل، pH بهینه و مقدار جاذب انجام گرفت. پس از تعیین جاذب با حداکثر جذب و شرایط بهینه، جاذب مورد نظر با کلرید آهن پوشش داده شد. ایزوترم‌های جذب نیترات توسط بهترین زغال‌زیستی تعیین شد. نتایج نشان داد که از بین زغال‌زیستی موجود، کاه برنج در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بیش‌ترین توانایی جذب نیترات را داشت. حداکثر جذب نیترات با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان تعادل ۹۰ دقیقه، pH بهینه هفت و جرم جاذب ۱/۲۵ گرم بر لیتر، ۲۳۵۸۰ گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد. همچنین، فرآیند جذب نیترات، زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پوشش‌دار آهن با مدل خطی ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت. به‌دست آمد. بر مبنای نتایج حاصل، می‌توان اظهار نمود که پوشش‌دار کردن زغال‌زیستی با آهن به‌دلیل داشتن بار مثبت، مانند پل روی سطح زغال‌زیستی با بار منفی قرار گرفته، در نتیجه جذب نیترات را روی سطح زغال‌زیستی افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم جذب، زغال‌زیستی دارای پوشش آهن، سینتیک، نیترات

نوع مقاله: پژوهشی

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: l.zameni6566@gmail.com

استاد: ضامنی، لیلا، صادق‌زاده، فردین، جلیلی، بهی، و بهمنیار، محمدعلی (۱۴۰۳). جذب نیترات از محلول آبی توسط زغال‌زیستی و زغال‌زیستی

پوشش‌دار آهن. مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک، ۴(۱)، ۷۰-۸۴

DOI: 10.22098/mmws.2023.12082.1203

DOR:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۱، تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۱/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۸، تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۱۱/۱۸

مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک، سال ۱۴۰۳، دوره ۴، شماره ۱، صفحه ۷۰ تا ۸۴

© نویسندگان

ناشر: دانشگاه محقق اردبیلی



۱- مقدمه

موجب افزایش ظرفیت نگهداری آب، ظرفیت تبادل کاتیونی، ظرفیت جذب سطحی و اشباع بازی خاک می‌شود (Lehman and Joseph, 2009; Huang et al., 2020, Yekzaban et al., 2023). زغال‌زیستی با نگهداشت عناصر غذایی مانند نیتروژن و فسفر در خاک و کاهش آبخشوی عناصر غذایی موجود در خاک، آلودگی آب‌های زیرزمینی و خاک را کاهش می‌دهد (Lehmann, 2003). وجود کربن آلی زیاد در زغال‌زیستی موجب بهبود تهویه و خواص فیزیکی‌شیمیایی خاک می‌شود. زغال‌زیستی در خاک موجب افزایش ظرفیت نگهداشت آب می‌شود، که به دلیل افزایش سطح ویژه، حجم خلل فرج و گروه‌های عاملی سطحی است (Ahmad et al., 2014; Kasozi et al., 2010).

مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده که در ادامه به بعضی از آن‌ها اشاره می‌شود. در پژوهشی، Beck et al. (2011) به منظور تغییر در کیفیت و کمیت رواناب بام سبز پس از اضافه کردن زغال‌زیستی انجام دادند. آن‌ها تعدادی از سینی‌های بام سبز دارای زغال‌زیستی و تعدادی فاقد زغال‌زیستی تهیه کردند و سینی‌ها را تحت باران شبیه‌سازی شده قرار دادند، سپس رواناب حاصل از باران را جمع‌آوری و ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که سینی‌های حاوی هفت درصد زغال‌زیستی نگهداشت آب را افزایش و به طور قابل‌توجهی ترشحات ازت کل، فسفر کل، نیترات، فسفات و کربن آلی را کاهش داده‌اند و افزودن زغال‌زیستی به خاک بام سبز بر کیفیت آب رواناب و نگهداشت آن مؤثر است. در پژوهش دیگری، Alagha et al. (2020) جذب فسفات و نیترات را توسط نانوکامپوزیت Mg Al-زغال‌زیستی از فاضلاب بررسی کردند. نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب تک لایه فسفات و نیترات توسط مدل خطی لانگمویر به ترتیب ۱۷۷/۹۷ و ۲۸/۰۶ میلی‌گرم بر گرم است. در مطالعه‌ای، نتایج پژوهش Dempster et al. (2012) بر کاهش آبخشوی نیترات در خاک توسط دو جاذب زغال‌زیستی حاصل از اوکالیپتوس و خاک رس نشان داد که زغال‌زیستی تولید شده از اوکالیپتوس تأثیر قابل‌توجهی در کاهش آبخشوی نیترات نسبت به خاک رس داشت. در مطالعه دیگری، Hafshejani et al. (2016) حذف نیترات از محلول آبی توسط باگاس نیشکر اصلاح شده شیمیایی را بررسی کردند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب نیترات در زمان تعادل ۶۰ دقیقه ۲۸/۱ میلی‌گرم بر گرم است. در ادامه، نتایج پژوهش Chandra et al. (2020) نشان داد که کامپوزیت زغال‌زیستی کاه برنج در مقایسه با زغال‌زیستی کاه برنج بدون اصلاح، ظرفیت جذب بهتری برای یون نیترات، فسفات و آمونیوم دارد. هم‌چنین، Shakoore et al. (2021) بیان کردند که، زغال‌زیستی اصلاح شده در مقایسه با زغال‌زیستی بدون

آلودگی نیترات در آب‌های زیرزمینی و ذخایر آب آشامیدنی در نقاط مختلف جهان به طور نگران کننده‌ای افزایش یافته است (Sharma and Sobti, 2012). غلظت بالای نیترات در آب‌های سطحی و زیرزمینی به دلیل کاربرد بیش از حد کودهای شیمیایی و دفع نامناسب پسماندهای ناشی از فعالیت‌های صنعتی و افزایش شهرنشینی است (Archana et al., 2012; Phan et al., 2020). نیترات به دلیل تحرک زیاد به راحتی از خاک شسته شده و وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود (Kameyama et al., 2012). غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی می‌تواند موجب بیماری متهموگلوبینمیا در نوزادان و سرطان دستگاه گوارش در بزرگسالان شود (Benham et al., 2011; Huang et al., 2013). سازمان بهداشت جهانی^۱ (WHO, 2004) و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۲ حد بحرانی غلظت نیترات در آب آشامیدنی را به ترتیب ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر (برحسب نیتروژن) و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بر حسب مقدار نیترات اعلام نمود (Fang et al., 2016). مطالعات کیفیت آب در بعضی از شهرهای کشورمان از جمله تهران، اراک و مشهد نشان داده است که غلظت نیترات در آب بعضی از چاه‌ها بیش از حد استاندارد بوده است. به طوری که این چاه‌ها از مدار بهره‌برداری برای مصارف شرب خارج گشته و به شهرداری‌ها برای مصارف کشاورزی واگذار شده است (Mohammadi et al., 2011).

از دیرباز روش‌های متعددی برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گرفته است، که می‌توان به روش نیترات زدایی شیمیایی، حذف بیولوژیکی نیترات (Song et al., 2015)، رزین‌های تبادل یونی (Jensen et al., 2012)، اسمز معکوس و الکترو دیالیز اشاره کرد (Wang et al., 2007). روش‌های عنوان شده علاوه بر دارا بودن پیامدهای جانبی بر آب، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. در سال‌های اخیر توسعه فن‌آوری‌های مؤثر برای نگهداشت نیترات در خاک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از میان روش‌های مؤثر در کاهش آبخشوی نیترات، افزودن زغال‌زیستی به خاک است. زغال‌زیستی ماده غنی از کربن و متخلخل است، که از حرارت دادن زیست توده‌هایی (Mohan et al., 2014) مانند پسماندهای آلی، کود دامی، بقایای گیاهی، لجن فاضلاب، چوب و غیره در شرایط محدود یا فاقد اکسیژن تولید می‌شود (Yao et al., 2012; Lee et al., 2019; Nobaharan et al., 2021). زغال‌زیستی به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، تخلخل فراوان و گروه‌های عاملی متنوع پس از افزودن به خاک

¹ The world health organization

² The united states environmental protection agency

دمایی ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت شرایط عدم وجود اکسیژن یا اکسیژن محدود به زغال‌زیستی تبدیل شدند.

۲-۲- اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های شیمیایی

درصد عملکرد و خاکستر زغال‌زیستی تولید شده به ترتیب از رابطه‌های (۱) و (۲) برآورد شدند (Song and Guo, 2012).

$$(1) \quad 100 \times \frac{\text{وزن زغال‌زیستی تولید شده (g)}}{\text{وزن اولیه آون خشک شده (g)}} = \text{درصد عملکرد زغال‌زیستی}$$

$$(2) \quad 100 \times \frac{\text{وزن خاکستر تولید شده (g)}}{\text{وزن زغال‌زیستی اولیه (g)}} = \text{درصد خاکستر زغال‌زیستی}$$

برای تعیین pH و EC ابتدا سوسپانسیون در آب مقطر با نسبت ۱:۱۰ (w/v) از هر زغال‌زیستی تهیه و پس از یک ساعت تکان دادن با دستگاه pH و EC برحسب متر مدل JENWAY 3520 قرائت شدند (Sun et al., 2013). مقدار نیتروژن زغال‌زیستی به‌روش کج‌لدال، و درصد ماده آلی زغال‌زیستی با استفاده از اختلاف وزن زغال‌زیستی و خاکستر باقی‌مانده حاصل از سوزاندن با آب اکسیژنه ۳۵ درصد، که روی هیتر با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد، به‌دست آمدند. میزان خاکستر کل زغال‌زیستی از طریق قرار دادن زغال‌زیستی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۱۲ ساعت به‌دست آمد (Fallah Tolekolai et al., 2015). ظرفیت تبادل کاتیونی زغال‌زیستی از طریق جانشینی تمامی کاتیون‌های قابل تبادل با استات سدیم در pH برابر ۸/۲ و جایگزینی با استات آمونیوم تعیین شد (Song and Guo., 2012).

۲-۳- آماده‌سازی محلول نیترات

جهت ساخت محلول از ترکیب نیترات پتاسیم مرک آلمان با خلوص ۹۹ درصد استفاده شد. محلول مادر نیترات با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و سپس غلظت‌های مختلف (پنج، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از آن ساخته شد.

۲-۴- تعیین زغال‌زیستی مناسب برای جذب نیترات از

محلول آبی

به‌منظور انتخاب بهترین جاذب با بیش‌ترین میزان جذب نیترات از محلول آبی، آزمایشی با استفاده از چهار نوع ماده خام شامل: خرده چوب نراد، باگاس نیشکر، کاه و پوست‌زنج‌برنج تولید شده در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بدین‌صورت که ۰/۵ گرم از هر زغال‌زیستی به لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد، سپس ۴۰ میلی‌لیتر محلول نیترات با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به لوله‌ها افزوده و در مدت زمان ۶۰ دقیقه تکان داده شدند. تمامی نمونه‌ها در مدت زمان ۱۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس با استفاده از فیلتر سرنگی با اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر (Econofilter 0.22 μm) (PTFE) صاف شدند (Nabizadeh et al. 2018). در نهایت

اصلاح دارای سطح ویژه بیش‌تر و گروه‌های عاملی فراوان است. در نتیجه، پتانسیل جذب مواد مغذی را در فاضلاب افزایش می‌دهد. هدف از اصلاح زغال‌زیستی بهبود جذب نیترات برای کاهش دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های نیترات و سطح زغال‌زیستی دارای بار منفی است (Zhang et al., 2020). در سایر پژوهش‌ها، Samsuri et al. (2013) مشاهده کردند که پوشش دادن زغال‌زیستی به‌دست آمده از پوسته میوه نخل روغنی و پوسته برنج با آهن سه ظرفیتی در جذب عناصر سنگین موجود در محلول آبی مؤثر بود. همچنین، Yin et al. (2018a,b) بیان کردند که ظرفیت جذب نیترات توسط زغال‌زیستی اصلاح شده با AlCl_3 نسبت به زغال‌زیستی بدون اصلاح، پنج برابر بیش‌تر بود. دلیل افزایش قابل‌توجه جذب نیترات روی سطح زغال‌زیستی، افزایش سطح ویژه و تغییر در بار مثبت سطح زغال‌زیستی پوشش‌دار Al بود. در نهایت، نتایج بررسی‌های Marcinczyk et al. (2022) نشان داد که، کاربرد زغال‌زیستی اصلاح شده با فلز (Fe و Mg) ظرفیت جذب PO_4^{3-} و NO_3^- را افزایش می‌دهد و جذب روی زغال‌زیستی اصلاح شده می‌تواند از نوع بار سطحی و تبادل لیگاندی باشد.

ضایعات آلی از جمله کاه برنج، پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده چوب که در شمال ایران بسیار فراوان است، به‌عنوان محصولی فرعی و کم ارزش تلقی می‌شوند. بنابراین، می‌توان آن را طی فرآیند تجزیه حرارتی به زغال‌زیستی تبدیل و به‌عنوان اصلاح‌کننده آب و خاک استفاده کرد. مواد خام زغال‌زیستی به‌تنهایی قابلیت جذب نیترات بالایی ندارند. بنابراین بهبود زغال‌زیستی با آهن ممکن است جذب نیترات را افزایش دهد. در مورد جذب نیترات از آب توسط زغال‌زیستی پوشش‌دار با آهن سه ظرفیتی مطالعه وسیعی صورت نگرفته است. بنابراین، هدف از پژوهش حاضر بررسی اثر زغال‌زیستی و زغال‌زیستی پوشش‌دار شده با آهن سه ظرفیتی بر میزان جذب نیترات از محلول آبی است.

۲- مواد و روش

۲-۱- تهیه زغال‌زیستی

نمونه مواد خام اولیه مورد استفاده (خرده چوب نراد، باگاس نیشکر، پوسته و کاه برنج) در این آزمایش از مزارع شهرستان ساری جمع آوری و پس از آسیاب شدن از الک دو میلی‌متری (۱۰ مش) عبور داده و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شدند. هر کدام از نمونه‌ها به‌طور جداگانه در ظروف آلومینیومی درب‌دار که دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد را تحمل می‌کنند، ریخته و سپس به‌مدت سه ساعت در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره الکتریکی (Naber therm) با شیب

۲-۷- ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌سنجی جاذب‌ها (زغال زیستی و زغال زیستی پوشش‌دار آهن)

ریخت‌سنجی سطحی و توزیع ذره‌ها توسط دستگاه FE-SEM مدل KYKYE3200 با استفاده از ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۶ KV مورد بررسی قرار گرفته است. گروه‌های عاملی جاذب توسط روش طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) مشخص شدند.

۲-۸- آزمایش ایزوترم‌های جذب نیترات

جهت کمی نمودن مقادیر جذب و توانایی جذب جاذب، مقدار ۰/۰۵ گرم از زغال زیستی کاه برنج و زغال زیستی پوشش‌دار شده با آهن توزین شد و به درون لوله‌های سانتریفیوژ ریخته و مقدار ۴۰ میلی‌لیتر محلول نیترات با غلظت‌های ۲۰۰ و ۱۵۰ و ۱۰۰، ۵۰، ۲۵، پنج میلی‌گرم بر لیتر را در pH هفت به آن افزوده و برای مدت زمان ۹۰ دقیقه تکان داده شد. در نهایت غلظت نیترات باقی‌مانده اندازه‌گیری شد. همچنین، لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شدند. داده‌های به‌دست آمده سپس در مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فرن‌دلیچ قرار داده شدند. مدل ایزوترمی خطی لانگمویر و فرن‌دلیچ به ترتیب در رابطه‌های (۵) و (۶) بیان شده‌اند (Ozturk and Bektas, 2004).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}b} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (5)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} (\log c_e) \quad (6)$$

در رابطه‌های بالا، q_e مقدار جذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی نیترات در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، q_{\max} بیش‌ترین گنجایش جذب (میلی‌گرم بر گرم)، b ثابت لانگمویر، n و K_f (لیتر بر گرم) ثابت‌های فرن‌دلیچ است.

۲-۹- محاسبات آماری

برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، هر آزمایش با سه بار تکرار انجام گرفت و برای تحلیل آماری داده‌های به‌دست آمده، از نرم‌افزار Statistix 8 (USDA and NRCS, 2007) و مقایسه میانگین با روش حداقل اختلاف معنادار در سطح احتمال پنج درصد (LSD) صورت پذیرفت. رسم نمودارها توسط نرم‌افزار Excel انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- برخی از ویژگی‌های شیمیایی زغال زیستی

غلظت نیترات باقی‌مانده در محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتری مدل اپل (PD-303) با طول موج ۴۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (Keeney and Nelson, 1982). ادامه آزمایش با زغال‌زیستی انجام شد که جذب بالاتری داشت.

۲-۵- تعیین شرایط بهینه (زمان تعادل، pH و مقدار جاذب)

برای تعیین شرایط بهینه، زمان تعادل (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۳۰۰ دقیقه) و pH بهینه (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹) و مقدار جاذب (۰/۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸، ۰/۹، و یک گرم) ابتدا ۴۰ میلی‌لیتر محلول نیترات با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به درون لوله سانتریفیوژ با حجم ۵۰ میلی‌لیتر انتقال داده شد. سپس مقدار مشخصی زغال‌زیستی که جذب بالاتری داشته (زغال‌زیستی کاه برنج) به لوله‌ها اضافه شد. جهت تنظیم pH محلول، از سود (NaOH) ۰/۱ نرمال و اسیدکلریدریک (HCL) ۰/۱ نرمال استفاده شد. سپس نمونه‌ها پس از گذشت زمان‌های آزمایش سانتریفیوژ شده و غلظت نهایی نیترات اندازه‌گیری شد. درصد حذف و مقدار نیترات جذب شده در زمان‌های مختلف به ترتیب از رابطه‌های (۳) و (۴) محاسبه شد (Keeney and Nelson, 1982).

$$\%R = \frac{100(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (4)$$

در رابطه‌های (۳) و (۴)، $\%R$ حذف، q_e مقدار نیترات جذب شده بر جرم جاذب (گرم بر کیلوگرم)، C_0 غلظت اولیه نیترات (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی نیترات (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول نیترات (لیتر) و m جرم جاذب (کیلوگرم) است.

۲-۶- آماده‌سازی زغال‌زیستی پوشش‌دار آهن

نمونه زغال‌زیستی که جذب بهتری داشتند (از بخش انتخاب بهترین جاذب برای جذب نیترات از محلول آبی) با استفاده از آهن (III) پوشش‌دار شدند. پنج گرم از هر نمونه زغال‌زیستی در یک لیتر محلول حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از آهن (III) که از نمک کلرید آهن تهیه شده بود غوطه‌ور شد. pH محلول با استفاده از اسیدکلریدریک (HCL) ۰/۱ نرمال یا سود (NaOH) ۰/۱ نرمال در شش تنظیم شد. مخلوط زغال‌زیستی و محلول آهن (III) به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر قرار داده شدند، سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف و زغال‌زیستی برجا مانده با آب مقطر چندین بار شست و شو شدند تا آهن آزاد حذف شود. در نهایت به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند (Samsuri et al., 2013).

جدول ۱ برخی از ویژگی‌های شیمیایی زغال‌زیستی مورد بررسی را نشان می‌دهد. با افزایش دمای پیرولیز از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برخی خصوصیات نظیر pH (Ahmad et al., 2014)، هدایت الکتریکی افزایش یافت (Chen et al., 2011) و برخی نظیر مقدار خاکستر، عملکرد، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد نیتروژن کاهش یافته است. افزایش pH به احتمال زیاد ناشی از تجمع نمک‌های قلیایی در بخش خاکستر در طی فرآیند تولید است (Ahmad et al., 2014; Tan et al., 2015). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای ساخت زغال‌زیستی، هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. مقادیر هدایت الکتریکی بالا نشان‌دهنده وجود مقادیر بالای نمک‌های محلول در آب است که در خلل و فرج زغال‌زیستی تولید شده در دمای بالاتر تجمع یافته است (Joseph et al., 2010). نتایج داده‌ها نشان داد که بین میزان pH عناصر غذایی موجود در زغال‌زیستی تولید شده در دمای بالا رابطه مستقیم وجود دارد که با نتایج بررسی‌های Ahmad et al. (2014) و Singh et al. (2010) مطابقت دارد. به‌طور کلی عملکرد بیش‌تر زغال‌زیستی در دمای پایین ناشی از کم‌تر تلف شدن مؤلفه‌های فرار آن است (Shafie et al., 2012). چون مواد اولیه در درجه اول ترکیبی از همی‌سلولز، سلولز و لیگنین است، که به تدریج با افزایش دمای پیرولیز این ترکیبات تجزیه شده و از عملکرد زغال‌زیستی کاسته می‌شود

(Tan et al., 2015). میزان خاکستر زغال‌زیستی، به زیست‌توده اولیه بستگی دارد. سایر مطالعات نیز نشان داده است که با افزایش دمای تولید، میزان خاکستر تولید شده از زغال‌زیستی افزایش و میزان مواد فرار کاهش می‌یابد (Singh et al., 2010). دلیل پایین بودن مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی در زغال‌زیستی تولیدی در دمای بالا را آروماتیک شدن و آزاد شدن گروه‌های عاملی بیان کردند. در واقع بیش‌تر بودن ظرفیت تبادل کاتیونی در زغال‌زیستی تولید شده در دمای پایین نشان‌دهنده بیش‌تر بودن گروه‌های عاملی (هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل) است که می‌توانند در بیش‌تر شدن ظرفیت تبادل کاتیونی زغال‌زیستی نقش داشته باشند (Tan et al., 2015). کاهش مقدار نیتروژن زغال‌زیستی تولید شده در دمای بالا به دلیل از بین رفتن نیتروژن طی فرآیند پیرولیز است. البته نیتروژن توزیع شده در زغال‌زیستی با توجه به نوع گونه‌های گیاهی مختلف، متفاوت است. اما تا حد زیادی تحت تأثیر شرایط تولید آن‌ها است که با نتایج Harvey et al. (2011) و Kim et al. (2013) مطابقت دارد. ویژگی‌های زغال‌زیستی به‌طور گسترده تحت تأثیر دمای پیرولیز، مدت زمان حرارت دیدن و نوع ماده اولیه قرار دارد که به شدت بر ویژگی‌های جذب زغال‌زیستی در مقابل آلاینده‌های مختلف تأثیر می‌گذارد.

جدول ۱- برخی خصوصیات شیمیایی زغال‌های زیستی مورد مطالعه

Table 1- Some chemical characteristics of the studied biochars

ویژگی	واحد	کاه برنج 300°C	کاه برنج 600°C	پوسته برنج 300°C	پوسته برنج 600°C	باگاس نیشکر 300°C	باگاس نیشکر 600°C	خرده چوب نراد 300°C	خرده چوب نراد 600°C
عملکرد	درصد	53.31	27.67	58.50	41.82	49.31	24.36	79.48	30.94
خاکستر	درصد	0.23	0.35	0.30	0.45	0.03	0.08	0.01	0.02
pH (1:10)	-	7.3	10.4	6.7	9.6	6.1	10	6.9	8.5
هدایت الکتریکی	دسی‌زیمنس بر متر	3.6	9.3	0.2	0.7	0.6	2.8	0.3	1.1
ظرفیت تبادل کاتیونی	سانتی‌مول بار بر کیلوگرم	63.94	55.93	38.38	24.88	86	39.82	39.62	18.98
نیتروژن	درصد	0.89	0.61	0.50	0.39	0.72	0.71	0.13	0.12
ماده آلی	درصد	96.60	54.30	38.23	44.60	93.4	87.16	93.3	78.33

۳-۲- زغال‌زیستی مناسب برای جذب نیترات

همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، در بین هشت زغال‌زیستی تولیدی، بیش‌ترین مقدار جذب نیترات در زغال‌زیستی کاه برنج تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۳۹۵ گرم بر کیلوگرم) و کم‌ترین مقدار جذب نیترات در زغال‌زیستی خرده چوب نراد تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۶۸ گرم بر کیلوگرم) است. در پژوهشی، Asada et al. (2002) اشاره کردند که در زغال‌های زیستی تولید شده در دمای زیر ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد رادیکال‌های آزاد تشکیل می‌شود. این رادیکال‌ها می‌توانند با ترکیب‌های آروماتیک و

آلیفاتیک بویژه آن‌هایی که حاوی گوگرد و نیتروژن هستند ارتباط برقرار کند. فلزات و نافلزات می‌توانند از طریق پیوندهای یونی و کووالانسی با ترکیبات آروماتیک پیوند ایجاد کنند. اتم‌ها و یون‌های متحرک مانند، پتاسیم، نیترات و فسفات می‌توانند در ساختار آروماتیک زغال‌زیستی درج شوند. به‌طور کلی زغال‌زیستی توسط خصوصیات فیزیکوشیمیایی بالقوه، از جمله سطح ویژه بالا، تخلخل فراوان، ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی بالا، چگالی بار سطحی زیاد، جرم حجمی کم و وجود گروه‌های عاملی قادر است آلاینده‌ها و عناصر غذایی را جذب کند (Kumar et al., 2013; Wang et al., 2015a). در مطالعه‌ای، Yao et al. (2012) از

اولیه و شرایط تولید بستگی دارد. ظرفیت تبادل کاتیونی یکی از خصوصیات اندازه‌گیری شده و تأثیرگذار بر میزان جذب است، که نتایج تحقیق حاضر با آن قابل توجیه است.

زغال‌های زیستی باگاس نیشکر، بامبو، پوست بادام زمینی و فلفل برای جذب نیترات استفاده کردند. به‌طور کلی می‌توان بیان کرد که کاربرد زغال زیستی در فرآیند جذب به نوع زغال زیستی، مواد

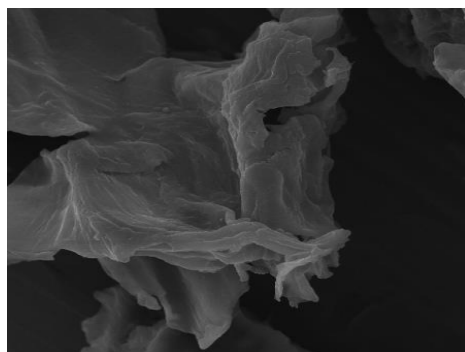
جدول ۲- مقدار جذب نیترات (با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) توسط زغال‌های زیستی مورد مطالعه
Table 2- Adsorption rate of nitrate (with an initial concentration of 50 mg L⁻¹) by the studied biochars

مقدار جذب نیترات در زمان ۶۰ دقیقه (گرم بر کیلوگرم)	تیمار
1395	زغال زیستی کاه برنج 300°C
680	زغال زیستی کاه برنج 600°C
589	زغال زیستی پوسته برنج 300°C
544	زغال زیستی پوسته برنج 600°C
559	زغال زیستی باگاس نیشکر 300°C
544	زغال زیستی باگاس نیشکر 600°C
188	زغال زیستی خرده چوب نراد 300°C
168	زغال زیستی خرده چوب نراد 600°C

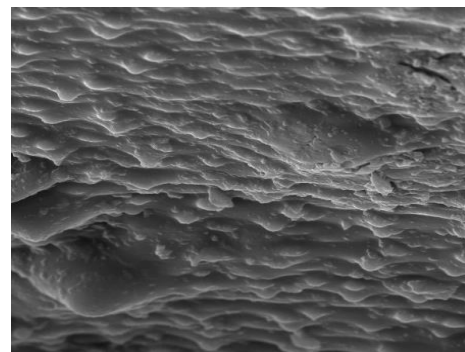
۱۳۵۰ بر سانتی‌متر است. نقطه اوج ۲۸۵۷ تا ۳۰۶۸ بر سانتی‌متر به C-H آلیفاتیک، ۷۸۸ تا ۷۹۷ بر سانتی‌متر به C-H آروماتیک و ۱۳۷۸ تا ۱۴۶۰ بر سانتی‌متر مربوطه به C-H آلیفاتیک تغییر شکل یافته است. با توجه به طیف‌های مورد نظر برای هر دو جاذب یک نقطه اوج قوی در ۱۰۳۰ تا ۱۰۶۰ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند C-N و پیوند C-O در ساختار C-O-C است. همان‌طور که در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود، این نقطه اوج پس از پوشش با آهن تا حدودی تضعیف شده است. همچنین، برای هر دو جاذب در بازه ۱۲۰۰ تا ۱۶۵۰ بر سانتی‌متر، فرکانس‌های ارتعاشی تقویت شده و تغییرات در این محدوده به تغییر در ساختارهای لیگینینی مربوط است (Alagha et al., 2020).

۳-۳- ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌سنجی جاذب‌ها

تصاویر SEM نمونه زغال زیستی کاه برنج قبل و بعد از اصلاح (پوشش‌دار آهن) به ترتیب در شکل ۱ (الف و ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱-ب) ملاحظه می‌شود، منافذ و خلل و فرج در جاذب اصلاح شده بیش‌تر شده است، که نشان‌دهنده تأثیر فرآیند اصلاح بر ساختار ریخت‌سنجی سطح جاذب و در پی آن افزایش میزان جذب نیترات توسط جاذب است. نتایج حاصل با یافته‌های پژوهش Samsuri et al. (2013) مطابقت دارد. نتایج دستگاه FTIR نشان داد که گروه‌های عاملی روی سطح جاذب می‌توانند در فرآیند جذب نقش مهمی را بازی کنند. با توجه به شکل ۲ (الف و ب) روی جاذب‌های مورد استفاده گروه‌های عاملی C-O، C-N و C-H مشاهده می‌شود، که عدد موج آن از ۱۰۰۰ تا



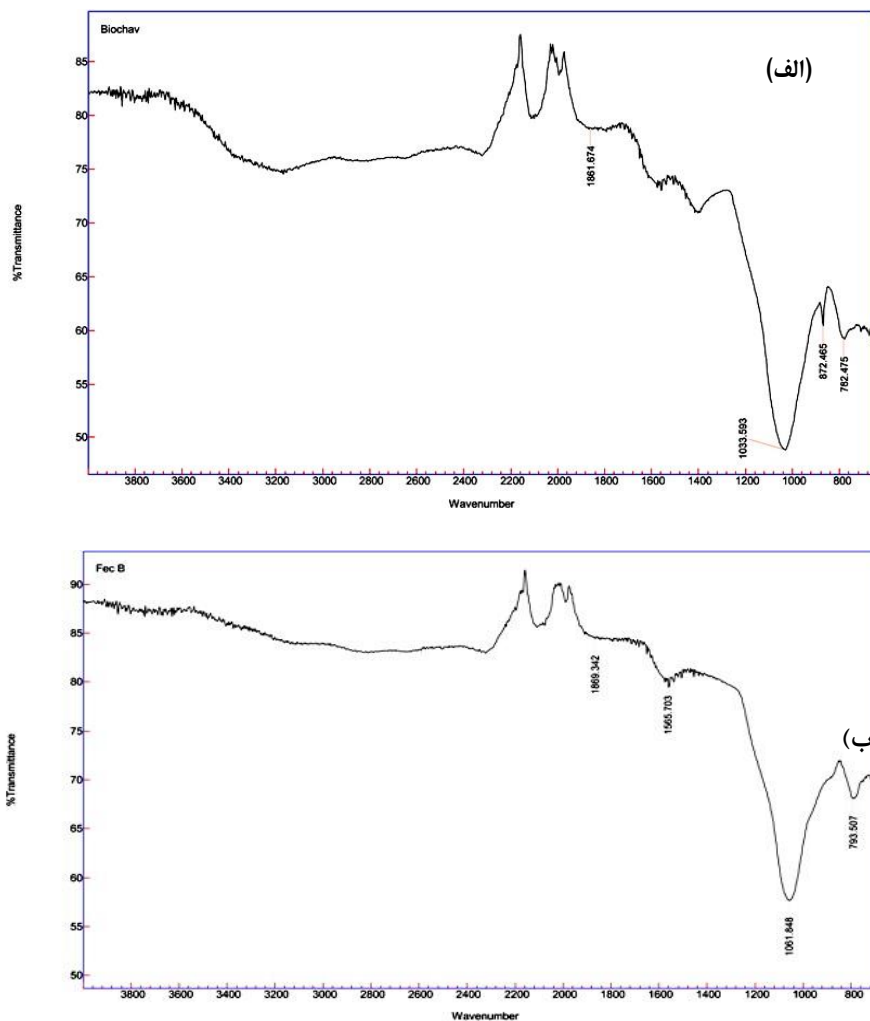
(ب)



(الف)

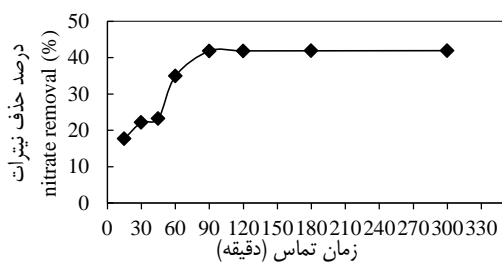
شکل ۱- تصاویر FE-SEM زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف) و زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پوشش‌دار آهن (ب)

Figure 1- FE-SEM images of rice straw biochar 300°C (a) Fe-coated rice straw biochar 300°C (b)



شکل ۲- طیف FT-IR زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف) و زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پوشش‌دار آهن (ب)
Figure 2- The FT-IR spectra images of rice straw biochar 300°C (a) Fe-coated rice straw biochar 300°C

توسط تبادل آنیونی (احتمالاً تبادل لیگاندی) و جذب الکترواستاتیک است. دلیل دیگر جذب نیترات توسط جاذب وجود گروه‌های عاملی دارای بار مثبت روی سطح جاذب است.



شکل ۳- تأثیر زمان تماس بر درصد حذف نیترات توسط زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد
Figure 3- Effect of contact time on percentage of nitrate removal by rice straw biochar 300°C

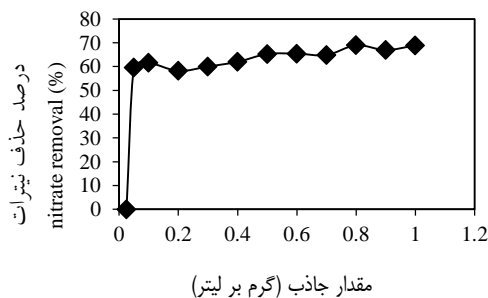
۵-۳- تأثیر pH بر میزان جذب نیترات

۳-۴- تأثیر زمان تماس بر جذب نیترات

زمان تماس یک متغیر مهم در فرآیند جذب است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه میزان جذب نیترات توسط زغال‌زیستی کاه برنج به سرعت افزایش یافته، اما پس از گذشت ۹۰ دقیقه جاذب به حالت اشباع رسیده و میزان جذب تقریباً ثابت شده است (شکل ۳). بنابراین زمان تماس ۹۰ دقیقه برای زغال‌زیستی کاه برنج به عنوان زمان تعادل مشخص شده است. با توجه به شکل ۳، کمترین درصد حذف در زمان ۱۵ دقیقه (۱۷/۶۶) و بیشترین آن در زمان ۳۰۰ دقیقه (۴۱/۹۱) بود. البته روند حذف از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه به طور سریع بوده اما از ۹۰ تا ۳۰۰ دقیقه اختلاف معناداری در درصد حذف نیترات مشاهده نشد است. دلیل این امر به زیاد بودن جایگاه فعال جذب در سطح زغال‌زیستی در ابتدای فرآیند بوده و به تدریج و با گذشت زمان پس از پر شدن مکان‌های جذب میزان جذب ثابت می‌شود که با نتایج پژوهش‌های Khani and Mirzaei (2008) روی جذب نیترات توسط کربن اکتیو مطابقت دارد. همچنین، Katal et al. (2012) بیان کردند که سازوکار جذب نیترات روی سطح جاذب

۳-۶- تأثیر مقدار جاذب بر جذب نیترات

مقدار جاذب یک پارامتر بسیار مؤثر بر ظرفیت جذب و غلظت آلاینده‌ها است. با افزایش مقدار جاذب (زغال‌زیستی) از ۰/۶۲۵ به ۱/۲۵ گرم بر لیتر، میزان جذب از ۱۸۸۹۰ به ۲۳۵۸۰ میلی‌گرم بر گرم افزایش و از ۱/۲۵ به ۲۵ گرم بر لیتر میزان جذب از ۲۳۵۸۰ به ۱۳۷۰ گرم بر کیلوگرم کاهش می‌یابد (شکل ۳). کاهش میزان جذب در مقدار بالاتر به دلیل روی هم افتادن مکان‌های فعال سطح جاذب است (Yadava et al., 2013). هم‌چنین، زیاد بودن مقدار جاذب در مقدار محلول با حجم کم مانع از اشباع شدن جاذب شده در نتیجه جذب کاهش می‌یابد (Xu et al., 2012). با توجه به شکل ۵ با افزایش مقدار جاذب از ۰/۶۲۵ تا ۲۵ گرم بر لیتر راندمان حذف نیترات به ترتیب ۶۲/۲۳ درصد تا ۶۸/۸۸ درصد است. بیش‌ترین اثر مقدار جاذب در مقدار ۰/۶۲۵ تا ۱/۲۵ گرم بر لیتر است که میزان حذف از ۲۵/۶۲ درصد تا ۵۹/۳۶ درصد افزایش یافت. اما از ۱/۲۵ تا ۲۵ گرم بر لیتر روند درصد حذف تغییرات چندانی نداشته است. این افزایش میزان حذف به افزایش مکان‌های فعال تر و سطح ویژه بالاتر در مقدار جاذب بیش‌تر نسبت داده شده است که با نتایج مطالعات (Hu et al., 2015) مطابقت دارد. نتایج مطالعه Mohan et al. (2011) در بررسی جذب فلورید روی زغال‌زیستی نشان داد با افزایش مقدار جاذب از پنج به ۱۰ گرم درصد حذف از ۵۰ به ۷۰ درصد افزایش می‌یابد اما افزودن ۱۵ گرم جاذب اثر معناداری بر راندمان حذف نداشته است.

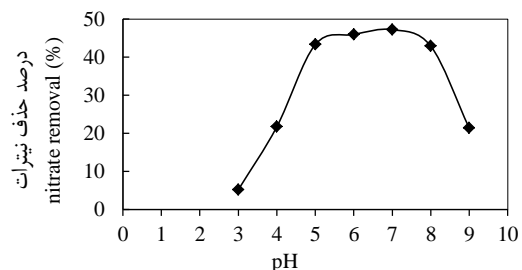


شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب روی درصد حذف نیترات توسط زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد
Figure 5- Effect of adsorbent level on the percentage of nitrate removal by rice straw biochar 300°C

۳-۷- ایزوترم جذب نیترات موجود در محلول آبی توسط زغال‌زیستی

نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب بر داده‌های آزمایش جذب نیترات توسط زغال‌زیستی کاه برنج و زغال‌زیستی کاه برنج پوشش‌دار آهن نشان داد که جذب نیترات بر روی این جاذب‌ها، با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت داشتند (شکل ۶-الف و ب).

یکی از پارامترهای کنترل‌کننده در تمام مراحل جذب، pH است، که از طریق تأثیر بر ساختار نیترات و بار سطحی جاذب بر فرآیند جذب اثر می‌گذارد. با افزایش pH از سه تا هفت میزان جذب افزایش و از هفت تا نه میزان جذب کاهش یافته است. بیش‌ترین میزان جذب در pH برابر هفت (۱۸۸ گرم بر کیلوگرم) بود. بنابراین، pH برابر هفت به‌عنوان pH بهینه جذب برای ماده جاذب (زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) است. افزایش میزان جذب به دلیل افزایش نیروی جذب الکترواستاتیک بین جاذب و یون‌های جذب شونده است. کاهش ظرفیت جذب در pH‌های پایین به دلیل تفکیک گروه‌های عاملی در جاذب و رقابت با یون کلرید اضافه در اسیدکلریدریک به‌منظور کاهش مقدار pH است (Bhatnagar et al., 2010; Fidel et al., 2018). در حالی که در PH بالا به دلیل برهم کنش الکترواستاتیک، جذب کم‌تر یا دفع بیش‌تر حاصل از افزایش مکان‌هایی با بار منفی در سطح جاذب است. بنابراین، با توجه به حضور یون OH در pH بالا این یون با نیترات برای جذب بر روی مکان‌های جذب رقابت می‌کند (Katal et al., 2012). مطالعه Afkhami et al. (2007) نشان داد که ظرفیت جذب نیترات توسط جاذب کربنی در pH برابر هفت بیش‌ترین میزان بوده است. با توجه به شکل ۴، با افزایش pH محلول از سه تا هفت درصد حذف نیترات از ۵/۲۲ درصد تا ۴۷/۲۳ درصد افزایش یافته است. اما با افزایش pH محلول از هفت تا نه میزان حذف نیترات از ۴۷/۲۳ درصد به ۲۱/۳۹ درصد کاهش یافته است (Afkhami et al., 2007). نتایج مطالعات Xu et al. (2012) روی جذب نیترات توسط کاه گندم در مقادیر pH دو تا ۱۲ نشان داد که ظرفیت جذب نیترات توسط جاذب کربنی در pH هفت بیش‌ترین میزان جذب بوده است. در پژوهشی، Kilpimaa et al. (2015) بیان کردند که سطح جاذب در شرایط قلیایی دارای بار منفی شده در نتیجه بین نیترات و بار سطحی جاذب در شرایط قلیا دافعه ایجاد و مانع از جذب نیترات می‌شود.



شکل ۴- تأثیر pH بر درصد حذف نیترات توسط زغال‌زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد
Figure 4- Effect of pH on the percentage of nitrate removal by rice straw biochar 300°C

۳-۸- مقایسه حداکثر جذب نیترات توسط جاذب‌ها

نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمارها (زغال‌زیستی، زغال‌زیستی پوشش‌دار آهن) بر حداکثر میزان جذب نیترات در جدول ۳ آمده است. نتایج نشان داده که اثر تیمارها بر حداکثر میزان جذب در سطح یک درصد ($p < 0.01$) معنادار است. براساس شکل ۷، زغال‌زیستی کاه برنج پوشش‌دار آهن ($43/66$ میلی‌گرم بر گرم) دارای حداکثر ظرفیت جذب بالاتری نسبت به زغال‌زیستی کاه برنج ($38/16$ میلی‌گرم بر گرم) است. دلیل بیش‌تر بودن حداکثر ظرفیت جذب در زغال‌زیستی پوشش‌دار این است که چون بیش‌تر سطح زغال‌زیستی دارای بار منفی بوده است، آهن سه ظرفیتی به‌علت دارا بودن بار مثبت روی سطح زغال‌زیستی جذب شده و مانند یک پل، آنیون نیترات را به سطح زغال‌زیستی متصل کرده و میزان جذب را افزایش می‌دهد. نتایج پژوهش Samsuri et al. (2013) نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب As (III) و As (V) در زغال‌زیستی پوست میوه نخل روغنی بدون پوشش آهن نسبت به حالتی که با پوشش‌دار به‌ترتیب از $4/31$ به $18/9$ و از $5/5$ به $15/2$ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. همچنین، حداکثر ظرفیت جذب As (III) و As (V) در زغال‌زیستی پوسته برنج بدون پوشش آهن نسبت به حالتی که با پوشش‌دار با و بدون پوشش به‌ترتیب از $19/3$ به $30/7$ و از $7/1$ به $16/9$ میلی‌گرم بر گرم در زغال‌زیستی پوسته برنج افزایش یافته است.

جدول ۳- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر جاذب‌ها بر

حداکثر جذب نیترات

Table 3- Analysis of variance (mean square) effect of adsorbents on the maximum absorption (Cmax) of nitrate

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	2	8514.67	4257.3**
خطا			6
ضریب تغییرات			1.70

** نشانه وجود اختلاف معنادار در سطح یک درصد است.



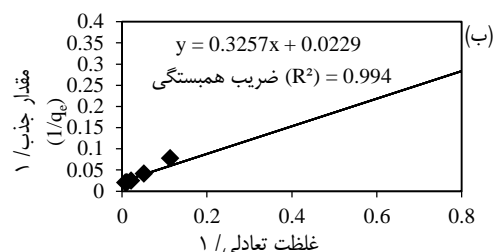
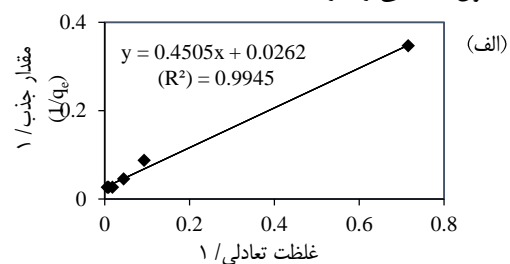
شکل ۷- مقایسه میانگین اثر جاذب‌ها بر حداکثر جذب

(Cmax) نیترات

Figure 7- Comparison of the average effect of adsorbents on the maximum absorption (Cmax) of nitrate

۴- نتیجه گیری

مقدار ضریب رگرسیون برای زغال‌زیستی و زغال‌زیستی پوشش‌دار هر دو $R^2 = 0.994$ به‌دست آمده است. با توجه به این مدل حداکثر ظرفیت جذب برای زغال‌زیستی و زغال‌زیستی پوشش‌دار به‌ترتیب $38/16$ و $43/66$ میلی‌گرم بر گرم است. و مقدار ضریب جذب (b) برای جاذب‌ها به‌ترتیب 0.058 و 0.070 به‌دست آمده است. بنابراین، با توجه به این که ایزوترم لانگمویر نسبت به فرندلیچ برازش بهتری داشته است می‌توان چنین نتیجه گرفت که زغال‌زیستی کاه برنج و زغال‌زیستی کاه برنج پوشش‌دار آهن احتمالاً دارای سطوح جذب یکنواختی بوده و فرآیند جذب در مکان‌های همگن بر سطوح جاذب اتفاق افتاده است. همچنین، واکنش بین مواد جذب شونده، بسیار ناچیز است و بعد از جذب تک لایه‌ای بر سطح جاذب، یون‌های نیترات مکان‌ها را پر کرده‌اند و دیگر جذب بیش‌تری روی سطح جاذب اتفاق نمی‌افتد. در مطالعه‌ای، Wang et al. (2015b) گزارش کردند که جذب نیترات روی زغال‌های زیستی تولید شده از خاک اره چوب بلوط آمیخته شده با لاتانتیم و بدون لاتانتیم با ایزوترم لانگمویر مطابقت داشته و ظرفیت جذب آن‌ها به‌ترتیب $11/2$ و $8/94$ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. مطالعات Ogata et al. (2015) روی جذب نیترات توسط سویا که تحت دمای 600 درجه اصلاح شده است نشان داد که داده‌های جذب مدل ایزوترم لانگمویر مناسب بوده و ضریب همبستگی و حداکثر ظرفیت جذب به‌ترتیب 0.993 و $8/6$ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. بنابراین، می‌توان به این نتیجه رسید که زغال‌زیستی کاه برنج در دمای 300 نیز قابلیت لازم برای جذب نیترات از محلول‌های آبی را دارد.



شکل ۶- مدل ایزوترم خطی لانگمویر جذب نیترات توسط

زغال‌زیستی کاه برنج 300 درجه سانتی‌گراد (الف) و زغال‌زیستی کاه برنج 300 درجه سانتی‌گراد پوشش‌دار آهن (ب)

Figure 6- Langmuir isotherm model of nitrate adsorption by rice straw biochar 300°C (a) and Fe-coated rice straw biochar 300°C (b)

سپاسگزاری

بدین وسیله از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری به سبب حمایت‌های مالی و معنوی که کمک قابل توجهی به پروژه تحقیقاتی نمود، صمیمانه تشکر می‌شود.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافعی در رابطه با انجام و یا انتشار این مقاله ندارند.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها با ارائه درخواست منطقی از نویسنده مسئول در دسترس قرار خواهند گرفت.

مشارکت نویسندگان

لیلا ضامنی: نگارش-تهیه پیش‌نویس اصلی؛ **فریدین صادق‌زاده:** منابع، نرم‌افزار، ویرایش مقاله، کنترل نتایج؛ **بهی جلیلی:** تجزیه و تحلیل و بررسی؛ **محمدعلی بهمنیار:** ترسیم و نظارت.

منابع

فلاح طوله کلایی، سپیده، بهمنیار، محمدعلی، و صادق‌زاده، فریدین (۲۰۱۵). تأثیر کاربرد کمپوست زباله شهری و زغال‌زیستی بر عملکرد و غلظت برخی عناصر پرمصرف و کم مصرف گیاه برنج. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری.

محمدی، حامد، یزدانبخش، احمدرضا، شیخ محمدی، امیر، بنیادی نژاد، غلامرضا، علینژاد، عبدالعظیم، و قنبری، قاسم (۱۳۹۰). بررسی غلظت نیتريت و نیترات در آب آشامیدنی مناطق تحت پوشش دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی در استان تهران. *تحقیقات نظام سلامت*، ۷(۶)، ۷۸۹-۸۷۲.

<https://www.sid.ir/paper/510202/fa>

نبی‌زاده، سکینه، صادق‌زاده، فریدین، جلیلی، بهی، و عمادی، مصطفی (۱۳۹۷). جذب متیلن بلو توسط زغال‌زیستی حاصل از کاه برنج از محلول آبی، *تحقیقات آب و خاک ایران*، ۴۹(۱)، ۵۱-۵۷. doi: 10.22059/ijswr.2018.212516.66711

یکزبان، عباس، موسوی، سید علی اکبر، ثامن، عبدالمجید، و رضایی، مهروز (۱۴۰۲). تأثیرگذاری زغال‌زیستی برگ نخل و تفاله لیموترش بر برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی یک خاک لوم شنی، *مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک*، ۳(۱)، ۶۹-۸۳. doi: 10.22098/MMWS.2022.11264.1111

References

Afkhami, A., Madrakian, T., & Karimi, Z. (2007). The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 427-431. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.062.

استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت می‌تواند یک راه کار مناسب برای حذف آلودگی‌های محیطی باشد. به‌طور کلی زغال‌زیستی توسط خصوصیات فیزیکوشیمیایی بالقوه، از جمله سطح ویژه بالا، تخلخل فراوان، ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی بالا و وجود گروه‌های عاملی قادر است، آلاینده‌ها و عناصر مغذی موجود در محلول آبی را جذب کند. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که از بین هشت نوع زغال‌زیستی مورد آزمایش، زغال‌زیستی کاه برنج با غلظت اولیه محلول نیترات ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه بیش‌ترین میزان جذب را داشته است. شرایط بهینه جذب نیترات در زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH هفت و مقدار جاذب ۱/۲۵ گرم بر لیتر برآورد شده است. نتایج نشان داد تصفیه زه‌آب توسط فرآیند جذب سطحی به‌وسیله زغال‌زیستی تولید شده از ضایعات گیاهی، روشی بسیار مفید و مؤثر است. زغال‌زیستی از موادی با ارزش اقتصادی پایین قابل تولید است با جاذبی مناسب و ارزان قیمت برای خارج‌سازی نیترات از منابع آبی است. طبق مطالعات انجام شده برای تولید زغال‌زیستی، دما و مدت نگهداری در کوره مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده کیفیت و قدرت زغال‌زیستی در خارج‌سازی نیترات است. همچنین، نتایج برازش مدل‌های ایزوترم بر داده‌های آزمایش جذب نیترات توسط زغال‌زیستی تولید شده از زغال‌زیستی کاه برنج و زغال‌زیستی کاه برنج پوشش‌دار آهن نشان داد که جذب نیترات بر روی این جاذب‌ها با توجه به ضریب همبستگی آن ($R^2=0/994$) با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد. این نشان‌دهنده توزیع یکنواخت یا تک لایه‌ای مکان‌های فعال روی سطح جاذب است. حداکثر ظرفیت جذب زغال‌زیستی کاه برنج، ۳۸/۱۶ میلی‌گرم بر گرم است، که این قابلیت جذب بیش‌تر از جذب دیگر مطالعات بوده است. حال زمانی که زغال‌زیستی فوق با آهن پوشش‌دار شد مقدار حداکثر ظرفیت جذب نیترات ۴۳/۶۶ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت، که جذب نسبتاً بالایی است. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که زغال‌زیستی کاه برنج مخصوصاً زمانی که پوشش‌دار آهن است، جاذب مناسبی برای حذف نیترات از آب است. آزمایش‌های جذب این پژوهش به‌طور گسسته و تعادلی انجام شده است. بنابراین، پیشنهاد می‌شود تأثیر زغال‌زیستی پوشیده شده با کاتیون‌های دیگر بر روی تحرک سایر آلاینده‌هایی که به شکل آنیونی هستند به‌طور آزمایش پیوسته و غیرتعادلی بررسی شود.

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. *Chemosphere*, 99, 19-33. doi: 10.1016/j.chemosphere

- Alagha, O., Manzar, M.S., Zubair, M., Anil, I., Muazu, N.D., & Qureshi, A. (2020). Comparative adsorptive removal of phosphate and nitrate from wastewater using biochar-MgAl LDH nanocomposites: Coexisting anions effect and mechanistic studies. *Nanomaterials*, 10, 336. doi: 10.3390/nano10020336
- Archana, S.K., & Sobti, R.H. (2012). Nitrate removal from ground water. *Journal of Chemistry*, 9(4), 1667- 1675. doi: 10.1155/2012/154616
- Asada, T., Ishihara, S., Yamane, T.T., Toba, A.A., Yamada, A., & Oikawa, K. (2002). Scienc of bamboo charcoal: study on carbonizing temperature of bamboo charcoal and removal capability or harmrul gases. *Journal of Health Science*, 48, 473-479. doi: 10.1248/jhs.48.473
- Beck, D.A. Johnson, G. R., & Spolek, G.A. (2011). Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. *Environmental Pollution*, 159, 2111-2118. doi: 10.1016/j.envpol.2011.01.022
- Benham, B., Haering, K., Ling, E.J & Scott, J.P. (2011). Virinia household water quality program:nitrate in household water. *Virginia Cooperative Extension*, 442-659.
- Bhatnagar, A., & Sillanpaa, M. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Journal of Chemical Engineering*, 168, 493-504. doi: 10.1016/j.cej.2011.01.103
- Chandra, S., Medha, I., & Bhattacharya, J. (2020). Potassium-iron rice straw biochar composite for sorption of nitrate, phosphate, and ammonium ions in soil for timely and controlled release. *Science of the Total Environment*, 712, 136337. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.136337
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, B.M., & Hay, A.G. (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 8877-8884. doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.078
- Dempster, D., Jones, D., & Murphy, D. (2012). Clay and biochar amendments decreased inorganic but not dissolved organic nitrogen leaching in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 50, 216-221. doi:10.1071/SR11316
- Fallah Tolekolai, S., Bahmanyar, M.A. & Sadeghzadeh, F. (2015). The effect of applying municipal soild waste compost and boichar on yield and concentration of some macro and micro nutrients in rice plant. MSc thesis, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University. [In persian]
- Fang, S.J., Ruzybayev, I., Shah,I., & Huang, C.P. (2016). The electrochemical reduction of nitrate over micro-architectedmetal electrodes with stainless steel scaffold. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 199-209. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.028
- Fidel, R.B., Laird, D.A., & Spokas, K.A. (2018). Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific Reports*, 8(1), 17627. doi.org/10.1038/s41598-018-35534-w
- Hafshejani, L.D., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbasi, F., & Bhatnagar, A. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101-111. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.06.035
- Harvey, O.R., Herbert, B.E., Rhue, R.D., & Kua, L. (2011). Metal interactions at the biochar-water interface:energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. *Journal of Environmental Science and Technology*, 45, 5550-5556. doi: 10.1021/es104401h
- Hu, Q., Chen, N., Feng, C., & Hu, W.W. (2015). Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex. *Journal of applied surface science*, 374, 1-9. doi: 10.2175/106143012x13418552642047
- Huang, W., Li, M., Zhang,B., Feng, C., Lei, X., & Xu, B. (2013). Influence of operating conditions on electrochemical reduction of nitrate in groundwater, *Water Environment*, 85, 224-231. doi:10.1016/J.CEJ.2019.122375
- Huang, Y., Lee, X., Grattieri, M., Yuan, M., Cai, R., Macazo, F.C., & Minter, S.D., (2020). Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions. *Chemical Enineering Journal*, 380, 122375. doi:10.1016/J.CEJ.2019.122375
- Jensen, V.B., Darby, J.L., Seidel, C., & Gorman, C. (2012). Drinking Water Treatment for Nitrate. *Technical Report*, 6, 1-182.
- Joseph S.D., Camps-Arbestain M., Lin Y., Munroe P., Chia C.H., Hook J., van Zwieten L., Kimber S., Cowie A., Singh B. P., Lehmann J., Foidl N., Smernik R. J., and Amonette J. E. (2010). An investigation into the reactions of biochar in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 48, 501-515. doi:10.1071/SR10009
- Katal, R., Baei, M.S, Rahmati, H.T., & Esfandian, H. (2012). Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 295-302. doi: 10.1016/j.jiec.2011.11.035
- Kameyama, S., Miyamoto, K., Shiono, T., & Shinogi, T.Y. (2012). Influence of sugarcane bagasse-derived Biochar application on nitrate leaching in calcaric dark red soil. *Journal of Soil Science Society of America*, 41, 1131-1137. doi:10.2134/jeq2010.0453

- Kasozi, G. N., Zimmerman, N. R., Nkedi-kizza, P. & Gao, B. (2010). Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory- produced black carbons (Biochars). *Journal of Environmental Science and Technology*, 44, 6189-6195. doi:10.1021/es1014423
- Keeney, D.R., & Nelson, D.W. (1982). N-inorganic forms Methods of Soil Analysis. Part 2. Eds. A L Page. R H Miller and D R Keeney. *Agronomy*. 9. pp 643-698.
- Khani, A., & Mirzaei, M. (2008). Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes. *2nd international IUPAC Conference on Green Chemistry*: pp. 14-19.
- Kilpimaa, S., Runtti, H., Kangas, T., Lassi, U., & Kuokkanen, T. (2015). Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1354-1364. doi:10.1016/j.jiec.2014.06.006
- Kim, W.K., Shim, T., Kim, Y.S., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y.K., & Jung, J. (2013). characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresour Technol*, 138, 266-270. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.186
- Kumar, S., Masto, R.E., Ram, L.C., Sarkar, P., George, J., & Selvi V.A. (2013). Biochar preparation from Parthenium hysterophorus and its potential use in soil application. *Journal of Ecological Engineering*, 55, 67-72. doi:10.1016/j.ecoleng.2013.02.011
- Lehmann, J., DaSilva, J.P., Steiner, C., Nehls, T. Zech, W., & Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, 249, 343-357. doi:10.1023/A:1022833116184
- Lehman, J., & Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management. science and technology. *Earthscan Publishes*, 416 pages.
- Lee, J., Sarmah, A.K. & Kwon, E.E. (2019). Chapter 1—production and formation of biochar. In: Ok, Y.S., Tsang, D.C.W., Bolan, N., & Novak, J.M. (Eds.), *Biochar from Biomass and Waste*. Elsevier, pp. 3–18. doi:10.1016/B978-0-12-811729-3.00001-7
- Marcinczyk, M., & Oleszczuk, P. (2022). Biochar and engineered biochar as slow- and controlled-release fertilizers. *Journal of Cleaner Production*, 339, 130685. doi:10.1016/j.jclepro.2022.130685
- Mohan, D., Sharma, R., Singh V.K., Steele, P., & Pittman, C.U. (2011). Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: equilibrium uptake and sorption dynamics modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research – American*, 51, 900-914. doi:10.1021/ie202189v
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S. & Pittman, C.U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. *Bioresour Technol*, 160, 191–202. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120
- Mohammadi, H., Yazdanbakhsh, A.R., Sheykh Mohammadi, A., Bonyadinejad, GH. R., Alinejad, A.A., & ghanbari, GH. (2011). Investigation of nitrite and nitrate in drinking water of regions under surveillance of Shahid Beheshti University of medical sciences in Tehran Province, Iran. *Journal of Health System Research*, 7(6), 782-789 [in Persian]
- Nabi Bidhendi, G.R., Nasrabadi, T., Sharif Vaghefi, H. R., & Hoveidi, H. (2006). Biological nitrate removal from water resources. *Journal of Environmental Science Technology*, 3, 281-287. doi:org/10.1007/BF03325935
- Nabizadeh, S., Sadeghzadeh, F., Jalili, B., & Emadi M. (2018). Adsorption of methylene blue using biochar from aqueous solutions. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 49(1), 51-57. doi: 10.22059/ijswr.2018.212516.66711. [in Persian]
- Nobaharan, K., Bagheri, N.S., Asgari, L.B. & Hullebusch, E.D. (2021). Phosphorus removal from wastewater: the potential use of Biochar and the key controlling factors, *Review. water*, 13(4), 517. doi.org/10.3390/w13040517
- Ogata, F., Imai, D., & Kawasak, N. (2015). Adsorption of nitrate and nitrite ions onto carbonaceous material produced from soybean in a binary solution system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 155-161. doi:10.1016/j.jece.2014.11.025
- Ozturk, N., & Bektas, T.E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 155-162. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.05.001
- Phan, P.T., Nguyen, T.A., Nguyen, N.H., & Nguyen, T.T. (2020). Modelling approach to nitrate adsorption on triamine-bearing activated rice husk ash. *Engineering and Applied Science Research*, 47(2), 190-197. doi:10.14456/easr.2020.21
- Samsuri, W.A., Sadeghzadeh, F., & Shebardden, J.B. (2013). Adsorption of as (III) and as (V) by Fe-coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 981-988. doi:10.1016/j.jece.2013.08.009

- Shafie, S., Salleh, M., Hang, L.L., Rahman, M., & Ghani, W. (2012). Effect of pyrolysis temperature on the biochar nutrient and water retention capacity. *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment*, 1(6), 293-307. doi:10.1016/j.jaap.2022.105728
- Shakoor, M.B., Ye, Z.L., & Chen, S. (2021). Engineered biochars for recovering phosphate and ammonium from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, 779, 146240. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146240
- Sharma, S.K., & Sobti, R.h. (2012). Nitrate removal from ground water. *Journal of Chemistry*, 9, 1667-1675. doi:10.1155/2012/154616
- Singh, B., Singh, B.P., & Cowie, A.L. (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48(7), 516-525. doi:org/10.1071/SR10058
- Song, W. & Guo, M. (2012). Quality variation of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 94, 138-145. doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.018
- Song, K., Suenaga, T., Harper, W.F., Hori, T., Riya, S., Hosomi, M., & Terada, A. (2015). Effects of aeration and internal recycle flow on nitrous oxide emissions from a modified Ludzak-Ettinger process fed with glycerol. *Environment Science Pollution Research*, 22 (24), 19562–19570 . doi: 10.1007/s11356-015-5129-8
- Sun, L., Wan, S. & Luo, W. (2013). Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresources Technology*, 140, 406-13. doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.116
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang X., Hu, X., & Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Journal of Chemosphere*, 125, 70-147. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.058
- USDA., & NRCS. (2007). Statistix 8 user guider for the plant material program, version, 2, 1-8.
- Wang, Y., Gao, B., Yue, W.W., & Yue, Q.Y. (2007). Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 308, 1-5. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.014
- Wang, B., Lehmann, J., Hanley, K., Hestrin, R., & Enders A. (2015a). Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. *Chemosphere*, 138, 120-126. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.05.062
- Wang, Z., Guo H., Shen F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng Y., Wang, L., Xiao, H., & Deng, S. (2015b). Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻). *Chemosphere*, 119, 646–653. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.084.
- WHO. (2004). Guidelines for drinking water quality. World Health Organization, 1(3),417-420
- Xu, G., Lv, Y., Sun, J., Shao, H., & Wei, L. (2012). Recent advances in biochar applications in agricultural soils: benefits and environmental implications. *Clean – Soil, Air, Water*, 40, 1093-1098. doi:10.1002/clen.201100738
- Yadava, A.K., Abbassia, R., Guptac A., & Dadashzad, A. (2013). Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecological Engineering*, 52, 211-218. doi:10.1016/j.ecoleng.2012.12.069
- Yao, Y., Gao, B., Zhang M., Inyan M., & Zimmerman, A. (2012). Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, 89, 1467-147. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.002
- Yekzaban, A., Moosavi, A.A., Sameni, A., & Rezaei, M. (2023). Effect of palm leaf and lemon peel biochar on some physical and mechanical properties of a sandy loam soil. *Water and Soil Management and Modeling*, 3(1), 69-83. doi: 10.22098/MMWS.2022.11264.1111. [In Persian]
- Yin, Q., Ren, H., Wang, R., & Zhao, Z. (2018a). Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: influence of Al content. *Science of the Total Environment*, 631–632, 895–903. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.091
- Yin, Q., Wang, R., & Zhao, Z. (2018b). Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Jornal of Cleaner Production*, 176, 230–240. doi:10.1016/j.jclepro.2017.12.117
- Zhang, M., Song, G., Gelardi, D.L., Huang, L., Khan, E., Mašek, O., Parikh, S.J., & Ok, Y.S., (2020). Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. *Water Research*, 186, 116303. doi:10.1016/j.watres.2020.116303