

Evaluation of Nitrate Sorption Potential from Aqueous Solution Using Common Reed-Iron Modified Biochar

SHILA KHAJAVI-SHOJAEI¹, ABDOLAMIR MOEZZI^{1*}, MOJTABA NOROUZI MASIR¹, MEHDI TAGHAVI ZAHEDKOLAEI²

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

(Received: Jan. 8, 2020- Revised: June. 18, 2020- Accepted: Sep. 15, 2020)

ABSTRACT

In recent years using modified biochar has been considered as an adsorbent to removal of inorganic pollutants such as nitrate from aqueous solution. Because of the increase of nitrate concentration in water resources and its environmental consequences, in this study the efficiency of nitrate adsorption by iron-modified common reed biochar from aqueous solution was investigated. For this purpose common reed biomass was modified by one molar iron chloride solution and then pyrolyzed at 500 °C and its physicochemical characteristics were measured. Nitrate adsorption was evaluated in batch experiments. The results indicated that the yield, cation exchange capacity (CEC), anion exchange capacity (AEC) and surface area of the biochar increased through modification by iron chloride. The adsorption efficiency of nitrate increased by increasing contact time, but it reduced by increasing initial concentration of nitrate in the solution. The pseudo-second-order kinetics model provided a good description for adsorption processes of biochar produced at 500 °C ($R^2= 0.98$) and iron modified biochar ($R^2= 0.99$). Among the adsorption isotherms, Langmuir model ($R^2= 0.99$) illustrated the best fit with the experimental data for both biochars. In general, the results of this study showed the high potential of iron-modified biochar for nitrate sorption (81.30 mg g⁻¹). Thus, it could be concluded that the iron-modified biochar has high potential for nitrate removal from aqueous solutions.

Keywords: Isotherm, Kinetics, Nitrogen, Organic adsorbent, Pollution.

ارزیابی توانایی بیوچار نی اصلاح شده با کلرید آهن در جذب نیترات از محلول آبی

شیلا خواجهی شجاعی^۱، عبدالامیر معزی^{۱*}، مجتبی نوروزی مصیر^۱، مهدی تقوی زاهد کلایی^۲

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۳/۲۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۶/۲۵)

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از بیوچار اصلاح شده جهت پالایش آلاینده‌های معدنی مانند نیترات، مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به افزایش غلظت نیترات در منابع آب و پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از آن، در این پژوهش کارایی بیوچار اصلاح شده نی در جذب نیترات از محلول آبی بررسی شد. بدین منظور، زیست‌توده گیاه نی با استفاده از محلول کلرید آهن یک مولار اصلاح شد، سپس در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس گرم‌کافت شد و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن اندازه‌گیری گردید. آزمایش‌های جذب نیترات به صورت پیمانه‌ای بررسی شدند. نتایج نشان داد، در اثر اصلاح بیوچار با کلرید آهن عملکرد، ظرفیت تبادل کاتیونی، ظرفیت تبادل آنیونی و سطح ویژه بیوچار افزایش یافت. کارایی جذب نیترات با افزایش زمان افزایش یافت، در حالی که افزایش غلظت اولیه نیترات در محلول با کارایی جذب این یون‌ها رابطه عکس نشان داد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم، توصیف مناسبی از سرعت جذب نیترات در بیوچار تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس ($R^2=0/98$) و بیوچار اصلاح شده با آهن ($R^2=0/99$) ارائه داد. مدل لانگمویر ($R^2=0/99$) بهترین برازش را برای داده‌های جذب نیترات در هر دو نوع بیوچار نشان داد. به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان‌دهنده توانایی بالای بیوچار نی اصلاح شده با آهن برای جذب نیترات (۸۱/۳۰ میلی‌گرم بر گرم) بود. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد بیوچار اصلاح شده نی پتانسیل بالایی در حذف نیترات از منابع آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، جاذب آلی، سینتیک، نیتروژن، هم‌دما.

مقدمه

افزایش جمعیت و تقاضا برای مواد غذایی و نیاز به بهبود عملکرد محصولات کشاورزی از یک طرف و بهره‌وری اندک کودهای شیمیایی نیتروژنه از طرف دیگر، سبب ورود بیش از حد نیتروژن به منابع آب و آلودگی محیط‌زیست می‌گردد (Tan et al., 2015; Yin et al., 2018). اراضی کشاورزی مهم‌ترین منبع آلودگی نیتراتی منابع آبی به‌شمار می‌آیند، مطالعات و تحقیقات انجام شده در برخی مناطق ایران از جمله ورامین در استان تهران و استان همدان، مشکل آلودگی آب‌های زیرزمینی نیترات را نشان می‌دهد (Rabie et al., 2013). براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی، حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است، در حالی که اداره حفاظت ایالات متحده، حداکثر غلظت مجاز نیترات برحسب نیتروژن را ۱۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است که معادل ۴۴/۲۸ میلی‌گرم در لیتر نیترات است (Bhatnagar and Sillanpää, 2010). تاکنون روش‌های گوناگونی از جمله جذب سطحی، تبادل

یونی، رسوب شیمیایی، اسمز معکوس و الکترودیالیز برای پالایش نیترات از منابع آبی استفاده شده است (Huang et al., 2018). از این میان روش جذب سطحی و تبادل یونی به دلیل کارایی بالاتر، ارزان بودن، سهولت استفاده و همچنین دوست‌دار محیط‌زیست بودن، بیش‌تر مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است (Yin et al., 2018). یکی از جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر برای پالایش نیترات و آمونیوم مورد توجه قرار گرفته بیوچار (Biochar) است (Tang et al., 2019).

بیوچار ماده‌ای جامد، متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی بقایا و زیست‌توده‌های آلی در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود طی فرایند گرم‌کافت تهیه می‌شود (Yin et al., 2018). در حالی که بیوچار به‌صورت طبیعی دارای ظرفیت جذب بالایی برای ترکیبات آلی است، ظرفیت جذب بسیار اندکی برای آنیون‌هایی مانند نیترات نشان داده است (Tan et al., 2015; Li et al., 2016). نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که استفاده از فلزاتی مانند منیزیم، آلومینیوم، لانتانیم، کلسیم، اکسیدهای آهن و آلومینیوم جهت اصلاح شیمیایی بیوچار

نیترا ت توسط بیوچار نی و اصلاح شیمیایی آن توسط ذرات آهن بررسی نشده است. بنابراین با توجه به افزایش غلظت نیترا ت در منابع آب و پیامدهای زیست محیطی ناشی از آن، در این پژوهش کارایی بیوچار نی اصلاح شده با آهن در جذب نیترا ت از محلول آبی بررسی شد و مقدار جذب نیترا ت در بیوچار اولیه و بیوچار اصلاح شده با آهن مقایسه گردید.

مواد و روش ها

تهیه، اصلاح و آنالیز بیوچار

جهت اصلاح شیمیایی، زیست توده نی پس از آسیاب و خشک شدن در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس، به مدت ۲ ساعت با نسبت ۱:۳ وزنی/حجمی در محلول کلرید آهن ۱ مولار غوطه ور و پس از آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد (Long *et al.*, 2019). بیوچار نی و بیوچار اصلاح شده در کوره الکتریکی در شرایط گرماکافت آهسته، به مدت ۲ ساعت، در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه در شرایط بدون اکسیژن تهیه شدند و برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز نیتروژن استفاده شد (Cantrell *et al.*, 2012). درصد عملکرد بیوچار (Y_B) تهیه شده از نسبت وزن بیوچار (W_B) بر حسب گرم به وزن آون خشک زیست توده اولیه (W_{RB}) بر حسب گرم مطابق رابطه ۱ محاسبه شد (Singh *et al.*, 2017):

$$Y_B(\%) = \frac{W_B}{W_{RB}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

ویژگی های بیوچار شامل؛ pH در عصاره ۱ به ۱۰ بیوچار به آب دیونیزه (Singh *et al.*, 2017)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) به روش اشباع کردن با KCl ۱ مولار (Mukherjee *et al.*, 2011) و سطح ویژه به روش اندازه گیری شد (Singh *et al.*, 2017). تجزیه عنصری بیوچار به روش سوزاندن خشک و با استفاده از دستگاه Vario EL III analyzers CHNS اندازه گیری شد (Karimi *et al.*, 2019a). همچنین گروه های عاملی با استفاده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مدل Spectrum Perkin Elmer GX آنالیز شد.

سینتیک جذب

برای انجام آزمایش های سینتیک جذب نیترا ت به وسیله بیوچارها، ۰/۱ گرم از بیوچارها به همراه ۵۰ میلی لیتر از محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر نیترا ت (تهیه شده از محلول نیترا ت آمونیوم) بر روی شیکر (۱۷۰ دور بر دقیقه) در دمای اتاق تکان داده شدند. سپس در فاصله های زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰

می تواند سبب افزایش کارایی آن در حذف آنیون ها از پساب و خاک های آلوده شود (Khajavi-Shojaei *et al.*, 2020a, Moradi, 2020; Li *et al.*, 2016; Yin *et al.*, 2018). بیوچار اصلاح شده به بیوچار گفته می شود که ساختار آن با هدف بهبود منافذ، سطح ویژه فعال گردد (Kwiatkowski, 2008). نتایج پژوهش عثمان و همکاران (۲۰۱۵) نشان داد ظرفیت جذب نیترا ت برای بیوچار تهیه شده از کنوکارپوس و اصلاح شده با اکسید آهن و اکسید منیزیم به ترتیب ۳۸/۵ و ۴۴ میلی گرم بر گرم بود و تشکیل کمپلکس های قوی بیوچار با نیترا ت مکانیسم اصلی جذب نیترا ت بود (Usman *et al.*, 2016). بیشترین ظرفیت جذب نیترا ت به وسیله بیوچار چغندر قند اصلاح شده با اکسید منیزیم ۹۵ میلی گرم بر گرم به دلیل ساختار متخلخل مواد نانوکامپوزیتی مانند اکسید منیزیم در ماتریس گزارش شده است (Zhang *et al.*, 2012). اصلاح بیوچار می تواند ظرفیت جذب آن را از طریق افزایش گروه های عاملی بهبود بخشد، برای مثال نتایج پژوهش Yang *et al.* (2018) نشان داد تغییرات ایجاد شده در مورفولوژی سطحی و گروه های عاملی در بیوچارهای اصلاح شده با اکسید فلزات سبب تسهیل و بهبود واکنش بین یون نیترا ت و ماتریس بیوچار و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب این عنصر از محلول آبی شد (Liu *et al.*, 2014). مطالعه اثر اصلاح شیمیایی بیوچار با کلرید آهن بر ویژگی های جذب نشان می دهد، ذرات آهن به عنوان مکان های بالقوه جذب عمل می کنند و در سطح بیوچار به صورت Fe^{2+} ، Fe_2O_3 ، $FeOOH$ وجود دارند (You *et al.*, 2019). Fe_2O_3 ذرات دریافتند، Dewage *et al.* (2018). در سطح و ماتریس بیوچار اصلاح شده خاصیت مغناطیسی Fe_3O_4 القا کرده و بیشترین مکان های جذبی را ایجاد می کنند و بر این اساس نسبت به بیوچار اولیه نیترا ت بیش تری در ساختار خود جذب می کنند. علاوه بر این، افزایش گروه های عاملی نقش مهمی در جذب یون ها ایفا می کنند و از طریق کمپلکس های الکترواستاتیک برون کره ای، کمپلکس سطحی با گروه های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل آزاد و کمپلکس درون کره ای با گروه های عاملی کربوکسیل جذب می شوند (Liu *et al.*, 2014). بنابراین بیوچار اصلاح شده را می توان به عنوان جاذبی موثری برای حذف آلاینده های غیر آلی از محلول های آبی در نظر گرفت.

گیاه نی (*Phragmites australis*) یکی از گیاهانی است که به وفور در کانال های زهکش و آبیاری در استان خوزستان رشد می کند و تبدیل این گیاهان به بیوچار می تواند راهکاری مناسب و اقتصادی جهت حفظ سلامت محیط زیست باشد (Gong *et al.*, 2017). اگرچه تاکنون پژوهش هایی زیادی به بررسی جذب نیترا ت به وسیله بیوچار پرداخته است، اما تاکنون توانایی جذب

در طول موج ۴۱۰ نانومتر تعیین گردید (APHA, 1992). برای توصیف داده‌های جذب توسط بیوچار از مدل‌های هم‌دما لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادوشکویچ استفاده شد (به ترتیب روابط ۷، ۸ و ۹) (Bidhendi et al., 2020; Zhan et al., 2016).

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})^2]) \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (\text{رابطه ۹})$$

در این روابط q_e : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_{max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (mg g^{-1})، C_e : غلظت تعادلی محلول (mg L^{-1})، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر (L mg^{-1})، K_F : ثابت معادله فروندلیچ ($\text{mg g}^{-1} [\text{L mg}^{-1}]^{1/n}$)، n : پارامتر مربوط به شدت جذب معادله فروندلیچ، R : ثابت گاز ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T : دمای مطلق (K)، β : ثابت مدل دوبینین-رادوشکویچ و E متوسط انرژی جذب (kJ mol^{-1}) است.

برای تعیین و صحت مدل‌های سینتیک و هم‌دما برازش یافته از دو معیار آماری ضریب تبیین (R^2) و خطای معیار برآورد (SSE: Standard Error of Estimate) استفاده شد. برای محاسبه خطای معیار برآورد از معادله ۹ استفاده شد، که در آن Y_p و Y_o به ترتیب مقدار مشاهده شده، مقدار پیش‌بینی شده و تعداد کل نمونه است (Zhan et al., 2016). برازش داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Origin pro 9.5 انجام شد.

$$SEE = \sqrt{\sum (Y_o - Y_p)^2 / N - 2} \quad (\text{رابطه ۹})$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوچارها

ویژگی‌های بیوچار نی (CR-BC) و بیوچار اصلاح شده با آهن (Fe-BC) در جدول (۱) آورده شده است. با اصلاح شیمیایی و عملکرد بیوچار نی از ۲۹/۲۶ به ۴۳/۰۶ درصد افزایش یافت. Gong et al. (2017) گزارش کردند، عملکرد بیوچار پس از اصلاح با فلزات عمدتاً به دلیل ایجاد اکسید و هیدروکسید فلزات و تشکیل مکان‌های جدیدی در سطح آن بهبود می‌یابد. pH بیوچار اصلاح شده با کلرید آهن نسبت به pH اولیه بیوچار نی کاهش نشان داد. اصلاح شیمیایی با کلرید آهن منجر به افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی بیوچار شد. افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در اثر اصلاح بیوچار با نمک فلزات می‌تواند به دلیل افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن از جمله گروه‌های فنول، کربوکسیل و هیدروکسیل باشد (Lehmann and Joseph 2009). نتایج بدست

۶۰۰ و ۹۰۰ دقیقه از شیکر خارج و با سرعت ۷۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. غلظت تعادلی نیترات در محلول‌های رویی به روش رنگ‌سنجی قرائت شد. به این ترتیب که ۲۵ میلی-لیتر از نمونه بر روی حمام به صورت کامل تبخیر شد. سپس رسوبات باقی مانده در ۳ میلی‌لیتر محلول فنول دی‌سولفونیک اسید حل و پس از ده دقیقه ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. پس از آن محلول آمونیاک (۱:۱ حجمی) تا قلیایی شدن محلول و ایجاد رنگ زرد به آرامی به نمونه اضافه شد. در نهایت نمونه با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانیده شد و شدت رنگ ایجاد شده در طول موج ۴۲۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر (Apel PD-303 UV, Japan) قرائت شد (APHA, 1992). مقدار یون‌های جذب شده نیترات به وسیله بیوچارها، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقیمانده با استفاده از رابطه ۱ و کارایی جذب یون‌ها (RE) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد (Zhan et al., 2016).

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$RE = (C_0 - C_e)/C_0 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در این روابط C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی نیترات در محلول (mg L^{-1})، V حجم محلول حاوی نیترات (L) و m جرم جاذب (g) است. برای بررسی سینتیک فرایند جذب از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولیک (به ترتیب روابط ۳، ۴ و ۵) استفاده شد (Bidhendi et al., 2020; Zhan et al., 2016).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \log(k_1 t / 2.303) \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$q_t = C + k_p t^{1/2} \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در این روابط q_e ، q_t ، k_1 ، k_2 ، k_p و C به ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t (mg g^{-1})، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg g^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول (min^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)، ثابت مدل پخشیدگی پارابولیکی ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$)، عرض از مبدا بر حسب (mg g^{-1}) و زمان (min) است.

هم‌دمای جذب

به منظور بررسی جذب نیترات، ۰/۱ گرم از بیوچارها به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات به لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی منتقل شد و لوله‌ها بعد از تکان دادن (۱۷۰ دور بر دقیقه) به مدت ۲۴ ساعت، سانتریفیوژ شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. غلظت نیترات در محلول رویی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر

بیوچار اصلاح نشده سطح ویژه بالاتری داشت. ساختارهای اکسی هیدروکسید فلزات که در اثر اصلاح شیمیایی با نمک فلزات در سطح و ساختمان بیوچار تشکیل می‌شود به افزایش سطح ویژه بیوچار می‌انجامد (Lawrinenko *et al.*, 2017). به‌طور کلی پس از اصلاح محتوای کربن کاهش و محتوای اکسیژن افزایش یافت، در حالی که تغییرات هیدروژن، نیتروژن و گوگرد چندان مشهود نبود (جدول ۲). همچنین نسبت اتمی C/N کاهش یافت، در حالی که نسبت اتمی O/C و H/C افزایش نشان داد. افزایش نسبت H/C پس از اصلاح بیوچار به دلیل حذف ترکیبات آلیفاتیک و تشکیل ساختارهای کربن آروماتیک از طریق واکنش‌های دهیدراته شدن است (Ahmed; Khajavi-Shojaei *et al.*, 2020b) (et al., 2016). به‌طور کلی افزایش نسبت‌های H/C و O/C نشان دهنده کاهش مقدار آب‌گریزی است (Vithanage *et al.*, 2015).

آمده از طیف مادون قرمز نمونه‌های Fe-BC نیز افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار را تایید می‌کند (شکل ۱). اصلاح شیمیایی با نمک فلزات سبب تشکیل ساختارهای اکسی هیدروکسید فلزات در سطح و ساختمان بیوچار می‌شود و این گونه‌های فلزی سبب پوشاندن یا جایگزینی سطوح کربناتی بیوچارها با گروه‌های اکسونیوم می‌شود و از این‌رو به افزایش ظرفیت تبادل آنیونی کمک می‌کند (Lawrinenko *et al.*, 2017). بنابراین، اکسی هیدروکسیدهای فلزی بسته به توزیع در سطح و ساختار بیوچار و به دنبال آن توزیع بار مثبت بر روی سطوح بیوچار می‌تواند سبب افزایش یا کاهش ظرفیت تبادل آنیونی شوند، توزیع فلزات در بیوچار تحت تأثیر هم‌آرایی آن‌ها با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار طی فرایند گرماکافت زیست‌توده است (Lawrinenko *et al.*, 2017). بیوچار نی اصلاح شده با کلرید آهن در مقایسه با

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوچار نی (CR-BC) و بیوچار اصلاح شده با آهن (Fe-BC)

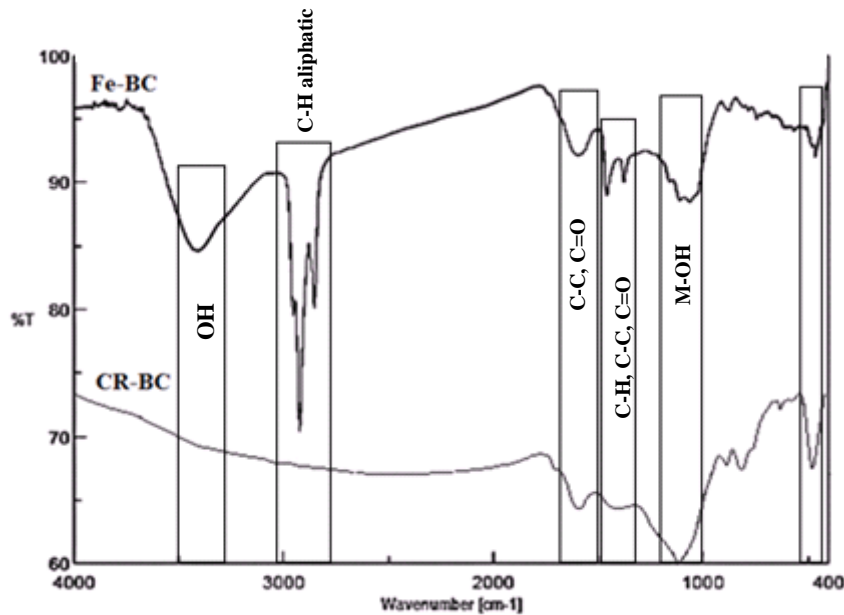
ویژگی‌ها واحد	عملکرد %	pH	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol _c kg ⁻¹)	ظرفیت تبادل آنیونی (cmol _a kg ⁻¹)	سطح ویژه (m ² g ⁻¹)
CR-BC	۲۹/۲۶	۱۰/۳۴	۲۳/۴۵	۱۴/۵۸	۶۸/۸۶
Fe-BC	۴۳/۰۶	۹/۲۰	۱۱۱/۴۳	۲۲/۱۳	۲۱۷/۹۴

جدول ۲- تجزیه عنصری بیوچار نی (CR-BC) و بیوچار اصلاح شده با آهن (Fe-BC)

ویژگی‌ها واحد	C	H	N	O	S	C/N	O/C	H/C
CR-BC	۶۱/۱۰	۱/۰۶	۰/۸۸	۳/۰۴	۱/۳۳	۸۰/۹۱	۰/۰۳	۰/۲۱
Fe-BC	۴۹/۵۴	۱/۰۵	۰/۸۲	۱۲/۰۴	۱/۳۶	۷۰/۴۸	۰/۱۶	۰/۲۵

مشاهده شد. این پیک در بیوچار Fe-BC شدت بیش‌تری داشت. پیک‌های 1459 cm^{-1} و 1429 cm^{-1} در بیوچار اصلاح شده احتمالاً به دلیل حضور پیوندهای C-H، C-C، C=O و C=C است. وجود پیک در ناحیه 1080 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} در هر دو بیوچار اصلاح شده مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سلولز و همی‌سلولز شامل OH-الکلی و C-O-C آلیفاتیک و اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد (Cantrell *et al.*, 2012). پیک مربوط به محدوده 454 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} به پیوند هیدروکسید فلزات (مانند Fe-OH) مربوط است و نشان‌دهنده غیرمتحرک شدن آن‌ها در بیوچار است (Krishnan & Haridas, 2008). تفاوت بین تعداد و شدت پیک‌ها در طیف مربوط به Fe-BC و CR-BC نشان از تأثیر اصلاح شیمیایی بر افزایش گروه‌های عاملی سطحی دارد.

بررسی طیف مادون قرمز دو نوع بیوچار نشان داد، در بیوچار اصلاح شده (Fe-BC) در محدوده 3100 cm^{-1} - 3800 cm^{-1} پیک مشاهده شد که نشان‌دهنده ارتعاش کششی OH- قابل تبادل (Usman *et al.*, 2016)، کشش پیوندهای N-H و OH- به دلیل تشکیل آمونیاک (Zhang *et al.*, 2013)، گروه‌های هیدروکسیل فنول، کشش پیوند آمین (Karimi *et al.*, 2020) و کشش OH- اسید و متانول (Li *et al.*, 2019b; Karimi *et al.*, 2014) است. در بیوچار اصلاح شده یک پیک پهن در محدوده 3400 cm^{-1} مشاهده شد که احتمالاً به دلیل حضور گروه‌های فنولی و یا ایجاد کمپلکس آهن و یون هیدروکسیل در ساختار آن است (Usman *et al.*, 2016). در طیف مربوط به Fe-BC دو پیک در محدوده 2854 cm^{-1} و 2924 cm^{-1} مشاهده شد که مربوط به گروه‌های عاملی C-H آلیفاتیک متیل C-H و متیلن C-H هستند. پیک مربوط به گروه‌های عاملی C=C و C=O کربونیل در محدوده طول موج 1630 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} در طیف مربوط به Fe-BC



شکل ۱- طیف مادون قرمز بیوجار نی (CR-BC) و بیوجار اصلاح شده با آهن (Fe-BC)

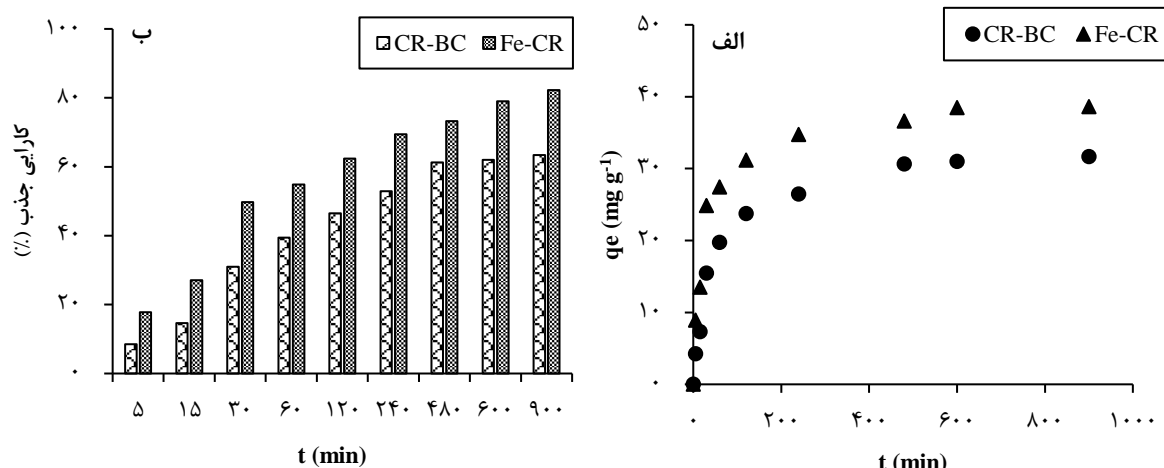
اولیه از ۲۵ به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر مقدار جذب نیترات توسط Fe-BC از ۴۲/۲ به ۸۵/۷۵ میلی گرم در لیتر افزایش یافت (شکل ۳- الف). با این حال افزایش غلظت اولیه نیترات در محلول با کارایی جذب این یون‌ها رابطه عکس نشان داد (شکل ۳- ب) که احتمالاً به این دلیل است که با افزایش غلظت نیترات، یون‌های بیش تری با سطح جاذب برخورد می‌کنند و نیرو محرکه‌ی بین عناصر و جاذب بیشتر می‌شود و احتمال جذب این یون‌ها بوسیله سطح بیوجار افزایش می‌یابد (Hou *et al.*, 2016; Azimzadeh *et al.*, 2017). (Khajavi-Shojaei *et al.*, 2019) نیز کاهش کارایی جذب با افزایش غلظت اولیه در محلول را در جذب نیترات گزارش کردند.

از آنجایی که جاذب‌هایی از نظر اقتصادی ایده‌آل به شمار می‌آیند که فرآیند جذب بوسیله آن‌ها در مدت زمان کوتاه‌تری به تعادل برسد (Divband Hafshejani *et al.*, 2016)، جذب بهینه نیترات در هر دو جاذب CR-BC و Fe-BC در زمان تعادل و ۴۸۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. همچنین غلظت بهینه جذب در هر دو جاذب در حضور غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم نیترات در لیتر رخ می‌دهد و بالاترین کارایی حذف نیترات را از محلول آبی دارد. به طور کلی، در زمان و غلظت اولیه بهینه (۴۸۰ دقیقه و ۲۵ میلی گرم در لیتر) کارایی بیوجار اصلاح شده با آهن در حذف نیترات ۱۲/۴۶ درصد بالاتر از بیوجار اولیه نی است.

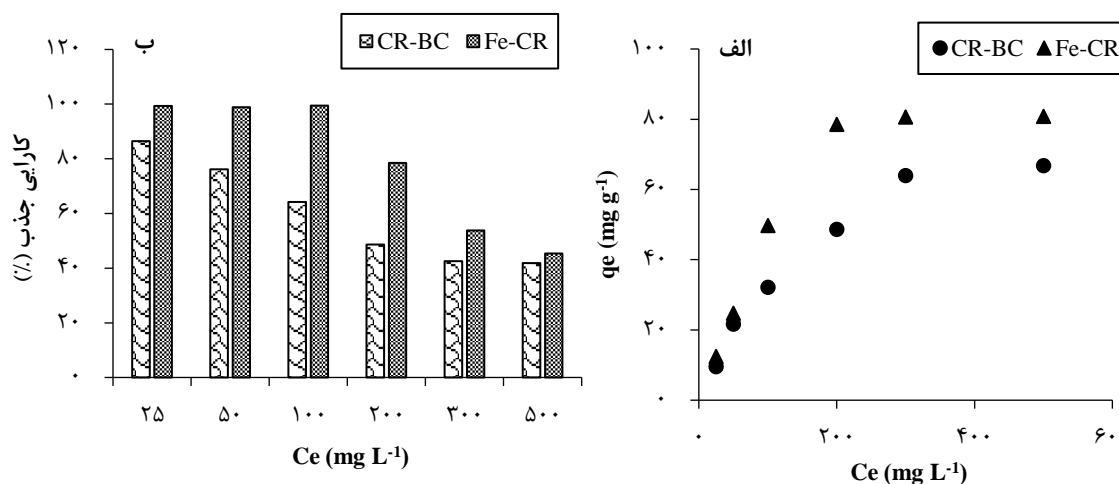
اثر زمان تماس و غلظت اولیه بر مقدار جذب نیترات

همان‌طور که در شکل (۲- الف) نشان داده شده است، جذب نیترات در ابتدا سریع بوده و پس از آن به تدریج کاهش یافته تا به تعادل برسد. بر این اساس جذب نیترات توسط هر دو نوع بیوجار پس از گذشت ۸ ساعت (۴۸۰ دقیقه) به تعادل رسید و این زمان مبنای انجام سایر آزمایش‌های جذب قرار گرفت. غلظت نیترات برای CR-BC و Fe-BC جذب شده به ترتیب پس از رسیدن به تعادل به ۳۲/۱۷ و ۳۹/۴۸ میلی گرم بر گرم رسید و پس از آن مقدار جذب با افزایش زمان تماس تغییر قابل توجهی نکرد (شکل ۲- الف). کارایی جذب نیترات نیز در هر دو نوع بیوجار با افزایش زمان افزایش یافت (شکل ۲- ب). Usman *et al.* (2016) نیز با بررسی اثر اصلاح بیوجار کنوکارپوس با نمک-های آهن و منیزیم گزارش کردند، مدت زمان تعادل بسته به نوع تیمار بین ۳۰-۶۰ دقیقه بود (Vu *et al.*, 2017). در ابتدای فرآیند، سرعت جذب یون بسیار بالا است، در این حالت یون‌ها از طریق انتشار به سطح بیوجار می‌رسند و پس از جذب در سطح بیوجار از طریق انتشار درون ذره‌ای در داخل منافذ آن قرار می‌گیرند، به تدریج و با پر شدن این مکان‌ها و به دلیل نیروی دافعه بین یون‌های در سطح جاذب و یون‌های موجود در محلول، جذب بیش تر یون‌ها مشکل می‌شود و فرآیند جذب به تعادل می‌رسد (Hou *et al.*, 2016).

بررسی اثر غلظت اولیه نیترات نشان داد، با افزایش غلظت



شکل ۲- تغییرات مقدار و کارایی جذب نیترات به وسیله بیوجار اولیه و اصلاح شده با افزایش زمان تماس (در غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)



شکل ۳- تغییرات مقدار و کارایی جذب نیترات به وسیله بیوجار اولیه و اصلاح شده با افزایش غلظت اولیه نیترات (در زمان تعادل ۴۸۰ دقیقه)

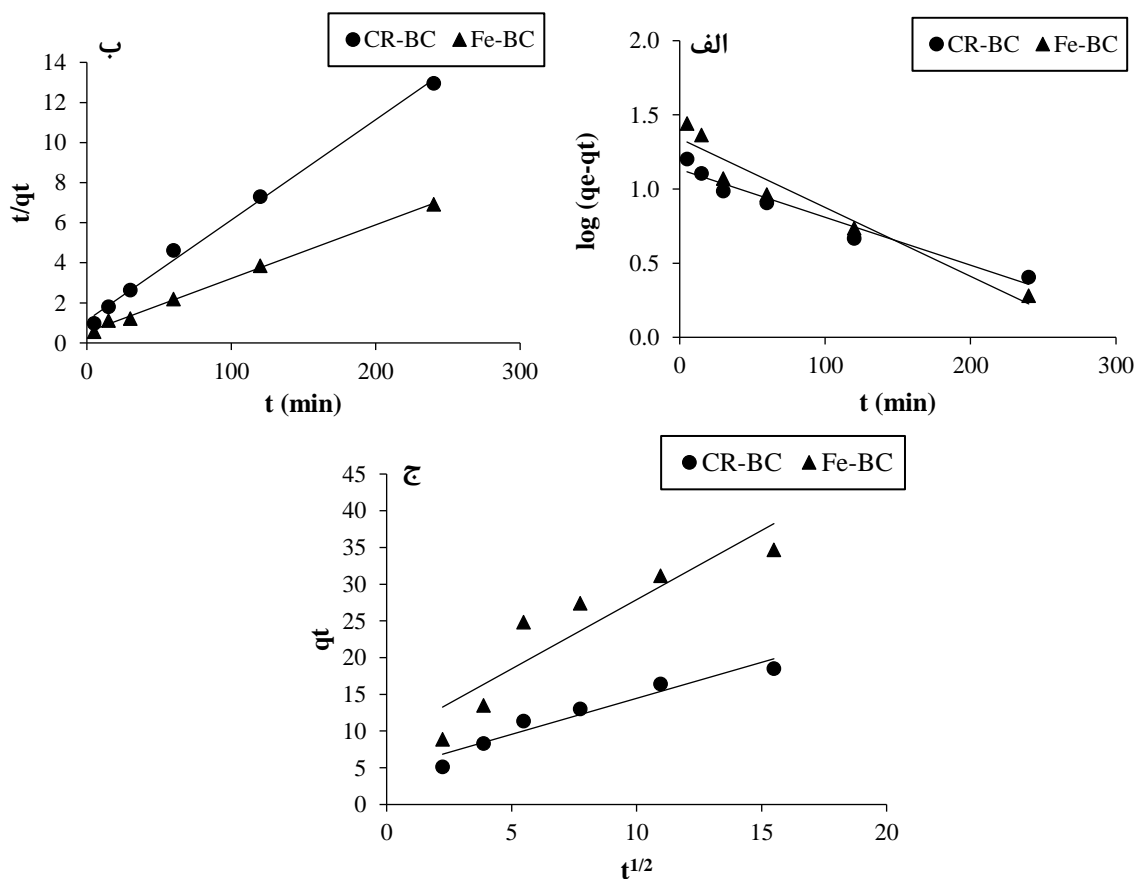
سینتیک جذب نیترات

جذب نیترات است. در اکثر مطالعات، مدل شبه درجه اول برازش خوبی از داده‌های آزمایش را نمی‌دهد و مقدار q_e را کم برآورد می‌کند، در حالی که مدل شبه درجه دوم برخلاف سایر معادلات، برازش خوبی برای طیف وسیعی از مطالعات ارائه می‌نماید (Singh *et al.*, 2017). با توجه به این که داده‌های آزمایشگاهی به خوبی توسط مدل پخشیدگی پارابولیک برازش نشد، می‌توان گفت که فرایند جذب نیترات عمدتاً توسط جذب فیزیکی و شیمیایی، شامل واکنش با گروه‌های عاملی و تبادل یونی درون کره‌ای کنترل شده است (Zhan *et al.*, 2016). Wang *et al.* (2015) با بررسی سینتیک بیوجار حاصل از بقایای سویا، مدل شبه درجه دوم برای جذب نیترات را مناسب دانستند (Zhan *et al.*, 2016). با استفاده از کلرید آهن به عنوان اصلاح‌کننده مقدار ظرفیت جذب (q_e) نیترات بیوجار اصلاح شده در معادله شبه درجه دوم ۵ میلی گرم بر گرم افزایش یافت.

از سه مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی پارابولیک جهت توصیف مکانیسم‌های کنترل کننده فرآیند جذب نیترات استفاده شد (جدول ۳). در مدل شبه درجه اول سرعت تغییرات برداشت عنصر حل شده در زمان بطور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد، در حالی که مدل شبه درجه دوم براساس ظرفیت جذب فاز جامد می‌باشد و سرعت جذب را وابسته به جذب شیمیایی فرض می‌کند (Yin *et al.*, 2016). نتایج آزمایش سینتیک نشان داد جذب نیترات به وسیله بیوجار با مدل شبه درجه اول و دوم برازش خوبی نشان داد. با این حال مدل شبه درجه دوم بالاترین ضریب تبیین ($R^2=0/99$) و کمترین خطای معیار ($SEE=0/276$) بهتر از سایر مدل‌ها توانایی توصیف جذب نیترات به وسیله بیوجار اصلاح شده را داشت (جدول ۳ و شکل ۴). بنابراین مدل شبه درجه دوم مسئول پیش‌بینی حداکثر جذب تعادلی (q_e) و ثابت سرعت (K_2)

جدول ۳- مقادیر پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی سینتیک جذب نیترات توسط جاذب‌ها

شبه درجه اول				
qe (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ^۲	SEE	
۲۱/۸۸	۰/۰۰۷	۰/۹۳۸	۰/۴۲۵	Fe-BC
۲۱/۲۲	۰/۰۱۰	۰/۸۹۶	۰/۴۳۱	CR-BC
شبه درجه دوم				
qe (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ^۲	SEE	
۳۵/۳۹	۰/۰۰۱	۰/۹۹۷	۰/۲۷۶	Fe-BC
۳۰/۳۹	۰/۰۳۰	۰/۹۸۸	۰/۱۴۳	CR-BC
پخشیدگی پارابولیک				
C (mg g ⁻¹)	K _p (mg g ⁻¹ min ^{-۰.۵})	R ^۲	SEE	
۵/۵۰	۱/۷۷۰	۰/۸۹۲	۰/۳۰۱	Fe-BC
۳/۱۷	۱/۶۹۱	۰/۸۸۴	۰/۲۹۶	CR-BC



شکل ۴- برازش مدل‌های مختلف سینتیکی الف) شبه مرتبه اول، ب) شبه مرتبه دوم و ج) پخشیدگی پارابولیک بر داده‌های جذب نیترات

جدول ۴ و شکل ۵). مقدار ضریب تبیین (R^2) برای جذب نیترات در محدوده $R^2=0.99$ است که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک‌لایه‌ای لانگمویر برای جذب نیترات می‌باشد. ضریب مدل لانگمویر (q_{max} (mg g⁻¹)) بیان‌کننده حداکثر مقدار جذب تک‌لایه ای تحت شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب می‌باشد، برای q_{max} نیترات در بیوچار اصلاح شده ۸۱/۳ میلی‌گرم بر گرم محاسبه گردید. بالا بودن q_{max} بیوچار اصلاح شده می‌تواند به دلیل بالا بودن سطح ویژه آن ($217/94$ m² g⁻¹)

همدمای جذب نیترات

همدمای جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب می‌باشد. در واقع همدمای جذب چگونگی واکنش‌های بین جاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح می‌کند، بنابراین همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مدنظر می‌باشد (Ahmed et al., 2016). در این پژوهش سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکوویچ برای توصیف همدمای جذب نیترات مورد استفاده قرار گرفت

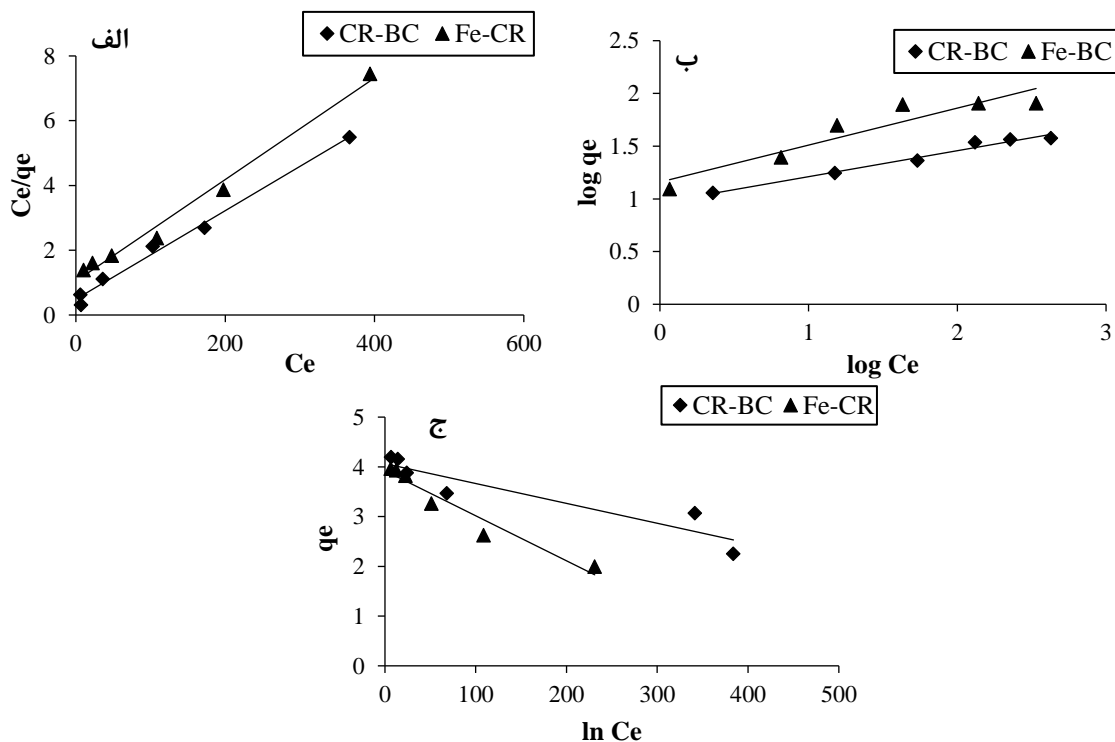
برازش خطی بدست آمده است و در جدول (۴) نمایش داده شده است. هرچه مقادیر K_F و n بیشتر باشد، به ترتیب شدت جذب و مقدار جذب بالاتر خواهد بود و مقدار $1/n$ کوچکتر از یک شرایط جذب مطلوب و همگن عناصر را نشان می‌دهد (Hafshejani et al., 2016). مدل دوپینین-رادشکوچ نیز به خوبی داده‌های حاصل از نتایج آزمایشگاهی را توصیف نمود. مقدار ضریب تبیین برای جذب نیترات در مدل دوپینین-رادشکوچ برای بیوچار و بیوچار اصلاح شده به ترتیب برابر $0/85$ و $0/96$ بود. متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک ضریب β قابل تخمین است که مقدار E برای جذب نیترات به وسیله هر دو نوع بیوچار بیش از 8 کیلوژول بر مول بدست آمد. در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار E بین 8 تا 16 کیلوژول بر مول باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار E کم‌تر از 8 کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (Gupta et al., 2001). بنابراین با توجه به اینکه مقدار متوسط انرژی آزاد جذب توسط Fe-BC برابر $22/36$ کیلوژول بر مول بدست آمده است، بیوچار اصلاح شده با آهن نیترات را از طریق تبادل یونی در سطح و ساختار خود جذب می‌کند، افزایش مقدار ظرفیت تبادل آنیونی در اثر اصلاح شیمیایی نیز موید این نتیجه است. در حالی که جذب نیترات به وسیله بیوچار نی عمدتاً از طریق فیزیکی و رسوب در منافذ کنترل می‌شود.

باشد، همچنین اتصال نیترات به اکسید و هیدروکسید آهن تشکیل شده در بیوچار اصلاح شده می‌تواند به تشکیل کمپلکس های قوی کمک کند. در پژوهش (Wang et al., 2015)، بررسی اثر اصلاح بیوچار بلوط اصلاح شده با لانتانیوم نشان داد، جذب نیترات از مدل لانگمویر پیروی کرد و اصلاح شیمیایی حداکثر جذب تعادلی را $11/2$ واحد افزایش می‌دهد. طبق نتایج به دست آمده و فرضیات مدل لانگمویر جذب نیترات به صورت یک لایه یکنواخت بر روی مکان‌های جذبی جاذب رخ می‌دهد و رسوب سطحی ذرات ممکن است در این فرآیند نقش داشته باشد (Wang et al., 2015).

جدول ۴- مقادیر پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب نیترات.

لانگمویر				
SEE	R^2	K_L	q_m ($^{-1}mg g$)	
0/357	0/995	0/006	81/30	Fe-BC
0/563	0/990	0/006	72/99	CR-BC
فروندلیچ				
SEE	R^2	n	K_F ($^{-1}mg g$)	
0/498	0/755	0/204	13/74	Fe-BC
0/321	0/878	0/410	6/91	CR-BC
دوپینین-رادشکوچ				
SEE	R^2	β	E ($^{-1}mol kJ$)	q_m ($^{-1}mg g$)
0/677	0/964	0/001	22/36	22/49
0/549	0/858	0/007	8/45	42/06

ضرایب مدل فروندلیچ K_F و $1/n$ که به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای جذب یون‌ها می‌باشند، توسط



شکل ۵- برازش مدل‌های هم‌دمای (الف) لانگمویر، (ب) فروندلیچ و (ج) دوپینین-رادشکوچ بر داده‌های تجربی جذب نیترات توسط جاذب‌ها

(۴۸۰ دقیقه) به تعادل رسید. داده‌های سینتیکی جذب نیترات با مدل‌های شبه درجه دوم به خوبی برازش شدند. مدل لانگمویر توانایی خوبی برای شبیه سازی فرایند جذب نیترات توسط جاذب‌ها را دارد و حداکثر مقدار جذب نیترات توسط بیوچار نی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و بیوچار اصلاح شده با آهن براساس این مدل به ترتیب ۷۲/۹۹ و ۸۱/۳۰ میلی گرم بر گرم بود. به طور کلی با توجه به نتایج این پژوهش می توان بیان کرد بیوچار نی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس توانایی قابل قبولی در جذب نیترات دارد، با این حال، اصلاح بیوچار با کلرید آهن سبب بهبود و ارتقا کارایی حذف نیترات از محلول آبی شد. بنابراین، اصلاح بیوچار با نمک فلزات را می توان به عنوان عامل موثر در بهبود ویژگی‌های جاذب در طراحی جاذب مناسب برای آلاینده‌های معدنی از جمله نیترات در نظر گرفت.

"هیچ گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W. and Chen, M. (2016). Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*, 214, 836-851.
- APHA, AWWA, WEF. (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association.
- Azimzadeh, Y., Najafi, N., Reyhanitabar, A. and Oustan, S. (2017). Efficiency of Mg-Al layered double hydroxide for phosphorous removal from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 10(1), 125-138. (In Farsi)
- Bhatnagar, A. and Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 277-296.
- Bidhendi E., M., Asadi, Z., Bozorgian, A., Shahhoseini, A., Gabris, M.A., Shahabuddin, S., Khanam, R. and Saidur, R. (2020). New magnetic $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ doped polyaniline nanocomposite for the effective and rapid removal of nitrate ions from ground water samples. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, ۳۹(1), 13306.
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M. and Ro, K.S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428.
- Dewage, N.B., Liyanage, A.S., Pittman Jr, C.U., Mohan, D. and Mlsna, T. (2018). Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 dispersed on Douglas fir biochar. *Bioresource technology*, 263, 258-265.
- Divband Hafshejani, L., Hooshmand, A., Naseri, A., Soltani Mohammadi, A., Abbasi, F. (2016). Compare of Biochar and Vermicompost Sugarcane Bagasse Performance on Nitrate removal From Contaminated Water and Determine the Optimum Conditions for Adsorption Process, *Iranian Journal of Irrigation & Drainage*, 10(1), 104-116.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
- Gong, Y.P., Ni, Z.Y., Xiong, Z.Z., Cheng, L.H. and Xu, X.H. (2017). Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9), 8326-8335.
- Gupta, V.K., Gupta, M. and Sharma, S. (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste. *Water research*, 35(5), 1125-1134.
- Hafshejani, L.D., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbasi, F. and Bhatnagar, A. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101-111.
- Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y. and Li, X. (2016). Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19), 19107-19115.
- Huang, J., Kankanamge, N. R., Chow, C., Welsh, D. T.,

مقایسه پارامترهای هم‌دمای جذب دو نوع بیوچار، Fe-BC توانایی جذب بالاتری در تمام محدوده‌های غلظت مورد بررسی نیترات داشت. جذب نیترات بر روی CR-BC و Fe-BC براساس هم‌دمای ارائه شده توسط Giles *et al.* (1960) از نوع S است، در این نوع هم‌دمای با افزایش غلظت ماده جذب سطحی شونده در ابتدا افزایش می‌یابد، اما نهایتاً با پر شدن مکان‌های جذب، مقدار جذب کاهش یافته و به صفر می‌رسد. این نوع هم‌دمای نشان می‌دهد که در بیوچار در غلظت‌های کم تمایل کمی به جذب نیترات دارد و این تمایل در غلظت‌های بیش‌تر این عناصر افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش توانایی بیوچار نی اصلاح شده با کلرید آهن در جذب نیترات بررسی شد. مطالعه سینتیکی نشان داد که فرایند جذب در ابتدا سریع بوده و جذب نیترات پس از گذشت ۸ ساعت

- Li, T., and Teasdale, P. R. (2018). Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 63, 174-197.
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M. and Enayatizamir, N. (2019a). Chemical fractions and availability of Zn in a calcareous soil in response to biochar amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(4), 851-864.
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M., Enayatizamir, N. (2019b). Investigation of physicochemical characteristics of biochars derived from corn residue and sugarcane bagasse in different pyrolysis temperature. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(3), 725-739. (In Farsi)
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M. and Enayatizamir, N. (2020). Application of biochar changed the status of nutrients and biological activity in a calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 20(2): 450-459.
- Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M., Taghavi zahedkolaei, M. (2019). Study of Ammonium and Nitrate Adsorption Kinetics and Isotherm by Common reed (*Phragmites australis*) Biochar from Aqueous Solution. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(8), 2009-2021. (In Farsi)
- Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M., Taghavi zahedkolaei, M. (2020a). Synthesis modified biochar-based slow-release nitrogen fertilizer increases nitrogen use efficiency and corn (*Zea mays* L.) growth. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-9.
- Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M., Taghavi zahedkolaei, M. (2020b). Characteristics of conocarpus wastes and common reed biochars as a predictor of potential environmental and agronomic applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-18.
- Krishnan, K.A. and Haridas, A. (2008). Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 527-535.
- Kwiatkowski, M. (2008). Application of fast multivariant identification technique of adsorption systems to analyze influence of production process conditions on obtained microporous structure parameters of carbonaceous adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 314-331.
- Lawrinenko, M., Jing, D., Banik, C. and Laird, D.A. (2017). Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. *Carbon*, 118, 422-430.
- Lehmann, J., and Joseph S. (2009). Biochar for Environmental Management, Science and Technology.
- Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L.A., Lahori, A.H. and Mahar, A. (2016). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment*, 559, 121-129.
- Li, Y., Shao, J., Wang, X., Deng, Y., Yang, H. and Chen, H. (2014). Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption. *Energy & Fuels*, 28(8), 5119-5127.
- Liu, X., Li, Z., Zhang, Y., Feng, R. and Mahmood, I.B. (2014). Characterization of human manure-derived biochar and energy-balance analysis of slow pyrolysis process. *Waste Management*, 34(9), 1619-1626.
- Long, L., Xue, Y., Hu, X. and Zhu, Y. (2019). Study on the influence of surface potential on the nitrate adsorption capacity of metal modified biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(3), 3065-3074.
- Moradi, N. and Karimi, A. (2020). Fe-Modified common reed biochar reduced cadmium (Cd) mobility and enhanced microbial activity in a contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 1-12.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R. and Harris, W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
- Rabie, M., Gheysari, M. and Mirlatif, S.M. (2013). Evaluation of DSSAT model for nitrate leaching under different water and nitrogen rates in maize field. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 17(63), 71-80. (In Farsi)
- Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. (2017). Biochar: a guide to analytical methods. Csiro Publishing.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. and Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Tang, Y., Alam, M. S., Konhauser, K. O., Alessi, D. S., Xu, S., Tian, W. and Liu, Y. (2019). Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 209, 927-936.
- Usman, A.R., Ahmad, M., El-Mahrouky, M., Al-Omran, A., Ok, Y.S., Sallam, A.S., El-Naggar, A.H. and Al-Wabel, M.I. (2016). Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO₃ removal from aqueous solutions. *Environmental Geochemistry and Health*, 38(2), 511-521.
- Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Zhang, M., Thiele-Bruhn, S., Lee, S.S. and Ok, Y.S. (2015). Acid-activated biochar increased sulfamethazine retention in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3), 2175-2186.
- Vu, T.M., Doan, D.P., Van, H.T., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S. and Ngo, H.H. (2017). Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*, 579, 612-619.

- Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H. and Deng, S. (2015). Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere*, 119, 646-653.
- Yang, Q., Wang, X., Luo, W., Sun, J., Xu, Q., Chen, F., Zhao, J., Wang, S., Yao, F., Wang, D. and Li, X. (2018). Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 247, 537-544.
- Yin, Q., Wang, R. and Zhao, Z. (2018). Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production*, 176, 230-240.
- You, H., Li, W., Zhang, Y., Meng, Z., Shang, Z., Feng, X., Ma, Y., Lu, J., Li, M. and Niu, X. (2019). Enhanced removal of $\text{NO}_3\text{-N}$ from water using Fe-Al modified biochar: behavior and mechanism. *Water Science and Technology*, 80(10), 2003-2012.
- Zhan, T., Zhang, Y., Yang, Q., Deng, H., Xu, J. and Hou, W. (2016). Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. *Chemical Engineering Journal*, 302, 459-465.
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y. and Inyang, M. (2012). Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210, 26-32.