



Reduction of nitrate in water using acid and iron-modified biochar

Mehri Boroumand^{1✉} | Mohammad Ali Bahmanyar² | Mehdi Ghajar Sepanlou³ |
Mostafa Emadi⁴

1. Corresponding Author, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: m.boroumand@stu.sanru.ac.ir

2. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: mbahmanyar@sanru.ac.ir

3. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: m.ghajar@sanru.ac.ir

4. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: mostafa.emadi@sanru.ac.ir

Article Info

Article type:

Research Article

Article history:

Received 02 March 2025

Received in revised form 22

August 2025

Accepted 20 September 2025

Published online 21 November
2025

Keywords:

Adsorbent,

Adsorbate,

Aqueous medium,

Equilibrium time,

Isotherm, Optimum pH.

ABSTRACT

The presence of nitrate in drinking water is a major global concern. Various methods have been explored for nitrate removal, among which adsorption using low-cost and readily available adsorbents holds a special position; however, challenges remain in the adsorption of anions such as nitrate. In this study, biochar derived from rice straw, produced at 600 °C, was evaluated as a nitrate adsorbent. To enhance adsorption performance, the biochar was modified with 1 N hydrochloric acid and with trivalent iron at two different pH values (2 and 6). Experiments were conducted in a randomized design to compare the efficiency of different treatments. Results indicated that all treatments improved nitrate adsorption, with the highest uptake observed for iron-modified biochar at pH 2, showing approximately 53% higher adsorption than unmodified biochar. Optimization revealed that maximum adsorption occurred at a contact time of 90 minutes and pH 3. In examining the effect of adsorbent dose, 0.625 g/L provided the highest adsorption capacity per unit mass, although increasing the adsorbent dose increased the overall nitrate removal percentage. Furthermore, increasing the initial nitrate concentration up to 100 mg/L raised the adsorption capacity to about 30 mg/g. Adsorption isotherm analysis indicated that the Langmuir model provided the best fit. These findings suggest that rice straw biochar produced at 600 °C and modified with trivalent iron at pH 2 can serve as an effective adsorbent for nitrate removal from aqueous environments.

Cite this article: Boroumand, M., Bahmanyar, M.A., Ghajar Sepanlou, M., & Emadi, M. (2025). Reduction of nitrate in water using acid and iron-modified biochar. *Journal of Natural Environment*, 78 (3), 439-454. DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2025.390307.2767>



کاهش میزان نیترات آب با کاربرد زغال زیستی اصلاح شده با اسید و آهن

مهری برومند^۱ | محمد علی بهمنیار^۲ | مهدی قاجار سپانلو^۳ | مصطفی عمادی^۴

۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: m.boroumand@stu.sanru.ac.ir
۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: mbahmanyar@sanru.ac.ir
۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: m.ghajar@sanru.ac.ir
۴. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: mostafa.emadi@sanru.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۱۲ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۵/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۹ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۸/۳۰ کلیدواژه‌ها: pH بهینه، جاذب، جذب شونده، زمان تعادل، محیط آبی هم‌دماهای جذب.	مصرف آب آلوده به نیترات یکی از نگرانی‌های جدی در سطح جهان است. روش‌های متعددی برای حذف نیترات از آب بررسی شده‌اند که در میان آنها، جذب به وسیله جاذب‌های ارزان و در دسترس جایگاه ویژه‌ای دارد؛ با این حال، همچنان چالش‌هایی در جذب آنیون‌هایی مانند نیترات وجود دارد. در این پژوهش، زغال زیستی حاصل از کاه برنج تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان جاذب نیترات مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بهبود کارایی جذب، زغال زیستی با اسید هیدروکلریک ۱ نرمال و همچنین با آهن سه ظرفیتی در دو pH مختلف (۲ و ۶) اصلاح شد. آزمایش‌ها در قالب طرح تصادفی انجام و کارایی تیمارهای مختلف مقایسه شد. نتایج نشان داد که تمام تیمارها موجب افزایش ظرفیت جذب نیترات شدند، به طوری که بیشترین میزان جذب مربوط به زغال زیستی اصلاح شده با آهن سه ظرفیتی در $pH=2$ بود و کارایی جذب آن حدود ۵۳ درصد بیشتر از زغال زیستی خام بود. بهینه‌سازی شرایط جذب برای این تیمار نشان داد که بیشترین جذب در زمان تماس ۹۰ دقیقه و $pH=3$ رخ می‌دهد. در بررسی اثر میزان جاذب، مقدار ۰/۶۲۵ گرم بر لیتر بیشترین جذب نیترات در واحد جرم جاذب را ایجاد کرد، هرچند با افزایش مقدار جاذب، درصد کل حذف نیترات از محلول نیز بیشتر شد. همچنین با افزایش غلظت اولیه نیترات تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ظرفیت جذب تا حدود ۳۰ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. هم‌دماهای جذب (ایزوترم) لانگمویر بهترین برازش را نشان داد. نتایج این پژوهش حاکی از آن بود که زغال زیستی تولیدشده از کاه برنج در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، در صورت اصلاح با آهن سه ظرفیتی در $pH=2$، ممکن است بتواند به عنوان یک جاذب مؤثر برای کاهش نیترات از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

استناد: برومند، مهری؛ بهمنیار، محمد علی؛ قاجار سپانلو، مهدی، و عمادی، مصطفی (۱۴۰۴). کاهش میزان نیترات آب با کاربرد زغال زیستی اصلاح شده با اسید و آهن. محیط زیست طبیعی، ۷۸ (۳)، ۴۳۹-۴۵۴.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2025.390307.2767>



© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

دسترسی بشر به آب آشامیدنی سالم یک موضوع بسیار مهم است اما حدود ۱۱ درصد از جمعیت جهان هنوز به آب تمیز دسترسی ندارند (WHO, 2019). مشکل بزرگ آلودگی آب در سراسر جهان آلودگی با ترکیبات حاوی نیتروژن مانند نیترات، نیتريت و آمونیوم است (Ward et al., 2018). قرار گرفتن در معرض غلظت‌های بالای نیترات می‌تواند باعث سقط جنین، شیوع سرطان‌ها به‌عنوان مثال معده، مری، مثانه، کلیه و مشکلات محیط‌زیستی مختلف از جمله یوتریفیکاسیون، تکثیر جلبک‌های مضر، هیپوکسی/آنکسی و از دست دادن تنوع زیستی آبی شود (Shang et al., 2020).

به‌دلیل حلالیت بالای نیترات در آب، این ترکیب به‌سرعت در محیط‌های آبی منتشر شده و به‌راحتی به منابع آب شرب انسان نفوذ می‌کند. تشخیص نیترات در آب دشوار است، چراکه بی‌بو، بی‌مزه بوده و از نظر ظاهری نامشهودند، اما با این حال، ترکیباتی بالقوه سمی و خطرناک به‌شمار می‌آیند. WHO حداکثر میزان مجاز دریافت روزانه نیترات را $0.7-0.3$ میلی‌گرم بر کیلوگرم تعیین کرده است. برای منابع آب انسانی، حداکثر سطح 50 میلی‌گرم در لیتر و همچنین مقدار شاخص کیفیت 25 میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است (WHO, 2017). بنابراین، نیاز است که این مواد مغذی بیش از حد از آب حذف گردد. انواع روش‌های رایج برای حذف مواد مغذی محلول از آب و فاضلاب از جمله روش‌های زیستی، تبادل یونی، روش‌های جذب، رسوب شیمیایی، انعقاد الکتریکی و فرایندهای غشایی مورد بررسی قرار گرفته است (Bhanvase et al., 2017). جذب به‌دلیل سهولت در طراحی و اجرا به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک فناوری حذف نیترات استفاده شده (Bhatnagar et al., 2011) و نتایج رضایت‌بخشی را به خصوص با جاذب‌های مبتنی بر مواد معدنی یا اصلاح شده در سطح ارائه می‌دهد (Yin et al., 2017). اخیراً استفاده از جاذب‌های با بازدهی بالا و سازگار با محیط‌زیست به یکی از موضوعات اصلی در زمینه تصفیه آب تبدیل و توسعه یافته است. زغال زیستی به‌تدریج به‌عنوان یک جاذب کم هزینه در تصفیه آب برای حذف موفقیت‌آمیز آلاینده‌ها از فاضلاب استفاده گردیده است (Yan et al., 2017; Heaney et al., 2020). این ماده غنی از کربن از طریق تجزیه حرارتی زیست‌توده‌ها، از جمله ضایعات کشاورزی و جنگلداری، لجن شهری، کود و سایر مواد غنی از کربن تشکیل شده است (Wang et al., 2020). مطالعات نشان داده‌اند که زغال زیستی وقتی که از مواد اولیه و شرایط پیرولیز مختلف به‌دست آیند، دارای خاصیت جذب عالی برای تصفیه آب است (Cheng et al., 2021). ویژگی‌های زغال زیستی که آن را برای جذب امکان‌پذیر می‌سازد شامل سطح ویژه بزرگ، ساختار منافذ توسعه‌یافته، محتوای کربن بالا، گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن زیاد، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و وجود عناصر فلزی در ساختار آن می‌باشد (Hassan et al., 2020).

Xia و همکاران (۲۰۲۰) زغال زیستی حاصل از بقایا و کاه ذرت در دمای 500 درجه سانتی‌گراد در جهت حذف نیترات از رواناب کشاورزی استفاده نمودند. این محققین ظرفیت جذب این زغال زیستی را برای نیترات $2/659$ میلی‌گرم بر گرم عنوان نمودند و بیان کردند که فرایندهای جذب طبیعی ممکن است در تمام مکان‌های سطح زغال زیستی با برهمکنش قوی بین زغال زیستی و یون نیترات رخ دهد. Marzi و همکاران (۲۰۱۵) از زغال زیستی تهیه شده از الیاف خرما جهت خارج‌سازی نیترات از منابع آب استفاده کردند و زغال زیستی تهیه شده در دمای 600 درجه نسبت به زغال‌های تهیه شده در دماهای 450 و 750 درجه سانتی‌گراد توانایی بیشتری در جذب و خارج‌سازی نیترات نشان داد. در این بررسی، فاکتورهای محیطی مانند pH و مقدار میزان جاذب از عوامل تأثیرگذار در جذب نیترات از آب عنوان شد. Yin و همکاران (۲۰۱۸) مطالعات قبلی جذب نیترات را با استفاده از زغال زیستی ساخته شده از بقایای مختلف کشاورزی و جنگلی بررسی نمودند. زغال زیستی تهیه شده با بلال ذرت در دمای 600 درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب نیترات $14/46$ میلی‌گرم بر گرم را نشان داد (Zhao et al., 2018). هنگام ارزیابی زغال زیستی تهیه شده از پوسته برنج حاصل از تجزیه در اثر حرارت به کمک مایکروویو، بازدهی حذف نیترات 75 درصد به‌دست آمد (Shukla et al., 2018). Heaney و همکاران (۲۰۲۰) با استفاده از خاک اره چوب راش به‌عنوان جاذب، مشخص نمودند که با افزایش غلظت اولیه از 1 به 20 میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت حذف نیترات افزایش می‌یابد. این آزمایش‌ها اثربخشی جاذب‌های مبتنی بر زغال زیستی را برای حذف نیترات در یک محیط آبی نشان می‌دهند.

با وجود مزایای متعدد زغال زیستی، استفاده از زغال زیستی خام برای حذف نیترات از آب همچنان با چالش‌هایی همراه است. به‌عنوان مثال، Gai و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که 12 نوع زغال زیستی تولیدشده از پوسته بادام‌زمینی، کاه ذرت و گندم،

توانایی قابل توجهی در حذف نیترات نداشتند. نتایج مشابهی نیز برای زغال‌های زیستی تهیه‌شده از ذرت و چوب بلوط در دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (Hollister et al., 2013)، پوسته کاکائو و بلال ذرت در دمای ۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد (Hale et al., 2013) و همچنین باگاس نیشکر، پوسته بادام‌زمینی، چوب فلفل و بامبو در دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (Yao et al., 2012; Hale et al., 2013) به‌دست آمده است. محدودیت اصلی جذب نیترات توسط زغال زیستی به دافعه الکترواستاتیکی بین سطح با بار منفی زغال زیستی و آنیون نیترات (NO_3^-) برمی‌گردد (Heaney et al., 2020). در فاز آبی، نیترات به‌دلیل انحلال کامل HNO_3 در آب، به شکل یونی پایدار وجود دارد و بدون پروتونه‌کردن سطح جاذب یا بارگذاری ذرات فلزی با بار مثبت، کارایی جذب پایین خواهد بود (Qiu et al., 2022). به‌منظور غلبه بر این مشکل، اصلاح سطح زغال زیستی با روش‌هایی مانند پروتونه‌سازی گروه‌های عاملی منفی یا بارگذاری اکسیدها/هیدروکسیدهای فلزی انجام می‌شود. به عنوان نمونه، Zameni و همکاران (۲۰۲۴) از زغال زیستی حاصل از کاه برنج، پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده‌چوب نراد برای حذف نیترات استفاده کردند و دریافتند که زغال زیستی کاه برنج بیشترین ظرفیت جذب را دارد. این محققان با اصلاح این جاذب توسط کلرید آهن، ظرفیت جذب نیترات را به‌طور چشمگیری افزایش دادند. به گفته‌ها، یون‌های آهن با بار مثبت به‌عنوان پل‌های کاتیونی روی سطح منفی زغال زیستی عمل کرده و باعث بهبود جذب آنیون نیترات می‌شوند.

استان مازندران به‌عنوان یکی از قطب‌های اصلی کشاورزی کشور، مصرف بالایی از کودهای شیمیایی به‌ویژه کودهای نیتروژنه دارد. به‌همین دلیل، آلودگی منابع آب به نیترات به یکی از نگرانی‌های جدی این منطقه تبدیل شده است. استفاده از روش‌های ساده، کم‌هزینه، با مواد اولیه در دسترس و کارایی مناسب می‌تواند در کاهش این آلودگی‌ها نقش مهمی ایفا کند. با توجه به کشت گسترده برنج در این استان، حجم زیادی از ضایعات کشاورزی به‌ویژه کاه برنج تولید می‌شود که غالباً بدون استفاده باقی‌مانده و سوزانده می‌شود. بررسی منابع نشان داده است که تبدیل این ضایعات به زغال زیستی، راهکاری مؤثر برای جذب آلاینده‌ها از آب است. با این حال، جذب آلاینده‌های آنیونی نظیر نیترات توسط زغال زیستی همچنان با چالش‌هایی مواجه است که عمدتاً ناشی از دافعه الکترواستاتیکی بین سطح با بار منفی زغال زیستی و آنیون نیترات می‌باشد. اگرچه تاکنون پژوهش‌های متعددی برای افزایش کارایی جذب نیترات از طریق روش‌هایی مانند پروتونه‌کردن سطح زغال زیستی انجام شده، اما هنوز روش بهینه و کارآمدی که بتواند به‌طور مؤثر این محدودیت را برطرف کند، به‌طور قطعی معرفی نشده است. بر این اساس، پژوهش حاضر با هدف استفاده از ضایعات در دسترس (کاه برنج) و تبدیل آن به زغال زیستی برای کاهش غلظت نیترات موجود در آب انجام گرفت.

روش‌شناسی پژوهش

تهیه زغال زیستی: ابتدا کاه برنج پس از شستشو با آب مقطر در آون با حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس در کوره الکتریکی با شیب دمایی ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در شرایط در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا به زغال زیستی تبدیل گردید. در واقع بعد از گذشت حدود ۱ ساعت کوره به دمای مورد نظر رسید و ۲ ساعت نیز در این دما باقی ماند. برخی از خصوصیات زغال زیستی تولیدی در جدول ۱ ارائه شده است. به‌منظور افزایش کارایی و بالا بردن توان جذب، زغال زیستی‌ها با HCl و آهن III اصلاح گردیدند.

خصوصیات زغال زیستی تهیه شده: درصد عملکرد زغال زیستی‌های تولید شده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید. درصد ماده آلی زغال زیستی، از محاسبه اختلاف وزن زغال زیستی و خاکستر باقی‌مانده از سوزاندن آن با آب اکسیژنه ۳۵٪ در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. میزان خاکستر کل زغال زیستی از قرار دادن آن در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۱۲ ساعت و از طریق رابطه ۲ تعیین گردید. EC و pH در عصاره ۱ به ۲۰ اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی زغال‌های زیستی نیز به روش Bower و همکاران (۱۹۵۲) تعیین شد. جهت شناسایی گروه‌های عاملی سطحی زغال زیستی، از دستگاه اسپکتروسکوپ سنجش مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) بهره گرفته شد.

$$\text{درصد عملکرد زغال} = \frac{\text{وزن زیستی زغال تولید شده (گرم)}}{\text{وزن ماده خام آون خشک شده (گرم)}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$\text{درصد خاکستر زغال} = \frac{\text{وزن خاکستر تولید شده (گرم)}}{\text{وزن زیستی زغال اولیه (گرم)}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

جدول ۱- برخی خصوصیات زغال زیستی تولید شده از کاه برنج

عملکرد (درصد)	خاکستر (درصد)	pH	هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر)	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار بر کیلوگرم)	ماده آلی (درصد)
۲۷/۴۳	۰/۳۸	۹/۵۴	۴/۲	۵۶/۰۴	۵۵/۲

اصلاح زغال زیستی با آهن: جهت تهیه زغال زیستی اصلاح شده با آهن، سطح زغال زیستی چندین بار با آب مقطر شستشو و به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. ۵ گرم از زغال زیستی در ۱ لیتر محلول حاوی ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر آهن (III) که از نمک FeCl_3 تهیه گردیده، غوطه ور گردید. برای مقایسه تأثیر pH محلول آهن بر کارایی حذف نیترات، با استفاده از HCl ۰/۱ مولار یا NaOH ۰/۱ مولار، pH محلول در ۶ تنظیم شد. سپس مخلوط زغال زیستی ها و محلول آهن (III) هم در pH پایه که حدود ۲ بود (زغال زیستی آهن ۲) و هم در $\text{pH} = ۶$ (زغال زیستی آهن ۶) به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه شیکر قرار داده شد تا به طور یکنواخت تکان داده شود. و در ادامه با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف و زغال زیستی های برجا مانده با آب مقطر چندین بار شستشو شده تا آهن آزاد حذف شود. پس از آن در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند (Samsuri et al., 2013).

اصلاح زغال زیستی با HCl: برای تهیه زغال زیستی های اصلاح شده با اسید (زغال زیستی اسیدی) نیز، زغال زیستی ها با اسید کلریدریک با نسبت ۱:۲۰ به مدت ۲ ساعت بوسیله دستگاه شیکر مخلوط شدند. پس از سه بار اسیدشویی، نمونه ها با آب مقطر شستشو شده و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردیدند (Sadegh-Zadeh et al., 2018).

انتخاب بهترین جاذب: جهت انتخاب بهترین جاذب با بیشترین میزان جذب نیترات از محلول آبی، مقدار معینی از زغال زیستی ساده و اصلاح شده با اسید و آهن (۰/۵ گرم) به لوله سانتریفوژ ۵۰ میلی لیتری اضافه شد، سپس ۴۰ میلی لیتر از محلول نیترات پتاسیم با غلظت مشخصی از نیترات به لوله ها افزوده و مدت زمان معینی تکان داده شدند. در نهایت مقادیر نیترات باقیمانده در محلول به روش رنگ سنجی تعیین گردید. این آزمایشات در سه تکرار انجام شد.

تعیین شرایط بهینه (زمان تماس، pH و میزان جاذب) جذب نیترات

تعیین زمان تماس بهینه: جهت تعیین زمان تماس بهینه (تعادل)، به ۴۰ میلی لیتر محلول نیترات پتاسیم با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۵ گرم زغال زیستی اضافه شد. سپس در زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۳۰۰ دقیقه در دمای محیط بر روی دستگاه شیکر مخلوط و پس از آن صاف شدند. در انتها غلظت نهایی نیترات در محلول به روش سالیسیلیک اسید اندازه گیری گردید (Keeney and Nelson, 1982). این آزمایشات سه بار تکرار شد. در نهایت ظرفیت جذب تعادلی زغال زیستی ها از رابطه (۳) و درصد جذب آن از رابطه (۴) محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

در معادله های بالا، q_e : مقدار نیترات جذب شده بر جرم جاذب (میلی گرم بر کیلوگرم)، C_0 : غلظت اولیه نیترات در محلول (میلی گرم بر لیتر)، C_e : غلظت تعادلی نیترات در محلول (میلی گرم بر لیتر)، V : حجم محلول نیترات (لیتر)، m : جرم جاذب (کیلوگرم) و R : درصد حذف نیترات می باشد.

تعیین pH بهینه: جهت تعیین pH بهینه، pH محلول نیترات پتاسیم با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر با استفاده از محلول سود (NaOH) ۰/۱ نرمال و اسید کلریدریک (HCl) ۰/۱ نرمال در pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ تنظیم شد. سپس در سه تکرار مقدار ۰/۵ گرم از زغال زیستی به همراه ۴۰ میلی لیتر از هر محلول با pH مشخص تا زمان تعادل مخلوط شدند. در نهایت غلظت

نهایی نیترات در هر محلول اندازه‌گیری و طبق معادلات ۱ و ۲ ظرفیت جذب تعادلی زغال زیستی‌ها و درصد جذب آن محاسبه گردید.

تعیین میزان جاذب: مقادیر ۰/۲۵ تا ۱ گرم زغال زیستی در سه تکرار به‌همراه ۴۰ میلی‌لیتر محلول نیترات با pH بهینه تا زمان تعادل، مخلوط غلظت نهایی نیترات در محلول اندازه‌گیری شد. در نهایت طبق معادله‌های ۱ و ۲ ظرفیت جذب تعادلی زغال زیستی‌ها و درصد جذب آن محاسبه گردید.

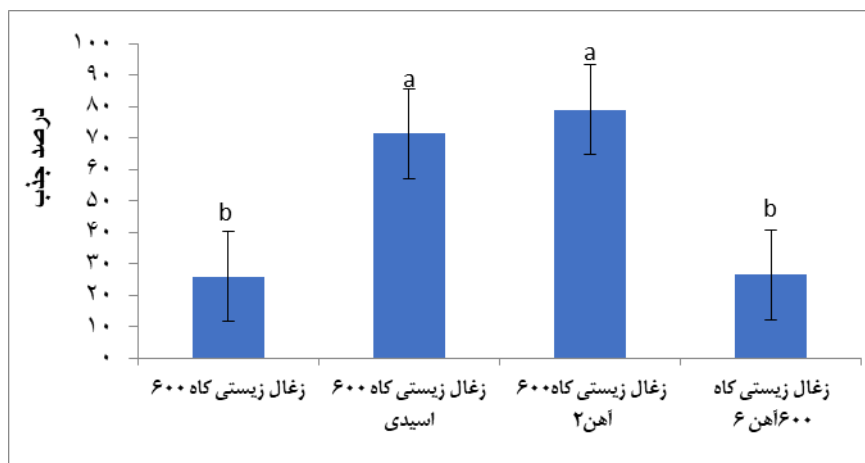
اثر غلظت اولیه جذب شونده (نیترات): برای کمی نمودن مقادیر جذب و توانایی جذب جاذب، مقدار ۰/۰۵ گرم از زغال زیستی به‌همراه مقدار ۴۰ میلی‌لیتر (معادل ۱/۲۵ گرم بر لیتر) محلول نیترات با غلظت‌های ۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را در pH ۷، برای مدت زمان ۹۰ دقیقه مخلوط و در نهایت غلظت نیترات باقیمانده تعیین شد سپس ظرفیت جذب تعادلی زغال زیستی‌ها و درصد جذب آن با استفاده از معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه گردید. آزمایش‌های فوق سه بار تکرار شدند.

تجزیه و تحلیل آماری: تحلیل داده‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی با کمک نرم‌افزارهای SPSS و Excel انجام شد. نمودارها و جدول‌ها نیز با کمک نرم‌افزار Excel رسم گردید.

یافته‌های پژوهش و بحث

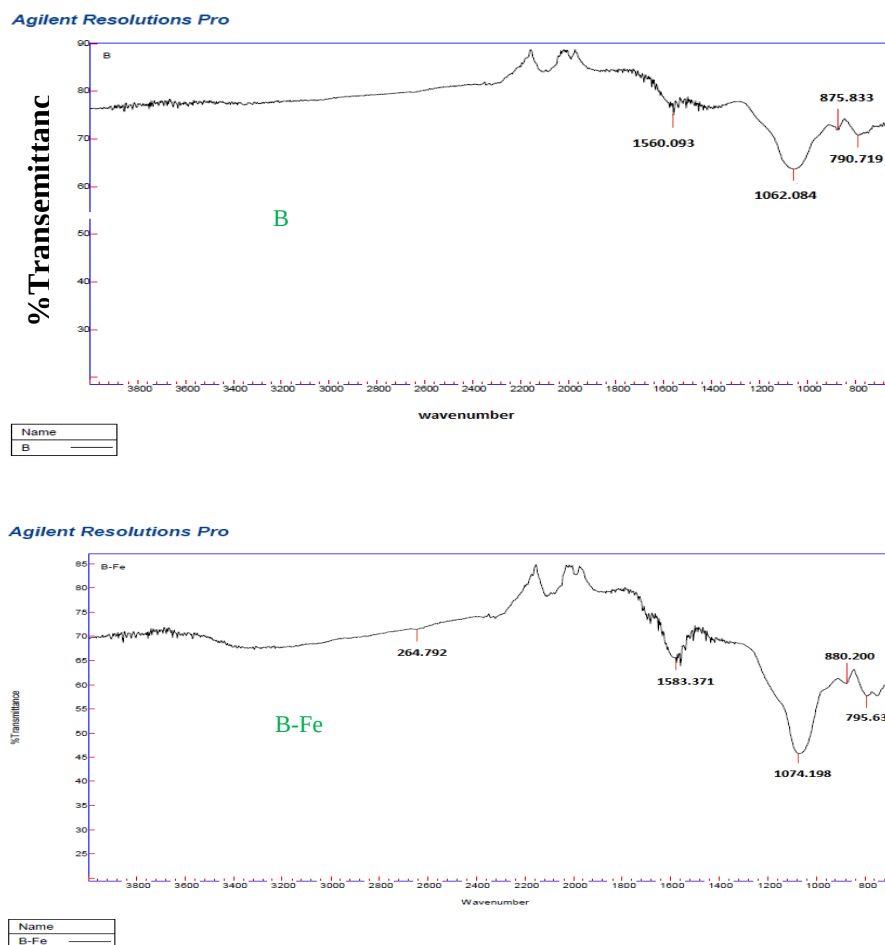
نتایج حاصل از مقایسه میانگین درصد جذب نیترات توسط زغال زیستی‌های اصلاح شده با اسید کلریدریک، آهن در pH=۶ و pH=۲ در شکل ۱ ارائه شده است. زغال زیستی اصلاح شده توسط آهن در pH=۲ توانست حدود ۷۹ درصد مقدار نیترات موجود در محلول را حذف نماید و نسبت به زغال زیستی اصلاح شده توسط آهن در pH=۶ مقدار بالاتری را نشان داد اما از نظر آماری با زغال زیستی اصلاح شده توسط اسید در یک رده قرار گرفت. به‌نظر می‌رسد شرایط اسیدی تأثیر بیشتری در افزایش جذب نیترات توسط زغال زیستی داشته است. از آنجا که مطابق شکل ۱ زغال زیستی اصلاح شده با آهن در pH=۲ بیشترین کارایی جذب نیترات را نشان داد به‌عنوان جاذب برتر انتخاب و در ادامه عوامل مؤثر بر افزایش جذب نیترات به‌وسیله آن مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج با یافته‌های Ma و همکاران (۲۰۲۵) مطابقت دارد. این محققین اظهار داشتند که اصلاح با اسید و آهن به طور قابل توجهی ظرفیت جذب نیترات را افزایش داد، به‌طوری که بازدهی حذف در شرایط بهینه به بیش از ۹۰ درصد افزایش یافت. Yin و همکاران، (۲۰۱۶) اظهار داشتند که زغال زیستی اصلاح شده، کارایی بالایی برای جذب آلاینده‌ها در خاک و آب دارد. اصلاح شیمیایی زغال زیستی می‌تواند خواص فیزیکی و شیمیایی آن (به‌عنوان مثال سطح ویژه، اندازه منافذ، وزن مولکولی، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، مقدار و نوع گروه‌های عاملی) را تغییر داده و در نتیجه توانایی آن را افزایش دهد (Jin et al., 2016; Tan et al., 2014; Nazari و همکاران (۲۰۱۹) نیز اعلام کردند که اصلاح با اسیدهای آلی و معدنی سبب بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال زیستی مانند سطح ویژه، اندازه منافذ، ظرفیت تبادل کاتیونی، نوع گروه‌های عاملی می‌شود. Li و همکاران (۲۰۱۴) بیان کردند که با استفاده از اسید جهت اصلاح زغال‌های زیستی دیواره منافذ شکسته شده و منافذ میکرو به منافذ مزو و ماکرو گسترش می‌یابند که سبب ایجاد گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، کتون و سایر گروه‌های اکسیژن‌دار بیشتری در زغال زیستی اصلاح شده می‌گردند. اصلاح با نمک فلز می‌تواند ساختارهای اکسی هیدروکسید فلزات را در ساختمان و سطح زغال‌های زیستی ایجاد کرده سطوح کربناتی زغال‌های زیستی را با گروه‌های اکسونیوم جایگزین و یا پپوشاند و به این صورت جذب آنیون‌ها و ظرفیت آن را جهت جذب افزایش می‌دهند (Lawrinenko et al., 2017). پتانسیل تخلخل‌سازی اصلاح با نمک فلزات و نقش آن به‌عنوان آب‌زدایی قوی از دیگر عوامل مؤثر در افزایش سطح ویژه می‌باشد (Kim et al., 2001). تاکنون از نمک‌های $MgCl_2$ ، $ZnCl_2$ و $FeCl_3$ به‌عنوان عامل فعال کننده به‌منظور تولید منافذ بیشتر در ساختارهای کربنی استفاده شده است (Liu et al., 2013). Khajavi-Shojaei و همکاران (۲۰۲۱) تأثیر اصلاح زغال زیستی را با روش‌های مختلف شیمیایی شامل استفاده از کلرید آهن، کلرید منیزیم و کلرید کلسیم و کاربرد روش‌های مختلف اصلاح سطحی شامل استفاده از اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال‌های زیستی نی و بقایای ذرت بررسی نمودند. این محققین بیشترین مقدار سطح ویژه، ظرفیت تبادل کاتیونی و

ظرفیت تبادل آنیونی را در تیمارهای زغال زیستی نی اصلاح شده با آهن و در زغال زیستی بقایای ذرت اصلاح شده با منیزیم مشاهده نمودند. محتوای کربن و نسبت N/C در تیمارهای اصلاح شده با اسید، باز و نمک فلزات کمتر از نمونه‌های اولیه بود و کاهش محتوای اکسیژن، نسبت C/O و C/H را در تمامی تیمارهای اصلاح شیمیایی و سطحی گزارش نمودند. نتایج کلی پژوهش آنان نشان داد که روش‌های مختلف اصلاح زغال زیستی در بهینه‌سازی ویژگی‌های آن، با توجه به هدف از کاربرد و استفاده آن، بسیار مؤثر است. Daraje و همکاران (۲۰۲۱) بیان نمودند که که مهمترین کلید در جذب نیترات برهمکنش الکترواستاتیکی است از آنجا که یون‌های نیترات دارای بار منفی هستند و سطح جاذب دارای بار مثبت است این امر سبب افزایش برهمکنش الکترواستاتیکی بین یون‌های نیترات و زغال زیستی می‌گردد.



شکل ۱- اثر اصلاح زغال زیستی تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد با اسید و آهن سه ظرفیتی در pH های ۲ و ۶ بر مقدار جذب نیترات

اثر اصلاح زغال زیستی با آهن در pH=۲ بر گروه‌های عاملی سطحی زغال زیستی: همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود نتایج حاصل از بررسی گروه‌های عاملی سطحی به‌وسیله FTIR نشان داد که اصلاح با آهن در pH=۲ می‌تواند سبب تغییر در گروه‌های عاملی بر روی سطح زغال زیستی گردد. بررسی طیف FTIR نمونه بایوچار خام نشان داد که باند پهن در ناحیه $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش O-H گروه‌های هیدروکسیل در الکل‌ها، فنول‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک است که به دلیل وجود پیوند هیدروژنی، پهن و گسترده ظاهر شده است (Coates, 2000; Li et al., 2022). حضور این باند بیانگر وجود گروه‌های اکسیژن‌دار و رطوبت سطحی در ساختار زغال زیستی می‌باشد که نقش مهمی در برهم‌کنش با آلاینده‌ها دارند. پیک مشاهده شده در 1560 cm^{-1} به کشش C=C در ساختارهای آروماتیک و یا کشش نامتقارن یون کربوکسیلات (COO^-) نسبت داده می‌شود (Silverstein et al., 2014) که نشان دهنده وجود چارچوب آروماتیکی پایدار در زغال زیستی است. باند 1062 cm^{-1} با کشش C-O در الکل‌ها، فنول‌ها و استرها و همچنین کشش C-N در آمین‌های نوع اول و دوم مرتبط بوده و حضور آن مؤید وجود گروه‌های قطبی سطحی با قابلیت پیوند و تبادل یونی است (Smith, 2017). پیک‌های 875 cm^{-1} و 790 cm^{-1} به خمشی برون صفحه C-H در آلکن‌ها و یا حلقه‌های آروماتیک نسبت داده می‌شوند که بیانگر ساختار آروماتیکی و حضور باندهای دوگانه غیراشباع در ماتریس کربنی زغال زیستی می‌باشد (Hsieh, 2024). این نتایج نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و ساختار آروماتیکی زغال زیستی می‌تواند در جذب و نگهداشت آلاینده‌ها، به‌ویژه ترکیبات نیتروژنه، نقش مؤثری ایفا کنند. زغال زیستی به‌طور معمول دارای یک بار سطحی منفی در pH خنثی است که برای جذب آنیون‌ها مانند نیترات مطلوب نیست (Haghighi Mood et al., 2021; Quinn et al., 2023).



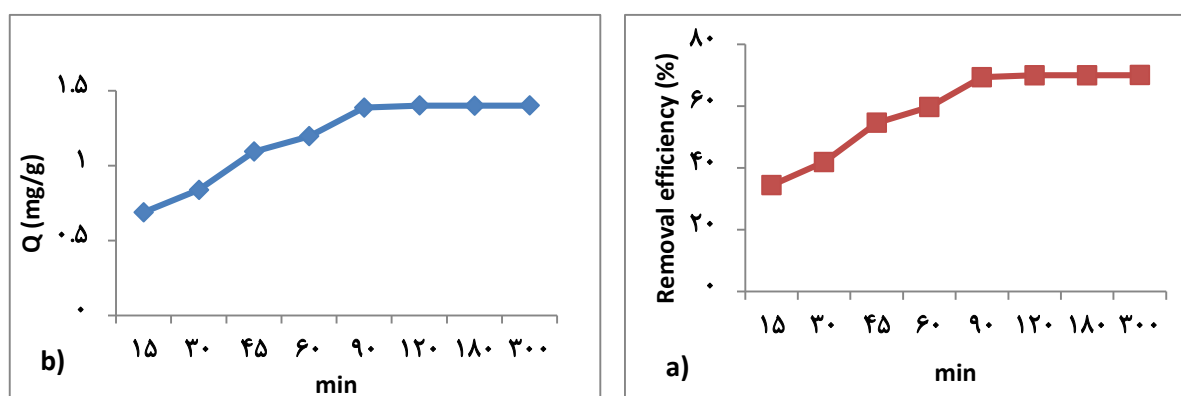
شکل ۲- بررسی گروه‌های عاملی سطحی به وسیله FTIR: (B) مربوط به زغال زیستی و (B-Fe) مربوط به زغال زیستی اصلاح شده با آهن در $\text{pH} = 2$

روش‌های اصلاح متفاوتی برای بهبود زغال زیستی استفاده شده است. ظرفیت جذب آنیون گروه‌های عاملی اولیه با بار مثبت مانند آمیدها، آمین‌های آروماتیک و گروه‌های پیریدینی می‌توانند مکان‌های مناسبی برای جذب یون‌های نیتрат با بار منفی باشند (Zhang, Yin et al., 2017; Haghighi Mood et al., 2024) و همکاران (۲۰۲۰) اعلام کردند که به‌طور کلی، ظرفیت جذب آمونیوم زغال زیستی اصلاح نشده نسبتاً کم بوده و در سطوح کمتر از ۲۰ میلی‌گرم بر گرم است. این جذب عمدتاً از طریق تبادل یونی و/یا برهمکنش با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن روی سطوح زغال زیستی انجام می‌شود. میل ترکیبی برای نیترات به‌دلیل دافعه الکترواستاتیکی توسط سطوح زغال زیستی دارای بار منفی حتی کمتر است. زغال زیستی اصلاح شده توسط فلزات به‌دلیل تغییر در بار سطحی و افزایش اکسیدهای فلزی روی سطح زغال زیستی ظرفیت قابل توجه بالاتری برای حذف آمونیوم، نیترات و فسفات نسبت به زغال زیستی اصلاح نشده دارند. شرایط محیطی در فاز آبی، از جمله دما، pH و یون‌های همزمان، می‌توانند به‌طور قابل توجهی جذب نیتروژن و فسفر توسط زغال زیستی را تغییر دهند که نشان‌دهنده اهمیت پارامترهای پردازش بهینه برای حذف نیتروژن و فسفر است. Zameni و همکاران (۲۰۲۴) از زغال زیستی کاه برنج اصلاح شده با آهن جهت حذف نیترات استفاده نمودند. این محققین پس از بررسی جاذب‌ها با FTIR اعلام کردند که گروه‌های عاملی در سطح جاذب می‌تواند نقش مهمی را در میزان جذب ایفا کند.

عوامل مؤثر بر جذب نیترات

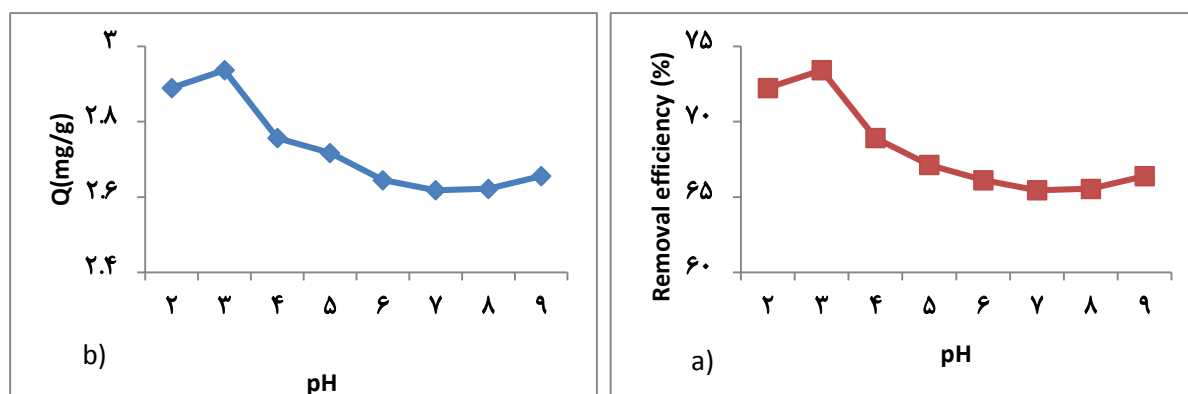
اثر زمان تماس: همان‌طور که شکل ۳a نشان می‌دهد، درصد حذف نیترات از محلول توسط زغال زیستی تا ۹۰ دقیقه افزایش یافته و پس از آن، این مقدار تغییر چندانی نکرده و تقریباً ثابت باقی ماند. مشابه این روند برای ظرفیت جذب نیترات نیز مشاهده

شد و با گذشت زمان ۹۰ دقیقه روند افزایشی آن متوقف و مقدار آن تغییرات چشمگیری نشان نداد. به نظر می‌رسد در ابتدا به دلیل زیاد بودن مکان‌های خالی در سطح جاذب، مقدار جذب افزایش یافت و پس از زمان ۹۰ دقیقه با کاهش مکان‌های خالی مقدار جذب نیترات نیز کاهش پیدا کرد و دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل رسیده و نرخ جذب نیترات به سطح جاذب و نیز نرخ برگشت یون از سطح ذرات جاذب به درون محلول برابر شد (Karthikeyan *et al.*, 2019). این پدیده با گزارش Zhou و همکاران (۲۰۲۵) نیز هم‌خوانی دارد که در مطالعه سینتیک و مکانیسم جذب نیترات توسط زغال زیستی اصلاح‌شده، بیان کردند که مرحله اولیه جذب به دلیل تعداد بالای محل‌های آزاد بر سطح جاذب بسیار سریع است، اما اشباع تدریجی این محل‌ها منجر به کاهش نرخ جذب در مراحل بعدی می‌شود. Demiral و Gündüzoglu (۲۰۱۰) نشان دادند که کارایی حذف نیترات در لحظات اولیه بیشتر است. این محققین ذکر کردند که دلیل این پدیده وجود محل‌های خالی زیاد در لحظات اولیه روی جاذب است و با گذشت زمان این محل‌ها توسط مولکول‌های نیترات اشغال می‌شود که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد.



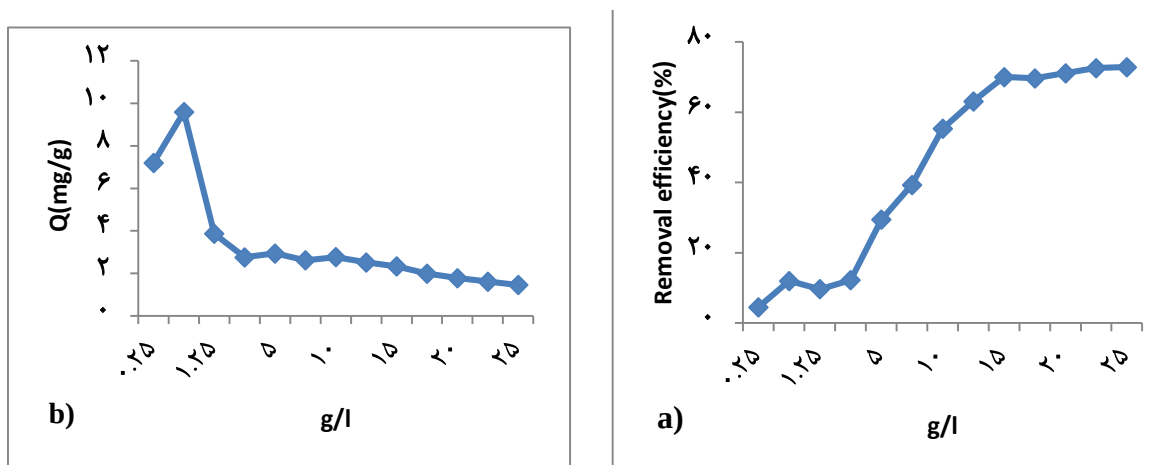
شکل ۳- اثر زمان تماس بر میزان نیترات: (a) درصد حذف نیترات و (b) ظرفیت جذب نیترات

اثر pH اولیه محلول: نتایج نشان داد که بیشترین مقدار حذف نیترات در $pH=3$ اتفاق افتاد و با افزایش pH مقدار حذف نیز کاهش یافت (شکل ۴a). در مورد ظرفیت جذب نیترات توسط زغال زیستی به کار گرفته شده، بیشترین میزان جذب در $pH=3$ مشاهده شد ولی افزایش مقدار pH سبب کاهش مقدار جذب گردید. Olgun و همکاران (۲۰۱۳) دلیل این امر را اینگونه بیان کردند که در pH اسیدی به دلیل وجود یون‌های H^+ سطح جاذب مثبت شده که سبب افزایش جذب الکترواستاتیک نیترات با بار منفی بر سطح جاذب می‌گردد. این نتیجه توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است (Ganesan *et al.*, 2013). اما در pH های خیلی پایین رقابت با یون کلر حاصل از افزودن HCl به منظور کاهش pH می‌تواند سبب کمتر شدن ظرفیت جذب نیترات توسط سطح جاذب شود این پدیده توسط محقق دیگر نیز گزارش شده است (Marzi *et al.*, 2015; Zamani *et al.*, 2024). Katal و همکاران (۲۰۱۲) دلیل کاهش جذب نیترات در pH های پایین را تجزیه شدن برخی گروه‌های عاملی دانستند. این محققین خاطر نشان کردند که در pH های بالا نیز به دلیل وجود یون OH^- و رقابت با نیترات بر مکان‌های جذب واقع در سطح جاذب و همچنین دفع حاصل از وجود بار منفی بیشتر، جذب نیترات کمتر می‌گردد. Kilpimaa و همکاران (۲۰۱۵) عنوان نمودند که سطح جاذب در pH های بالاتر دارای بار منفی شده که سبب دفع نیترات از سطح جاذب می‌گردد در نتیجه میزان جذب نیترات کاهش می‌یابد. Liu و همکاران (۲۰۲۰) نیز بیان کردند که pH محلول یک پارامتر حیاتی است که بر بار سطحی زغال زیستی تأثیر می‌گذارد، چرا که می‌تواند بر پروتونه شدن و پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی سطح تأثیر بگذارد و منجر به تغییر بار سطحی شود. Haghighi Mood و همکاران (۲۰۲۴) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند و اعلام کردند که حداکثر ظرفیت جذب نیترات در آزمایش های جذب در $pH=3$ بود و نتایج نشان داد که ظرفیت جذب زغال زیستی برای نیترات تا حد زیادی تحت تأثیر pH محلول و شیمی سطح زغال زیستی بوده و جاذبه الکترواستاتیکی مکانیسم اولیه برای جذب نیترات است. Khajavi-Shojaei و همکاران (۲۰۱۹) از زغال زیستی نی جهت حذف نیترات از آب استفاده نمودند و آن را گزینه‌ای مناسب برای این منظور معرفی کردند. این محققین در بررسی تأثیر عوامل محیطی بر میزان جذب $pH=3$ را میزان pH بهینه برای جذب نیترات اعلام کردند.



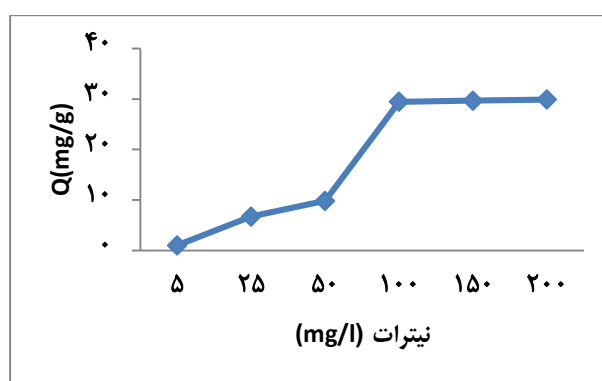
شکل ۴- اثر pH بر میزان نیترات: (a) درصد حذف نیترات و (b) ظرفیت جذب نیترات

اثر میزان جاذب: نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش میزان جاذب مقادیر بیشتری از نیترات از محلول حذف می‌گردد اما ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۵ (a) نشان داده شده است با افزایش میزان جاذب تا ۱۵ گرم بر لیتر درصد جذب نیترات افزایش یافت ولی پس از آن تغییر چندانی نکرد. این در حالی بود که بیشترین ظرفیت جذب در ۰/۶۲۵ گرم بر لیتر مشاهده شد و پس از آن ظرفیت جذب کاهش یافت (شکل ۵b). این امر ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش میزان جاذب مکان‌های بیشتری جهت جذب در دسترس قرار گرفته و مقادیر بیشتری از نیترات نیز جذب این جایگاه‌ها می‌گردند در نتیجه نیترات بیشتری از محلول جذب می‌گردد اما با افزایش میزان جاذب، ممکن است به دلیل تجمع ذرات جاذب و کاهش سطح تماس، مقدار جذب نیترات بر روی هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) کمتر گردد. Teimouri و همکاران (۲۰۱۶) نیز همین دلیل را ذکر نمودند. Yang و همکاران (۲۰۱۷) نیز در بیان دلیل این امر عنوان نمودند که افزایش میزان جاذب می‌تواند سطح ویژه بزرگ‌تر و مکان‌های جذب بیشتری برای حذف نیترات فراهم کند. با این حال، با افزایش میزان جاذب بازدهی حذف نیترات اندکی کاهش یافت و پایدار شد. این محققین عنوان کردند که این امر ممکن است به دلیل تجمع ذرات جاذب با افزایش میزان آن باشد که باعث می‌شود مکان‌های جذب سطحی به‌طور کامل مورد استفاده قرار نگیرند. Tan و همکاران (۲۰۱۵) ذکر کردند که میزان جاذب تأثیر قابل توجهی بر بازدهی جذب دارد. استفاده از میزان بهینه زغال زیستی برای حذف آلاینده جهت کاربرد مقرون به‌صرفه آن بسیار مهم است. Chen و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که افزایش میزان زغال زیستی باعث کاهش بازدهی جذب شد. بالاترین بازدهی جذب مشاهده شده برای زغال زیستی تهیه شده از چوب سخت و کاه ذرت در ۱ گرم در لیتر بود. افزایش غلظت جاذب منجر به افزایش بازدهی حذف کل فلزات سنگین به دلیل افزایش مقدار کل سایت‌های فعال شد. نتایج مشابهی توسط Tsai و Chen (۲۰۱۳) یافت شد. آنها بیان کردند که تعداد سایت‌های جذب مطابق با افزایش میزان افزایش یافته است اما کارایی جذب زغال زیستی با افزایش جرم آن کاهش یافت. در مطالعه دیگری، محققان گزارش کردند که بازدهی حذف رنگ متیلن‌بلو با افزایش میزان زغال زیستی از ۲ به ۸ گرم در لیتر در غلظت ثابت رنگ متیلن‌بلو افزایش می‌یابد که می‌تواند به افزایش سطح جذب در دسترس و در دسترس بودن محل جذب بیشتر نسبت داده شود (Sun et al., 2013).



شکل ۵- اثر میزان جاذب بر مقدار نیترات: (a) درصد حذف و (b) ظرفیت جذب

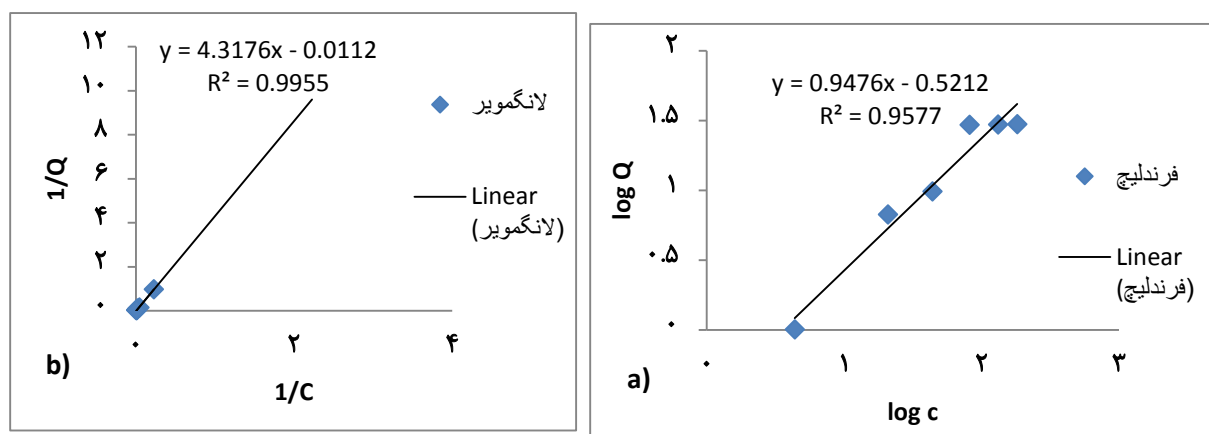
اثر غلظت اولیه جذب شونده (نیترات): همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب آن بر روی هر گرم از زغال زیستی به طور پیوسته افزایش یافته و در این نقطه به مقدار حداکثر ۳۰ میلی گرم بر گرم رسید. پس از این غلظت، میزان جذب تغییر چندانی نداشت که این امر بیانگر اشباع شدن مکان های فعال جاذب است. افزایش ظرفیت جذب در غلظت های پایین تا متوسط را می توان به وجود مکان های فعال بیشتر بر روی سطح جاذب و نیروی محرکه غلظتی بالاتر نسبت داد. مطابق با یافته های Qiao و همکاران (۲۰۱۹)، با افزایش غلظت اولیه، اگرچه ظرفیت جذب افزایش می یابد، اما بازدهی جذب روند کاهشی پیدا می کند. این موضوع به دلیل محدود بودن تعداد مکان های فعال و اشباع سریع آنها در غلظت های بالاست. گزارش های مشابهی نیز توسط Olgun و همکاران (۲۰۱۳) و Rashidi Nodeh و همکاران (۲۰۱۷) ارائه شده است. همچنین، Hou و همکاران (۲۰۱۶) بیان کردند که افزایش غلظت اولیه، احتمال برخورد یون های نیترات با سطح زغال زیستی را بیشتر می کند و این امر موجب افزایش ظرفیت جذب تا رسیدن به اشباع می شود. در مطالعه Darajeh و همکاران (۲۰۲۱) که از زغال زیستی حاصل از کمپوست قارچ در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد و اصلاح شده با آهن (III) برای حذف نیترات استفاده کردند، حداکثر ظرفیت جذب ۱۹/۸۸ میلی گرم بر گرم گزارش شد. در مقایسه، نتایج این پژوهش ظرفیت بالاتری (۳۰ میلی گرم بر گرم) را نشان می دهد که می تواند به نوع ماده اولیه، شرایط پیرولیز و روش اصلاح جاذب مرتبط باشد.



شکل ۶- اثر غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب نیترات

بررسی هم دماهای جذب: بررسی داده های هم دماهای (ایزوترم) جذب نشان داد که مدل های لانگمویر و فروندلیچ هر دو توانستند داده های آزمایشی جذب را با دقت بالایی توصیف کنند (شکل ۷). مطابق با شکل ۷a معادله خطی فروندلیچ مقدار ضریب n برابر با $1/0.55$ ($n = 1/k$) محاسبه شد که بزرگ تر از یک بوده و بیانگر جذب مطلوب و وابستگی مثبت ظرفیت جذب به غلظت اولیه آلاینده (نیترات) است. همچنین، مقدار fK (ثابت ظرفیت جذب) از عرض از مبدأ به دست آمده و نشان دهنده قابلیت

نسبی زغال زیستی در نگهداشت نیترات بر روی سطح خود است. این نتایج حاکی از آن است که در زغال زیستی اصلاح شده با آهن، توزیع ناهمگن انرژی جذب بر سطح جاذب وجود داشته و فرآیند جذب احتمالاً به صورت چندلایه‌ای رخ داده است (Foo and Hameed, 2010). همان‌طور که در شکل ۷b مشاهده می‌شود، در مدل لانگمویر، $R^2 = 0.9955$ به دست آمد که نشان‌دهنده برازش بسیار خوب مدل به داده‌ها است. مقدار ثابت b و ظرفیت جذب بیشینه (Q_{max}) از شیب و عرض از مبدأ محاسبه شده و بیانگر آن است که سطح زغال زیستی اصلاح شده با آهن عمدتاً شامل سایت‌های فعال یکنواخت بوده و جذب به صورت تک‌لایه‌ای انجام شده است (Langmuir, 1918). ضریب همبستگی بالاتر مدل لانگمویر نسبت به فروندلیچ نشان می‌دهد که مکانیزم غالب جذب، تک‌لایه‌ای بوده و محل‌های فعال سطحی به طور یکنواخت در دسترس نیترات قرار دارند. مقایسه نتایج این دو مدل بیانگر آن است که هرچند هر دو مدل توانسته‌اند داده‌ها را به خوبی برازش دهند، اما مقادیر بالاتر R^2 در مدل لانگمویر و همچنین سازگاری آن با فرضیات سطح یکنواخت، حاکی از غالب بودن جذب تک‌لایه‌ای در زغال زیستی اصلاح شده با آهن است. با این حال، مقدار n در مدل فروندلیچ نشان‌دهنده وجود ناهمگنی سطحی و احتمال وقوع جذب چندلایه‌ای در برخی از نواحی جاذب می‌باشد (شکل ۷). چنین ساختاری می‌تواند ناشی از حضور گروه‌های عاملی متنوع و حفرات با اندازه‌ها و انرژی‌های متفاوت در سطح زغال زیستی اصلاح شده باشد که در بخش FTIR نیز به آن اشاره شد.



شکل ۷- هم‌دماهای جذب نیترات بر زغال زیستی تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح شده با آهن در pH=2 (a) فروندلیچ و (b) لانگمویر

نتیجه‌گیری

یافته‌های این پژوهش نشان داد که زغال زیستی تهیه شده از کاه برنج در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قابلیت جذب نیترات از آب را دارد، هرچند به دلیل بار سطحی منفی، کارایی اولیه آن محدود است. اصلاح سطح زغال زیستی با HCl و به‌ویژه با آهن (III) عملکرد جذب را به طور قابل توجهی بهبود بخشید؛ به گونه‌ای که در تیمار آهن (III) و در pH برابر ۲، ظرفیت جذب حدود ۳۰ میلی گرم نیترات بر گرم جاذب به دست آمد. بررسی شرایط بهینه نشان داد که زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH برابر ۳ مناسب‌ترین شرایط برای جذب هستند. افزایش دوز جاذب تا ۱۵ گرم بر لیتر باعث افزایش درصد حذف نیترات شد، اما در دوزهای بالاتر ظرفیت جذب ویژه کاهش یافت؛ به طوری که بیشترین ظرفیت جذب در دوز ۰/۶۲۵ گرم بر لیتر مشاهده شد. همچنین، با افزایش غلظت اولیه نیترات تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب به حداکثر رسید و سپس تقریباً ثابت باقی ماند. تحلیل هم‌دماهای جذب نشان داد که مدل لانگمویر انطباق بیشتری با داده‌ها دارد که بیانگر غالب بودن مکانیسم جذب تک‌لایه‌ای در زغال زیستی اصلاح شده با آهن است. با توجه به اهمیت آلودگی منابع آبی به نیترات و دشواری حذف آن به دلیل حالیت بالا و بار منفی، زغال زیستی اصلاح شده با آهن ممکن است بتواند برای استفاده به عنوان یک جاذب کارآمد جهت تصفیه آب و پساب قرار گیرد. با این

حال، برای توسعه و کاربرد صنعتی این جاذب، بررسی اثر سایر عوامل محیطی نظیر دما، حضور یون‌های مزاحم، پایداری طولانی مدت و امکان احیاء و استفاده مجدد توصیه می‌شود.

References

- Asim Olgun, A., Atar, N., Wang, S.H., 2013. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal* 222, 108-119.
- Barroso-Solares, S., Merillas, B., Cimavilla-Román, P., Rodriguez-Perez, M., Pinto, J., 2020. Enhanced nitrates-polluted water remediation by polyurethane/sepiolite cellular nanocomposites. *Journal of Cleaner Production* 254, 120038.
- Bhanvase, B.A., Ugwekar, R.P., Mankar, R.B., 2017. Novel water treatment and separation methods: Simulation of chemical processes. Apple Academic Press, INC: Waretown, NJ, USA.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal* 168(2), 493-504.
- Bower, C.A., Reitemeier, R.F., Fireman, M., 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science* 73(4), 251-262.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., 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(19), 8877-8884.
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., Gao, B., 2021. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environmental Pollution* 273, 116448.
- Darajeh, N., Alizadeh, H., Leung, D.W.M., Nodeh, H.R., Rezaia, S., 2021. Application of modified spent mushroom compost biochar (SMCB/Fe) for nitrate removal from aqueous solution. *Toxics* 9(11), 277.
- Demiral, H., Gündüzoğlu, G., 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology* 101(6), 1675-1680.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156(1), 2-10.
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., Liu, H., 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLoS ONE* 9(12), p.e113888.
- Ganesan, P., Kamaraj, R., Vasudevan, S., 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44(5), 808-814.
- Haghighi Mood, S., Ayiania, M., Cao, H., Marin-Flores, O., Milan, Y.J., Garcia-Perez, M., 2021. Nitrogen and magnesium Co-doped biochar for phosphate adsorption. *Biomass Conversion and Biorefinery* 14(1), 5923-5942.
- Haghighi Mood, S., Mainalis, K., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M., 2024. Characteristics of biochar micro- and nano-chemical properties and interactions. In: J. Lehmann and S. Joseph, eds. *Biochar for Environmental Management*. 3rd ed. London: Routledge, p.25.
- Haghighi Mood, S., Pelaez-Samaniego, M.R., Han, Y., Mainali, K., Garcia-Perez, M., 2024. Iron and nitrogen-modified biochar for nitrate adsorption from aqueous solution. *Sustainability* 16(13), 5733.
- Hale, S.E., Alling, V., Martinsen, V., Mulder, J., Breedveld, G.D., Cornelissen, G., 2013. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere* 91(11), 1612-1619.
- Hassan, M., Liu, Y., Naidu, R., Parikh, S.J., Du, J., Qi, F., Willett, I.R., 2020. Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis. *Science of the Total Environment* 744, 140714.
- Heaney, N., Ukpong, E., Lin, C., 2020. Low-molecular-weight organic acids enable biochar to immobilize nitrate. *Chemosphere* 240, 124872.
- Hollister, C.C., Bisogni, J.J., Lehmann, J., 2013. Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.). *Journal of Environmental Quality* 42(1), 137-144.

- Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y., Li, X., 2016. Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. *Environmental Science and Pollution Research* 23(19), 19107-19115.
- Hsieh, M.-H., 2024. Adsorption characteristics of selective nitrogen species on biochar in aqueous solution (Doctoral dissertation). University of Delaware.
- Jin, H., Capareda, S., Chang, Zh., Gao, J., Xu, Y., Zhang, J., 2014. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation, *Bioresource Technology* 169, 622-629.
- Karthikeyan, P., Banu, H.A.T., Meenakshi, S., 2019. Removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solution using La^{3+} incorporated chitosan biopolymeric matrix membrane. *International Journal of Biological Macromolecules* 124, 492-504.
- 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(1), 295-302.
- Keeney, D.R., Nelson, D.W., 1982. N-inorganic forms. In: A.L. Page, R.H., Miller, D.R., Keeney, eds. *Methods of soil analysis. Part 2. Agronomy, Vol. 9.* Madison, WI: American Society of Agronomy, pp. 643-698.
- Khajavi-Shojaei S., Moezzi A., Norouzi Masir M., Taghavi 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 Persian)
- Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M., Taghavi, M., 2021. Investigating the effect of various surface and chemical modification approaches on corn residue and common reed derived-biochar traits. *Applied Soil Research* 9(2), 73-86. (In Persian)
- 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.
- Kim, J.W., Sohn, M.H., Kim, D.S., Sohn, S.M., Kwon, Y.S., 2001. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. *Journal of Hazardous Materials* 85(3), 301-315.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40(9), 1361-1403.
- Lawrinenko, M., Jing, D., Banik C., Laird, D.A., 2017. Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. *Carbon*, 118, 422-430.
- Li Y., Shao J., Wang X., Deng Y., Yang H., Chen H., 2014. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption. *Energy and Fuels* 28(8), 5119-5127. d
- Liu W.J., Jiang H., Tian K., Ding Y.W., Yu H.Q., 2013. Mesoporous carbon stabilized MgO nanoparticles synthesized by pyrolysis of MgCl_2 preloaded waste biomass for highly efficient CO_2 capture. *Environmental Science and Technology* 47(16), 9397-9403.
- Liu, J., Jiang, J., Meng, Y., Aihemaiti, A., Xu, Y., Xiang, H., Gao, Y., Chen, X., 2020. Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: A review. *Journal of Hazardous Materials* 388, 122026.
- Ma, Y., Zhou, L., Wang, Q. and Zhang, H., 2025. Development of agro-based engineered biochars for low concentration nitrate adsorption: Modification selection, performance, factors, mechanism, and reliability. *Water, Air, & Soil Pollution* 236(5), 134.
- Marzi, M., Farahbakhsh, M., Shahbazi, K., 2015. Characteristics of nitrate sorption onto activated carbon. *Iranian Journal of Soil and Water Research* 46(3), 545-553. (In Persian)
- Nazari, S., Rahimi, G., Nezhad, A.K.J., 2019. Effectiveness of native and citric acid-enriched biochar of Chickpea straw in Cd and Pb sorption in an acidic soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(3), 103064.
- Olgun, A., Atar, N., Wang, S., 2013. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Journal of Chemistry Engineering* 222, 108-119.

- Qiao, H., Mei, L., Chen, G., Liu, H., Peng, Ch., Ke, F., Hou, R., Wan X., Cai. H., 2019. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. *Applied Surface Science* 483(2008), 114-122.
- Qiu, M., Liu, L., Ling, Q., Cai, Y., Yu, S., Wang, S., Fu, D., Hu, B., Wang, X., 2022. Biochar for the removal of contaminants from soil and water: A review. *Biochar* 4(1), 19.
- Quinn, K., Haghighi Mood, S., Cervantes, E., Perez, M.G., Abu-Lail, N.I., 2023. Forces governing the transport of Pathogenic and nonpathogenic escherichia coli in nitrogen and magnesium doped biochar amended sand columns. *Microbiological Research* 14(1), 218-228.
- Rashidi Nodeh, H., Sereshti, H., Zamiri Afsharian, E., Nouri, N., 2017. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite. *Journal of Environmental Management* 197, 265-274. doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.004
- Sadegh-Zadeh, F., Parichehreh, M., Jalili, B., Bahmanyar, M.A., 2018. Rehabilitation of calcareous saline-sodic soil by means of biochars and acidified biochars. *Land Degradation and Development*, 1-10.
- 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(4), 981-988.
- Shang, X., Huang, H., Mei, K., Xia, F., Chen, Z., Yang, Y., Dahlgren, R.A., Zhang, M., Ji, X., 2020. Riverine nitrate source apportionment using dual stable isotopes in a drinking water source watershed of southeast China. *Science of the Total Environment* 724, 137975.
- Shukla, N., Sahoo, D., Remya, N., 2019. Biochar from microwave pyrolysis of rice husk for tertiary wastewater treatment and soil nourishment. *Journal of Cleaner Production* 235, 1073-1079.
- 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. *Bioresource Technology* 140, 406-413.
- Tan, G., Sun, W., Xu, Y., Wang, H., Xu, N., 2016. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. *Bioresource Technology* 211, 727-735.
- 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. *Chemosphere* 125, 70-85.
- Teimouri, A., Nasab, S.G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H., Chermahini, A.N., 2016. Chitosan /Zeolite Y/Nano ZrO₂ nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules* 93(Pt A), 254.
- Tsai, W.T., Chen, H.R., 2013. Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar. *International Journal of Environmental Science and Technology* 10(6), 1349-1356.
- Wang, Z., Bakshi, S., Li, C., Parikh, S.J., Hsieh, H.S., Pignatello, J.J., 2020. Modification of pyrogenic carbons for phosphate sorption through binding of a cationic polymer. *Journal of Colloid and Interface Science* 579, 258-268.
- Ward, M.H., Jones, R.R., Brender, J.D., De Kok, T.M., Weyer, P.J., Nolan, B.T., Villanueva, C.M., Van Breda, S.G., 2018. Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15(7), 1557.
- WHO. 2017. Guidelines for Drinking-Water Quality; WHO: Geneva, Switzerland, 2017.
- WHO. 2018. Drinking-Water. Available online: <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> (accessed on 28 May 2019).
- Xia, Y., Lu, D., Qi, Y., Chen, H., Zhao, Y., Bai, Y., Zhu, L., Geng, N., Xu, C., Hua, E., 2022. Removal of nitrate from agricultural runoff in biochar electrode based biofilm reactor: Performance and enhancement mechanisms. *Chemosphere* 301.
- Yang, J., Li, H., Zhang, D., Wu, M., Pan, B., 2017. Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. *Science of the Total Environment* 592, 758-765.
- Yang, L., Yang, M., Xu, P., Zhao, X., Bai, H., Li, H., 2017. Characteristics of nitrate removal from aqueous solution by modified steel slag. *Water* 9(10), 757.

- Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A., 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89(11), 1467–1471. doi:
- Yin, D., Wang, X., Chen, C., Peng, B., Tan, C., Li, H., 2016. Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* 152(8), 196-206.
- Yin, Q., Wang, R., 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.
- Yin, Q., Zhang, B., Wang, R., Zhao, Z., 2017. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: A review. *Environmental Science and Pollution Research* 24(34), 26297–26309.
- Zameni, L., Sadeghzadeh, F., Jalili, B., Bahmanyar, M.A., 2024. Adsorption of nitrate from aqueous solution by biochar and Fe-coated biochar. *Water and Water Management and Modeling* 4(1), 70-84. (In Persian)
- Zhang, M., Song, G., Gelardi, D. L., Huang, L., Khan, E., Mašek, O., Ok, Y. S., 2020. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. *Water Research* 116303.
- Zhao, H., Xue, Y., Long, L., Hu, X., 2018. Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals. *Water Science and Technology* 77(2), 548-554.
- Zhao, T., Feng, T., 2016. Application of modified chitosan microspheres for nitrate and phosphate adsorption from aqueous solution. *Royal Society of Chemistry Advances* 6(93), 90878-90886.
- Zhou, Y., Li, H., Wang, Z., Chen, X., 2025. Rapid initial uptake and site saturation effects in nitrate adsorption onto modified biochar: Kinetic and mechanistic insights. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13(2), 115079.