

جذب نیترات از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکویت

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از بیوچار به‌منظور حذف آلاینده‌های معدنی مانند نیترات، مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به افزایش غلظت نیترات در منابع آب و پیامدهای محیط زیستی ناشی از آن در این پژوهش کارایی سه جاذب بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکویت در جذب نیترات از محلول آبی بررسی شد. در این تحقیق که در سال ۱۳۹۹ در آزمایشگاه دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل pH، دما و مقدار جاذب بر عملکرد پاسخ (جذب نیترات) استفاده شد. همچنین به بررسی سینتیک جذب و ایزوترم جذب در سه نوع جاذب مورد مطالعه پرداخته شد و جهت بررسی ساختار شیمیایی جاذب بیوچار باگاس نیشکر آنالیز SEM، FTIR، XRD و CHNSO از جاذب به عمل آمد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس میزان جذب نیترات افزایش یافته در حالی که با افزایش pH و غلظت اولیه نیترات کارایی حذف آن کاهش پیدا می‌کند. همچنین هر سه جاذب مورد مطالعه در مدل‌های ایزوترم، سازگاری بیشتری با مدل ایزوترم لانگمویر داشتند. با مقایسه ضرایب تعیین در دو مدل سینتیک مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، فرآیند جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بهتر توصیف شد. در نهایت حداکثر درصد حذف محاسبه شده و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل باکس بنکن برای حذف نیترات توسط بیوچار باگاس نیشکر ۶۹/۷ درصد، سرامیک شکسته شده ۳۹/۴ درصد و کوکویت ۲۵/۱ محاسبه شد که نتایج گویای جذب بیشتر نیترات، توسط بیوچار باگاس نیشکر نسبت به دو جاذب دیگر است.

واژگان کلیدی: حذف نیترات، بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده، کوکویت.

مقدمه

نیترات به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی آب، تهدیدی جدی برای بوم‌سازگان‌های آبی محسوب می‌شود و با توجه به حلالیت بسیار بالای آن، خارج کردن آن از آب فرآیندی بسیار پرهزینه محسوب می‌شود، ارائه یک روش مطمئن که ضمن رفع آلودگی، کم‌هزینه سریع و آثار جنبی نامطلوب برای سلامت محیط نداشته باشد بسیار ضروری است. روش‌های مختلفی برای حذف نیترات بیان شده است از جمله می‌توان به فرآیند جذب، تبادل یونی (Ion exchange)، الکترودیالیز (Electrodialysis)، اسمز معکوس (Reverse osmosis)، زیستی و شیمیایی اشاره کرد (Tyagi et al., 2018; Kalaruban et al., 2018). از این میان، روش جذب سطحی به دلیل کارایی بالاتر، ارزان بودن، سهولت استفاده و همچنین دوست دار 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 است (Tang et al., 2019). بیوچار ماده‌ای جامد، متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی بقایا و زیست توده‌های آلی در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود طی فرآیند گرما کافت تهیه می‌شود (Yin et al., 2018). کوکویت نوعی بستر است که با استفاده از الیاف پوست و پوشش میوه نارگیل تهیه می‌شود. پژوهش‌های انجام شده نشان داده که بیوچار توانایی بالایی در جذب انواع آلاینده‌ها از محلول آبی دارند به عنوان مثال می‌توان به جذب نیتروژن و فسفر توسط بیوچار

مریم قربانی^{۱*}

سعید برومند نسب^۲

عبدالرحیم هوشمند^۳

۱، ۲ و ۳. گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی آب و محیط زیست، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

*مسئول مکاتبات:

Maryamghorbani688@yahoo.com

کد مقاله: ۱۴۰۱۰۹۹۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

این مقاله پژوهشی و برگرفته از رساله دکتری است.

(Gao et al., 2018)، استفاده از بیوچار جلبک‌های ماکروسکوپی در بهبود کیفیت آب و خاک (مولایی و فرهادیان، ۱۳۹۹) استفاده از بیوچار پوشال گندم در حذف نیترات و آمونیوم از زهاب کشاورزی (احمدوند و همکاران، ۱۳۹۷) اشاره کرد. Allalou و همکاران (۲۰۱۹)، در پژوهشی عملکرد کربن فعال از ضایعات خرما برای حذف نیترات از محلول‌های آبی بررسی کردند و مدل سینتیکی مرتبه دوم را به عنوان مدل مناسب برای توصیف داده‌های آزمایش مطرح کردند. Choi و همکاران (۲۰۱۹)، از یک جاذب کامپوزیت دانه‌ای برای حذف نیترات و فسفات از محلول‌های آبی استفاده کردند جاذب کامپوزیتی از ضایعات اسیدی حاصل از کیتوزان و کلرید آهن سنتز شد. نتایج حاصل از جذب توسط سنتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی تبعیت کرد و حداکثر جذب پیش‌بینی توسط مدل لانگمویر برای نیترات و فسفات به ترتیب ۴۱/۹۰ و ۶۲/۷۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. Darvish و همکاران (۲۰۲۱)، به بررسی جذب یون نیترات توسط جاذب مونت موریلونیت اصلاح شده به صورت ستون بستر ثابت پرداختند، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ورودی از ۸۰ به ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۶۷/۳۹ درصد و ۸۸/۲۵ درصد ظرفیت جذب افزایش یافته است. Elemile و همکاران (۲۰۲۲)، به بررسی ایزوترم و سینتیک جذب برای حذف نیترات از فاضلاب با استفاده از الیاف پر مرغ پرداختند. در این پژوهش غلظت، pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفته شد، نتایج نشان داد که فرآیند جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهتر توصیف می‌شود هم‌چنین جاذب مورد مطالعه به ترتیب سازگاری با مدل ایزوترم ساییس، ایزوترم لانگمویر، ایزوترم فروندلیچ و ایزوترم تمکین را داراست.

باتوجه به مشکل آلودگی نیترات در منابع آب، پیدا کردن یک روش مناسب و کم هزینه برای خارج سازی نیترات از این منابع بسیار ضروری به نظر می‌رسد. از این رو در این تحقیق به بررسی حذف نیترات از محلول آبی شبیه سازی شده به وسیله سه نوع جاذب بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوپیت به صورت جریان ناپیوسته پرداخته شد تا با در نظر گرفتن شرایط یکسان بهترین جاذب انتخاب گردد. جاذب‌های مورد مطالعه کوکوپیت و سرامیک شکسته شده تاکنون در ایران مورد بررسی قرار نگرفته اند.

مواد و روش‌ها

باگاس نیشکر در کوره در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید و مواد اولیه در این دما به بیوچار تبدیل شد (Yuan et al, 2011).

کوکوپیت و سرامیک شکسته شده از بازار تهیه و در این تحقیق استفاده شدند.

روش باکس-بنکن یک طراحی تجربی براساس یک مدل سه سطحی است که توسط Box and Behnken در سال ۱۹۶۰ مطرح شد. در این مدل هر فاکتور سه سطح متفاوت دارد، به عبارت دیگر تمام نقاط آزمایش در محدودهای از پیش تعیین شده قرار دارند (Asla and Cebeci, 2007). جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل pH (۵، ۷ و ۹)، دما (۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه سلسیوس) و مقدار جاذب (۵، ۱۰ و ۱۵ گرم در لیتر) بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف نیترات با استفاده از جاذب‌های مورد مطالعه) و هم‌چنین بهینه نمودن متغیرها از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن استفاده شد و با استفاده از نرم‌افزار Minitab19 یک طراحی سه متغیره در سه سطح با سه نقطه مرکزی، تعداد ۱۵ آزمایش جهت بررسی پارامترهای موثر بر فرایند حذف نیترات در هر بستر طراحی و انجام گردید. در این مدل برای نشان دادن ارتباط میان متغیرهای مستقل و پاسخ سیستم یک رابطه درجه دوم به صورت رابطه ۱ تعریف شده است:

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_{12}X_1X_2+b_{13}X_1X_3+b_{23}X_2X_3+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2+b_{33}X_3^2 \quad \text{رابطه ۱:}$$

که در این رابطه Y پاسخ سیستم (درصد حذف آلاینده از آب) X_1 ، X_2 و X_3 متغیرهای مستقل، X_1^2 ، X_2^2 و X_3^2 توان دوم هر متغیر (تاثیر هر متغیر نسبت به خودش)، X_1X_2 ، X_1X_3 و X_2X_3 اثر تقابلی پارامترها، b_1 ، b_2 و b_3 ضرایب خطی پارامترهای، b_{11} ، b_{22} و b_{33} ضرایب پارامترهای درجه دو، b_{12} ، b_{13} و b_{23} ضرایب تقابلی پارامترها و b_0 ثابت مدل است (Sadoun *et al.*, 2018). در این تحقیق تجزیه و تحلیل واریانس جهت تایید مدل ریاضی در نظر گرفته شد. کفایت مدل چند جمله‌ای مرتبه دوم با ضریب تعیین (R^2) مورد ارزیابی قرار گرفته شد. توزیع سه بعدی سطح (3D) برای نشان دادن اثرات اصلی و تعاملی متغیرهای مستقل بر دما، pH و مقدار جاذب انجام شد. مقادیر بهینه متغیرهای انتخاب شده از نرم افزار و نمودارهای سطح پاسخ بدست آمد (Arslan *et al.*, 2018).

بعد از طراحی آزمایش‌ها، کلیه آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته در بشرهای یک لیتری و با دور ثابت انجام گردید. پس از افزودن مقدار جاذب مورد نظر، بشرها در داخل محفظه تعبیه شده (حمام آب گرم) قرار داده شد و دمای مورد نظر توسط هیتر آبی تنظیم شد و به وسیله میکسر به مدت ۳۰ دقیقه بهم زده شدند. بعد از اتمام زمان تماس، میزان نیترات محلول با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر (DR5000)، قرائت گردید (میخک بیرانوند، ۱۳۹۸).

از مهم ترین مدل‌های سینتیک جذب سطحی برای بررسی ساز و کار سینتیک جذب سطحی مدل‌های مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند که به ترتیب در روابط ۲ و ۳ نشان داده شده اند (Hojati and Khademi, 2013):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{رابطه ۲:}$$

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{q_e} \right] t + \left[\frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right] \quad \text{رابطه ۳:}$$

q_e : ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل برحسب (mg/g)، q_t : مقدار آلاینده جذب شده در زمان t برحسب (mg/g)، K_1 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه اول بر مبنای (1/min) و K_2 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه دوم بر حسب (g/mg.min) می باشد (Azizi *et al.*, 2019).

برای محاسبه ظرفیت جذب (mg/g) در روابط بالا از رابطه ۴ استفاده می‌شود:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{رابطه ۴:}$$

که در آن C_0 : غلظت اولیه نیترات (میلی گرم در لیتر)، C_e : غلظت نیترات بعد از زمان t (میلی گرم در لیتر)، m : جرم جاذب (گرم) و V : حجم محلول (لیتر) است (Boukhalfa *et al.*, 2019).

به منظور بررسی و محاسبه ایزوترم‌های جاذب‌های مورد مطالعه، آزمایش‌هایی به صورت ناپیوسته با متغیر قراردادن مقادیر غلظت اولیه نیترات (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها در شرایط بهینه به دست آمده توسط مدل انجام شد. در این تحقیق از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفته شد.

مدل ایزوترم لانگمویر بیان گر جذب یک لایه ای و یکنواخت ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر روی سطوح جاذب است رابطه خطی ایزوترم تعادلی لانگمویر به صورت رابطه ۵ بیان می‌گردد.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \quad \text{رابطه ۵:}$$

در این روابط q_e : مقدار نیترات جذب شده در زمان تعادل جذب (mg/g)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) و b ثابت رابطه لانگمویر C_e : غلظت تعادلی محلول (mg/L) هستند مقادیر q_m و b از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ محاسبه می‌شوند.

برای بررسی تمایل جذب توسط جاذب از ضریب R_L استفاده می‌شود که نشان‌دهنده میزان مطلوبیت جذب سطحی است رابطه ۶ ضریب R_L را نشان می‌دهد.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e}$$

رابطه ۶:

که در این رابطه، اگر مقدار R_L بزرگ‌تر از یک باشد مدل نامناسب است، اگر R_L برابر با یک باشد استفاده از حالت خطی مناسب بوده، اگر R_L بین صفر و یک باشد جذب سطحی مطلوب است و اگر R_L برابر با صفر باشد مدل ناکارآمد است (Pandiarajan *et al.*, 2018; Pukcothanung *et al.*, 2018).

رابطه فروندلیچ بر مبنای جذب چند لایه‌ای، غیر یکنواخت و ناهمگن ماده جذب‌شونده بر روی جاذب است. رابطه ۷، رابطه خطی ایزوترم تعادلی فروندلیچ را نشان می‌دهد:

$$\log qe = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

رابطه ۷:

در این رابطه k_f و n ثابت‌های رابطه فروندلیچ هستند که وابسته به ظرفیت و شدت جذب می‌باشند و به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ محاسبه می‌شوند. ضریب n میزان مطلوبیت جذب را نشان می‌دهد. اگر مقدار n کوچکتر از یک باشد به معنای جذب نامطلوب، اگر مقدار n بین یک و دو باشد نشان‌دهنده جذب متوسط و اگر مقدار n بین دو تا ده باشد نشان‌دهنده جذب مطلوب می‌باشد (Mahdavi and Akhzari, 2016).

نتایج

براساس طرح باکس بنکن ۱۵ آزمایش برای هر یک از جاذب‌ها تعیین شد. جهت تایید صحت نتایج هر یک از آزمایش‌ها در سه تکرار انجام گرفته‌شد. آزمایش طراحی شده به همراه مقادیر متغیرها، درصد حذف محاسبه شده و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل باکس بنکن برای حذف نیترات توسط بیوچار باگاس نیشکر ۶۲/۶ درصد، سرامیک شکسته شده ۳۹/۴ درصد و کوکوپیت ۲۴/۸ درصد محاسبه شد. جدول ۱ طراحی مدل باکس بنکن برای حذف نیترات توسط بیوچار باگاس نیشکر را نشان می‌دهد.

جدول ۱: طراحی مدل باکس بنکن برای حذف نیترات توسط بیوچار باگاس نیشکر (سال ۱۳۹۹).

شماره آزمایش	مقدار جاذب (X_3)	دما (X_2)	پی اچ (X_1)	درصد حذف پیش بینی شده	درصد حذف
۱	۱۵	۳۰	۵	۶۲/۷	۶۲/۶
۲	۱۰	۱۵	۵	۵۹/۲	۵۸/۹
۳	۱۰	۳۰	۷	۴۴/۶	۴۴/۴
۴	۵	۴۵	۷	۵۳/۸	۵۳/۳
۵	۱۵	۴۵	۷	۴۹/۱	۴۹/۳
۶	۱۰	۴۵	۹	۴۱/۸	۴۲/۲
۷	۱۰	۳۰	۷	۴۴/۶	۴۵/۱
۸	۱۰	۱۵	۹	۴۱/۱	۴۱/۲

شماره آزمایش	مقدار جاذب (X ₃)	دما (X ₂)	پی اچ (X ₁)	درصد حذف پیش بینی شده	درصد حذف
۹	۱۵	۱۵	۷	۵۷/۳	۵۷/۸
۱۰	۵	۱۵	۷	۴۳/۵	۴۳/۲
۱۱	۵	۳۰	۹	۳۹/۸	۳۹/۹
۱۲	۱۵	۳۰	۹	۴۴/۱	۴۳/۳
۱۳	۵	۳۰	۵	۵۷/۹	۵۸/۷
۱۴	۱۰	۴۵	۵	۶۰/۵	۶۰/۳
۱۵	۱۰	۳۰	۷	۴۴/۶	۴۴/۲

با استفاده از نرم افزار Minitab19 مقادیر حذف به دست آمده از آزمایش‌ها بررسی شد و در نهایت ضرائب رابطه‌های چند جمله‌ای درجه دوم مدل طراحی شد، که برای بررسی معنی داری، آنالیز واریانس داده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روش آماری سطح پاسخ، رابطه چندجمله‌ای کدگذاری شده درجه دوم برای حذف نیترات توسط بیوجار باگاس نیشکر به دست آمد که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان جذب نیترات می‌باشد. رابطه ۸ این ارتباط را نشان می‌دهد.

$$Y = 115.18 - 15.42 x_1 - 0.103 x_2 - 0.341 x_3 + 0.7895 x_1 * x_1 + 0.01300 x_2 * x_2 + 0.1368 x_3 * x_3 - 0.0035 x_1 * x_2 - 0.0135 x_1 * x_3 - 0.06183 x_2 * x_3 \quad \text{رابطه ۸}$$

با توجه به نتایج رگرسیون پیش بینی شده برای حذف نیترات توسط بیوجار باگاس نیشکر اثر متغیرهای pH (X₁)، دما (X₂)، مقدار جاذب (X₃)، (X₁*X₁)، (X₂*X₂)، (X₃*X₃) و (X₂*X₃) در محدوده اطمینان ۰/۹۵ معنی دار بود. در نتیجه با حذف جملاتی که در سطح معنی داری قرار ندارند رابطه مدل نهایی برای بیوجار باگاس نیشکر به صورت رابطه ۹ به دست آمد.

$$Y = 115.18 - 15.42 x_1 - 0.103 x_2 - 0.341 x_3 + 0.7895 x_1 * x_1 + 0.01300 x_2 * x_2 + 0.1368 x_3 * x_3 - 0.06183 x_2 * x_3 \quad \text{رابطه ۹}$$

همچنین با استفاده از روش آماری سطح پاسخ، رابطه چندجمله‌ای کدگذاری شده درجه دوم برای حذف نیترات توسط سرامیک شکسته شده به دست آمد که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان جذب نیترات می‌باشد. رابطه ۱۰ این ارتباط را نشان می‌دهد.

$$Y = 59.38 - 6.76 x_1 + 0.176 x_2 - 1.088 x_3 + 0.366 x_1 * x_1 - 0.00394 x_2 * x_2 + 0.0445 x_3 * x_3 - 0.0042 x_1 * x_2 + 0.0425 x_1 * x_3 + 0.01300 x_2 * x_3 \quad \text{رابطه ۱۰}$$

با توجه به نتایج رگرسیون پیش بینی شده برای حذف نیترات توسط سرامیک شکسته شده اثر متغیرهای pH (X₁)، مقدار جاذب (X₃)، (X₁*X₁) و (X₃*X₃) در محدوده اطمینان ۰/۹۵ معنی دار بود. در نهایت با حذف جملاتی که در سطح معنی داری قرار ندارند رابطه مدل نهایی برای سرامیک شکسته شده به صورت رابطه ۱۱ به دست آمد.

$$Y = 59.38 - 6.76 x_1 - 1.088 x_3 + 0.366 x_1 * x_1 + 0.0445 x_3 * x_3 \quad \text{رابطه ۱۱}$$

در نهایت با استفاده از روش آماری سطح پاسخ، رابطه چندجمله‌ای کدگذاری شده درجه دوم برای حذف نیترات توسط کوکوپیت به دست آمد که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان جذب نیترات می‌باشد. رابطه ۱۲ این ارتباط را نشان می‌دهد.

$$Y = 7.8 + 0.38 x_1 + 0.272 x_2 + 0.761 x_3 - 0.004 x_1 * x_1 - 0.00230 x_2 * x_2 + 0.0623 x_3 * x_3 + 0.0117 x_1 * x_2 - 0.1825 x_1 * x_3 - 0.00967 x_2 * x_3 \quad \text{رابطه ۱۲}$$

با توجه به نتایج رگرسیون پیش بینی شده برای حذف نیترات توسط کوکوپیت اثر متغیرهای pH (X_1)، دما (X_2)، مقدار جاذب (X_3)، ($X_3 * X_3$) و ($X_1 * X_3$) در محدوده اطمینان ۰/۹۵ معنی‌دار بود. در نهایت با حذف جملاتی که در سطح معنی‌داری قرار ندارند رابطه مدل نهایی برای کوکوپیت به صورت رابطه ۱۳ به دست آمد.

$$Y = 7.8 + 0.38 x_1 + 0.272 x_2 + 0.761 x_3 + 0.0623 x_3 * x_3 - 0.1825 x_1 * x_3 \quad \text{رابطه ۱۳:}$$

نمودارهای سه بعدی و کانتور دو بعدی خروجی از نرم افزار، نمایشی گرافیکی از مدل رگرسیون هستند که برای تعیین مقادیر بهینه متغیرها در محدوده مورد مطالعه مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نمودارها برای درک اثرات اصلی و متقابل بین دو متغیر بسیار موثر هستند. این نمودارها به عنوان تابعی از دو متغیر در یک مقدار ثابت متغیر دیگر در یک سطح مرکزی به دست می‌آیند (Nam et al., 2019). نمودارهای سه بعدی و کانتور تاثیر پارامترهای pH، دما و مقدار جاذب بر میزان جذب نیترات توسط بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوپیت با ثابت نگهداشتن جرم، دما و pH برای هر سه جاذب رسم گردید.

بحث و نتیجه‌گیری

بررسی نمودارهای سه بعدی و کانتور نشان داد که تاثیر pH محلول اولیه، در فرآیندهای جذب می‌تواند به میزان قابل توجهی بر روی مکانیزم جذب اثرگذار باشد. اثر متقابل pH اولیه محلول و میزان مقدار جاذب در دمای ثابت ۳۰ درجه سلسیوس بر میزان جذب نیترات در بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوپیت بیان گر کاهش راندمان جذب نیترات با افزایش pH می‌باشد. در pH پایین مقدار بارهای مثبت به علت وجود یون‌های (H^+) افزایش می‌یابد (Olgun et al, 2013). از طرفی یون نیترات در محلول به صورت یون‌های منفی است بنابراین با ایجاد نیروهای قوی الکترواستاتیک بین سطح جاذب و یون نیترات، مقدار جذب سطحی افزایش می‌یابد در صورتی که در pH های بالاتر محلول بیش‌تر دارای بارهای منفی (OH^-) است و نیروی دافعه بین یون نیترات و سطح جاذب باعث کاهش میزان راندمان جذب می‌گردد (Cengeloglu et al., 2006). در این پژوهش مقدار pH بهینه برای جذب نیترات توسط هر سه جاذب مورد مطالعه برابر با ۵ به دست آمد. در مرحله بعد تاثیر مقدار جاذب بر راندمان جذب نیترات توسط سه جاذب بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوپیت در دامنه ۵ تا ۱۵ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفته شد. مشاهده شد که با افزایش مقدار جاذب از ۵ تا ۱۵ گرم در لیتر محلول در pH ثابت ۷، میزان راندمان جذب نیترات در جاذب‌های مورد مطالعه به دلیل بیش‌تر شدن سطح و در نتیجه افزایش سطح تماس جاذب با آلاینده، مقدار جذب افزایش می‌یابد. این مطالعه با نتایج Kheshti و همکاران (۲۰۱۹)، که بر روی حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از جاذب های مختلف انجام شده است مطابقت دارد.

در مرحله تاثیر دما بر راندمان جذب نیترات توسط جاذب بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوپیت در دامنه ۱۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس در pH ثابت برابر با ۷ مورد بررسی قرار گرفته شد، نتایج نشان داد راندمان حذف نیترات در بیوچار باگاس نیشکر با افزایش دما تا ۳۵ درجه، افزایش یافته است که علت آن می‌تواند کاهش ویسکوزیته محلول ناشی از افزایش دما باشد که باعث افزایش جنب و جوش و انتشار یون نیترات و در نتیجه افزایش برخورد یون‌ها با سطح جاذب بیان کرد. در ادامه با افزایش دما تا ۴۵ درجه سلسیوس میزان راندمان جذب بیوچار باگاس نیشکر کاهش می‌یابد که علت آن می‌تواند افزایش دفع یون نیترات از جاذب محلول بیان کرد که باعث سست شدن پیوندهای فیزیکی بین جاذب و یون‌های نیترات می‌گردد. نتایج مطالعات محققین از جمله میخک بیرانوند و همکاران (۱۳۹۸)، Wasse Bekele و Fernandez (۲۰۱۴)؛ Morghi و همکاران (۲۰۱۵) و Teimouri و همکاران (۲۰۱۶) این یافته ها را تایید می‌کند.

با استفاده از نتایج به دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده توسط مدل باکس بنکن و پردازش آن‌ها با نرم‌افزار Minitab19 مقادیر بهینه مربوط به پارامترهای آزمایشی برای فرآیند حذف نیترات به دست آمدند که این مقادیر در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: شرایط بهینه حذف نیترات توسط جاذب‌های مورد مطالعه (سال ۱۳۹۹)
(در زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه نیترات ۵۰ میلی گرم در لیتر).

پارامترها	pH	مقدار جاذب (میلی‌گرم بر لیتر)	دما (درجه سلسیوس)	راندمان بهینه (درصد)
بیوجار باگاس نیشکر	۵	۱۵	۱۵	۶۹/۷
کوکوپیت	۵	۱۵	۴۰/۴	۲۵/۱
سرامیک شکسته شده	۵	۱۵	۴۴/۴	۳۹/۴

پیش بینی سرعت جذب، از مهم‌ترین فاکتورها برای فرآیند جذب می باشد. در صورتی که سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه اول تبعیت کند، نفوذ در لایه مرزی عامل کنترل‌کننده جذب می باشد ولی در مدل سینتیک شبه مرتبه دوم فرض بر این است که جذب شیمیایی کنترل‌کننده پدیده جذب است (ضیایور و همکاران، ۱۳۹۷). مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب نیترات بر روی جاذب‌های مورد مطالعه در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳: پارامترهای سینتیک جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (سال ۱۳۹۹).

جاذب	مدل مرتبه دوم			مدل مرتبه اول			R ²
	q _e (mg/g) (آزمایش)	q _e (mg/g) (محاسبه شده)	K ₂ (g/mg. In)	q _e (mg/g) (آزمایش)	q _e (mg/g) (محاسبه شده)	K ₁ (min ⁻¹)	
بیوجار باگاس نیشکر	۲/۱	۲/۱	۰/۰۹۹	۲/۱	۲/۷۲	۰/۰۳۳	۰/۹۹۳
سرامیک شکسته شده	۱/۲۸	۱/۲۸	۰/۰۱۲	۱/۲۸	۱/۷۴	۰/۰۳۳	۰/۹۹۱
کوکوپیت	۰/۸۲۷	۰/۸۲۷	۰/۰۱۹	۰/۸۲۷	۰/۷۳۱	۰/۰۲۰	۰/۹۸۷

با توجه به نتایج، بین ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده و ظرفیت تعادلی آزمایش شده در معادلات شبه مرتبه دوم اختلاف کمی دیده می‌شود از طرف دیگر، با مقایسه ضرایب تعیین در دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهتر توصیف می‌شود. پیروی فرآیند جذب از سینتیک مرتبه دوم حاکی از وابستگی سرعت به غلظت آلاینده می باشد و سرعت انجام فرآیند در مقایسه با سینتیک مرتبه اول سریع‌تر بوده است و زودتر به تعادل می‌رسد.

دهقان و همکاران سال ۱۳۹۹ در تحقیقی که به بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از میکرو و نانو ساختار برگ درخت راش پرداختند نتیجه گرفتند که از بین مدل‌های سینتیک، مدل سینتیک هو و همکاران برای میکروجاذب و مدل سینتیک لاگرگرن برای نانوجاذب بهترین برآزش را داشته است.

Allalou و همکاران سال ۲۰۱۹، عملکرد کربن فعال اصلاح شده از ضایعات خرما را برای حذف نیترات در محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد مدل سنتتیکی شبه مرتبه دوم به عنوان مدل مناسب برای توصیف داده‌های آزمایشی بیان شد.

Elemile و همکاران سال ۲۰۲۲، به بررسی سینتیک جذب برای حذف نیترات از فاضلاب با استفاده از الیاف پر مرغ پرداختند. در این پژوهش غلظت، pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفته شد، نتایج نشان داد که فرآیند جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهتر توصیف می‌شود.

Bahrami و Amiri (۲۰۲۲)، به بررسی سینتیک جذب نیترات به وسیله خاکستر پوسته برنج اصلاح شده توسط سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برومید (HDTMAB-RHA) مورد بررسی قرار دادند نتایج آن‌ها نشان داد که جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم به خوبی توصیف شده است.

براساس نتایج با افزایش غلظت اولیه نیترات، مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۲۵ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از بیش‌تر بودن مکان‌های آزاد جاذب و مکان‌های تبادل یون در غلظت‌های پایین نیترات باشد. علاوه بر این با افزایش غلظت، ازدیاد گرادیان غلظت به عنوان نیروی محرکه انتقال یون نیترات از محلول به سطح گام جامد عمل می‌کند و در نتیجه با افزایش غلظت نیترات در محلول، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. همچنین با مقایسه نتایج عملکرد بیوچار باگاس نیشکر با دیگر جاذب‌ها میزان ظرفیت جذب بیوچار باگاس نیشکر در غلظت‌های مختلف از ۱/۲ تا ۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است در حالی که ظرفیت جذب در سرامیک شکسته شده از ۰/۶۶ تا ۱/۹۲ میلی‌گرم بر گرم و در کوکوپیت از ۰/۴۷ تا ۰/۹۹ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است. نتایج گویای عملکرد بالای بیوچار باگاس نیشکر در حذف نیترات می‌باشد. Patel و Islam (۲۰۱۰) در تحقیقات خود بیان داشته‌اند که با افزایش غلظت اولیه نیترات میزان راندمان حذف کاهش اما ظرفیت جذب افزایش یافته است و علت آن را توانایی بیشتر جاذب برای جذب نیترات بیان داشتند که با نتایج تحقیق هم خوانی دارد. جدول ۴ نتایج محاسبات ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر بیوچار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوپیت را نشان می‌دهد.

جدول ۴: نتایج محاسبات ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر (سال ۱۳۹۹).

ایزوترم لانگمویر				ایزوترم فروندلیچ			
R ²	K _L	q _m	R _L	R ²	n	K _f (mg/g)	جاذب
۱	۰/۰۶۵	۳/۸۲۷	۰/۳۵۳	۰/۹۷۶	۲/۲۲۹	۰/۵۲۴۸	بیوچار باگاس نیشکر
۰/۹۹۱	۰/۰۱۱	۴/۴۵۲	۰/۷۴۹	۰/۹۶۹	۱/۴۶۹	۰/۱۱۲	سرامیک شکسته شده
۰/۹۷۳	۰/۰۲۲	۱/۶۵۷	۰/۶۰۹	۰/۹۰۲	۲/۰۳	۰/۱۲۳	کوکوپیت

با توجه به نتایج ارائه شده در هر دو ایزوترم بر روی جاذب‌های مورد مطالعه، مقادیر برای n در بیوچار باگاس نیشکر و کوکوپیت بین ۲-۱۰ و برای سرامیک شکسته شده بین ۱-۲ و R_L سه جاذب بین ۰-۱ به دست آمد که نشان دهنده جذب مطلوب نیترات توسط جاذب‌های مورد مطالعه می‌باشد. هم چنین با توجه به ضریب تعیین در مدل‌های ایزوترم مشاهده می‌شود مدل ایزوترم لانگمویر در هر سه جاذب مورد مطالعه مقدار ضریب تعیین بیشتری دارد که نشان دهنده سازگاری هر سه جاذب مورد مطالعه با مدل ایزوترم لانگمویر می‌باشد و از طرفی می‌توان بیان کرد که جذب نیترات شامل پوشش تک لایه بر روی سطح جاذب‌های مورد مطالعه می‌باشد.

امیر سادات و همکاران (۱۴۰۱) طی تحقیقی به بررسی حذف نیترات از پساب شهری در فرآیند جذب سطحی بر روی کربن فعال پوست پرتقال اصلاح شده با کیتوسان و ذرات آهن پرداختند نتایج آن‌ها نشان داد در بین ایزوترم‌های مورد بررسی، مدل لانگمویر جذب نیترات بر روی کربن فعال سنتز شده را به خوبی توصیف نمود.

Elemil و همکاران (۲۰۲۲)، به بررسی ایزوترم جذب نیترات به وسیله الیاف پر مرغ پرداختند نتایج نشان داد جاذب مورد مطالعه به ترتیب سازگاری با مدل ایزوترم سایپس، ایزوترم لانگمویر، ایزوترم فروندلیچ و ایزوترم تمکین را دارد.

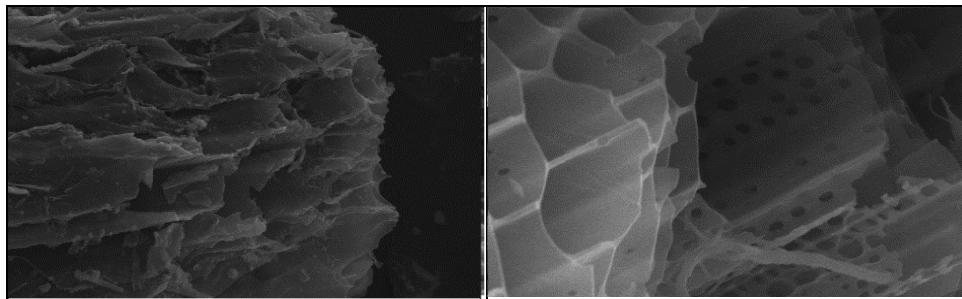
با توجه به جذب بالای بیوچار باگاس نیشکر نسبت به دو جاذب دیگر به تحلیل این جاذب قبل و بعد از قرارگرفتن در محلول آبی شبیه سازی به وسیله آزمایش‌های FTIR, CHNSO, XRD و SEM پرداخته شد.

جدول ۵ نتایج آنالیز عنصری ذرات بیوچار باگاس نیشکر را نشان می‌دهد. مطابق نتایج به دست آمده عناصر اصلی تشکیل دهنده بیوچار باگاس نیشکر شامل اکسیژن، کربن و نیتروژن می‌باشد و عنصر گوگرد در بیوچار باگاس نیشکر چه قبل و چه بعد از قرار گرفتن در محلول آبی شبیه سازی شده دیده نشده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش مقدار این عناصر پس از عملیات جذب نشان‌دهنده توانایی جذب بیوچار باگاس نیشکر می‌باشد.

جدول ۵: نتایج آنالیز عنصری (CHNSO) بیوچار باگاس نیشکر قبل و بعد از جذب (سال ۱۳۹۹).

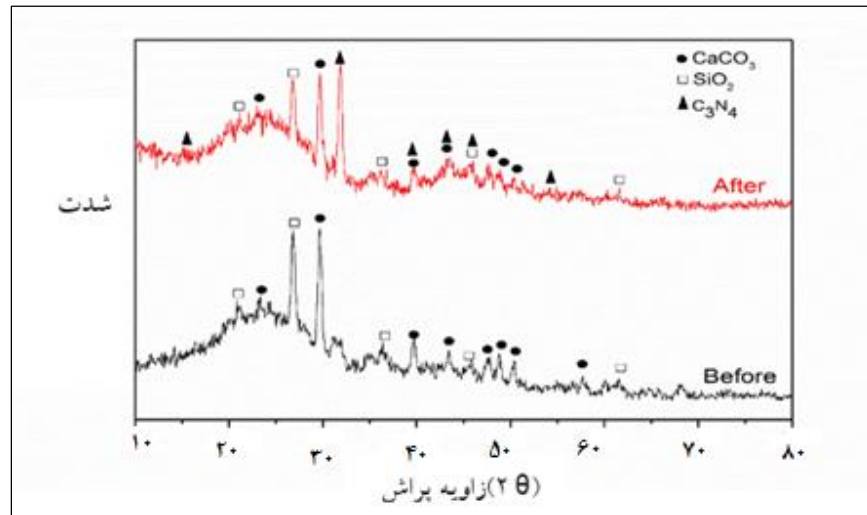
ماده	نیتروژن (درصد)	اکسیژن (درصد)	کربن (درصد)	گوگرد (درصد)	هیدروژن (درصد)
بیوچار باگاس نیشکر قبل جذب	۱,۴۸	۶۵,۰۱	۳۱,۵۵	۰	۱,۹۶
بیوچار باگاس نیشکر بعد جذب	۲,۱۳	۳۳,۲۹	۶۱,۲۸	۰	۳,۳۰

شکل (۱ الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) ذرات بیوچار باگاس نیشکر قبل از قرارگرفتن کنار محلول‌های آبی نیتراتی شبیه‌سازی شده و شکل (۱ ب) بعد از قرارگرفتن در کنار محلول‌های آبی نیتراتی شبیه‌سازی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌کنید جاذب بیوچار باگاس نیشکر قبل از قرارگرفتن در کنار محلول آبی شبیه‌سازی شده نیتراتی ساختار منظم دارد ولی بعد از قرارگرفتن در کنار محلول آبی شبیه‌سازی شده نیتراتی ساختمان آن تغییر کرده است و دچار از هم پاشیدگی ساختار ساختمانی آن شده است که همین نکته گویای تغییر ساختار ساختمانی بیوچار برای جذب نیترات می‌باشد.



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) ذرات بیوچار باگاس نیشکر قبل (الف) و بعد (ب) از قرار گرفتن کنار محلول‌های آبی نیتراتی شبیه‌سازی شده (سال ۱۳۹۹).

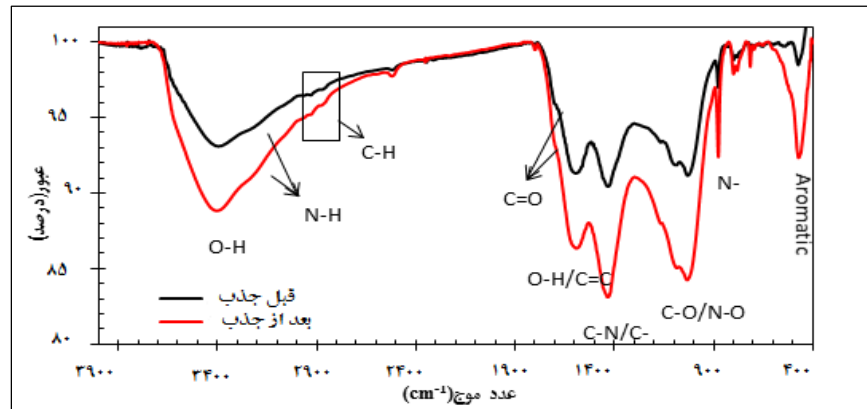
الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های بیوچار باگاس نیشکر قبل و بعد از جذب نیترات در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های بیوچار باگاس نیشکر قبل و پس از جذب نیترات از محلول آبی شبیه سازی شده (سال ۱۳۹۹).

مطابق شکل ۲، یک پیک پهن در زاویه حدود ۲۵ درجه و پیک پهن کوچکتری در زاویه حدود ۴۵ درجه ظاهر شده است که مربوط به ساختار آمورف جاذب است. با این حال پیک های تیزی نیز در این الگوهای پراش قابل مشاهده است که مربوط به پراش از صفحات کریستالی فازهای مختلفی است. مطابق این الگوهای پراش در هر دو نمونه، پیک های مربوط به صفحات کریستالی سیلیکا (SiO_2) با کد مرجع JPCDS No: 00-033-1161 و با ساختار کریستالی هگزاگونال و همچنین صفحات کریستالی کلسیت (CaCO_3) با کد مرجع JPCDS 00-001-0837 و با ساختار کریستالی رومبوهدرال است. در نمونه پس از جذب نیترات یک ساختار کریستالی دیگر نیز به دو ساختار قبلی اضافه شده است که مربوط به کربن نیتريد (C_3N_4) با کد مرجع JPCDS No: 00-050-1250 و با ساختار کریستالی هگزاگونال است. در واقع قرارگیری نمونه در محلول حاوی نیترات باعث ایجاد ساختار جدیدی در جاذب شده است که تشکیل این ساختار جدید موید جذب نیترات به سطح جاذب شده است (Srithep *et al.*, 2013).

با توجه به جذب بالای نیترات بیوچار باگاس نیشکر از محلول آبی نیتراتی شبیه سازی شده، جهت بررسی ساختار شیمیایی جاذب بیوچار باگاس نیشکر قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول آبی شبیه سازی شده نیتراتی آنالیز طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) از جاذب به عمل آمده و طیف های حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳: طیف های FTIR مربوط به جاذب بیوجارباگاس نیشکر قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول آبی شبیه سازی شده نیتراتی (سال ۱۳۹۹).

مطابق شکل ۳ پیک پهن واقع شده در عدد موج 3389 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای O-H موجود در ساختارهای هیدروکسیلی و همچنین آب جذب سطحی شده به جاذب بیوجار است (Wei et al., 2017). یک شانه بر روی این پیک در عدد موج حدود 3180 cm^{-1} نیز قابل مشاهده است که به ارتعاش کششی پیوندهای N-H مربوط است (Donohue et al., 2019). همچنین دو پیک کوچک در عدد موج های 2865 cm^{-1} و 2929 cm^{-1} نیز قابل مشاهده است که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H در ساختارهای میتیلی و متیلنی است (Nair et al., 2020). مطابق این شکل، پیک پهن واقع شده در عدد موج های بالا در نمونه مربوط به جاذب پس از جذب نیترات نسبت به جاذب قرار نگرفته در محلول آبی شدیدتر و پهن تر بوده است. در واقع قرارگیری نمونه در محلول آبی می تواند باعث جذب رطوبت به بیوجارباگاس نیشکر شده و تعداد پیوندهای O-H را افزایش داده است. همچنین وجود نیترات بر روی نمونه قرار گرفته در محلول آبی باعث افزایش آبدوستی بیوجار باگاس نیشکر شده و این مورد نیز باعث تشدید پیک پهن مذکور شده است؛ بنابراین نتایج آزمون FTIR مویید جذب نیترات بر روی جاذب بیوجار باگاس نیشکر پس از قرارگیری این جاذب در محلول آبی شبیه سازی بوده است.

در این تحقیق عوامل موثر بر جذب نیترات از محلول آبی شبیه سازی شده توسط سه نوع جاذب بیوجار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوبیت بررسی شد، که نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس راندمان جذب نیترات افزایش ولی با افزایش غلظت اولیه نیترات و افزایش pH راندمان جذب کاهش می یابد. هم چنین نتایج نشان داد راندمان جذب نیترات در بیوجار باگاس نیشکر با افزایش دما تا 35°C درجه افزایش و سپس کاهش می یابد. Morghi و همکاران (۲۰۱۵)، به بررسی حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از کیتین پرداختند که نتایج آن ها حاکی از جذب نیترات با افزایش دما تا 34°C درجه سانتی گراد بود. مقدار pH بهینه برای هر سه جاذب ۵ و مقدار جاذب بهینه 15 g/L گرم در لیتر به دست آمد. هم چنین مقدار راندمان جذب بهینه بیوجار باگاس نیشکر $69/67\%$ درصد بدست آمد. با بررسی ایزوترم جذب و سینتیک جذب بیوجار باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوبیت، جاذب بیوجار باگاس نیشکر قابلیت جذب بیشتر نسبت به دو جاذب دیگر را دارا بود. دیوبند هفشجانی (۱۳۹۵)، به بررسی جذب نیترات توسط بیوجار باگاس نیشکر و ورمی کمپوست پرداخت نتایج این تحقیق گویای جذب بیشتر بیوجار باگاس نیشکر نسبت به جاذب دیگر بود. میخک بیرانوند و همکاران (۱۳۹۸)، به بررسی حذف نیترات با استفاده از سنگدانه پامیس پوشش داده شده با نانو ذرات زئولیت پرداختند نتایج آن ها حاکی از جذب حداکثری نیترات در دمای 34°C درجه سانتی گراد، pH برابر با ۵ و مقدار جاذب 15 g/L گرم بدست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده و تحلیل آنالیز SEM و XRD، FTIR، CHNSO بهترین جاذب برای حذف نیترات در بین سه جاذب مورد مطالعه بیوجار باگاس نیشکر به دست آمد.

پیشنهاد می شود بیوجار جاذب های گیاهی دیگر نیز در حذف نیترات مورد بررسی قرار گیرد و با جاذب بیوجار باگاس نیشکر مقایسه گردد.

منابع

- احمدوند، م.، سلطانی، ج.، وراوی پور، م. و هاشمی گرم دره، س.، ا.، ۱۳۹۷. بررسی اثر ارتفاع بیوراكتور پر شده با بیوچار در حذف نیترات و آمونیوم از زه‌آب زهکش‌ها. مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک (علوم کشاورزی و منابع طبیعی)، ۲۵ (۵): ۳۰۴-۲۹۳.
- امیر سادات، خ.، شریفی فرد، ح. و لشنی زادگان، ا.، ۱۴۰۱. بررسی حذف نیترات از پساب شهری در فرآیند جذب سطحی بر روی کربن فعال پوست پرتقال اصلاح شده با کیتوسان و ذرات آهن. نشریه مهندسی عمران امیر کبیر. ۵۴(۷): صفحات ۲۰-۳.
- ضیاءپور، ع.، زارع، ع. و بخشی، م.، ۱۳۹۷. استفاده از باگاس به عنوان جاذب رنگ اسید اورانژ ۷ از محلول آبی. تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، ۳۳ (۲): صفحات ۲۴۴-۲۵۵.
- دیوبند هفتسجانی، ل.، ۱۳۹۵. بررسی تاثیر کاربرد ورمی کمپوست و بیوچار باگاس نیشکر بر جلوگیری از آبلشویی نیترات در خاک. رساله دکتری، گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز. ۱۵۳ ص.
- دهقان، ط.، غلامی سفید کوهی، م. ع.، خوش روش، م. و صمدانی لنگرودی، ن.، ۱۳۹۹. حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از میکرو و نانو ساختار برگ درخت راش. نشریه تحقیقات آب و خاک ایران. ۱۵(۲): صفحات ۳۶۲-۳۵۳.
- مولایی، ح. و فرهادیان، ا.، ۱۳۹۹. پتانسیل استفاده از بیوچار جلب‌های ماکروسکوپی *Ulva lactuca* و *Enteromorpha compressa* در بهبود کیفیت آب و خاک. مجله پژوهش‌های گیاهی، ۳۳ (۱): صفحات ۳۴-۲۶.
- میخک بیرانوند، ز.، برومند نسب، س. و هوشمند، ع.، ۱۳۹۸. حذف نیترات با استفاده از سنگدانه پامیس پوشش داده شده با نانو ذرات ژئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی از محلول‌های آبی سنتتیک. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، دوره ۵۰ (۸): صفحات ۲۰۸۳-۲۰۷۴.
- Aslan, N. and Cebeci, Y., 2007.** Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals, Fuel, Vol. 86(1-2): 90-97.
- Arslan, A., Topkaya, E., Bingöl, D. and Veli, S., 2018.** Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O3/UV/H2O2 advanced oxidation process: Process optimization with response surface.
- Allalou, O., Miroud, D., Belmedani, M. and Sadaoui, Z., 2019.** Performance of surfactant-modified activated carbon prepared from dates wastes for nitrate removal from aqueous solutions. Environmental Progress & Sustainable Energy. 38(s1): S403-S411.
- Azizi, A., Moniri, E., Hassani, A. H., Panahi, H. A. and Miralinaghi, M., 2019.** Polymerization of graphene oxide with polystyrene: Non-linear isotherms and kinetics studies of anionic dyes. Microchemical Journal 145: 559-565.
- Bahrami, M. and Amiri, M. J., 2022.** Nitrate removal from contaminated waters using modified rice husk ash by Hexadecyltrimethylammonium bromide surfactant. Journal Reaction Kinetics, Mechanisms and catalysis, 135(1): 459-478.
- Boukhalfa, N., Boutahala, M., Djebri, N. and Idris, A., 2019.** Kinetics, thermodynamics, equilibrium isotherms, and reusability studies of cationic dye adsorption by magnetic alginate/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites. International Journal of Biological Macromolecules, 123: 539-548.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M. and Arslan, G., 2006.** Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. Separation and Purification Technology, 51(3): 374-378.
- Darvish, M., Taghavi, L., Moradi Dehaghi, S. and Karbassi, A. R., 2021.** Fixed-bed column studies of nitrate ion adsorption using modified montmorillonite adsorbent. Applied Research in Chemical – Polymer Engineering, 4(4): 89-105.
- Donohue, A. B. D., Nandiyanto, R., Oktiani, R. and Ragadhita, R., 2019.** How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material, Indones Journal Science Technology, 4 (2019): 97-118.
- Elemile, O. O., Akpor, B. O., Ibitogbe, E. M., Afolabi, Y. T. and Ajani, D. O., 2022.** Adsorption isotherm and kinetics for the removal of nitrate from wastewater using chicken feather fiber. Cogent Engineering, 9(1): 1-19.

- Choi, W. S., Kyung-Jun, H., Choi, C., Hong, S., Yoon, S. D., Balathanigaimani, M. S., Kim, S. C., Nah, J. W., and Shim, W. G., 2019.** Adsorption of Nitrate and Phosphate on Basalt Based Nanostructured Zeolite 13X. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19 (4): 2329–2333.
- Gao, Y., Zhang, W., Gao, B., Jia, W., Miao, A., Xiao, L. and Yang, L., 2018.** Highly efficient removal of nitrogen and phosphorus in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland amended with biochar. *Journal of Water Research*, 139 (2018): 301-310.
- Hojati, S. and Khademi, H., 2013.** Cadmium sorption from aqueous solutions onto Iranian sepiolite: kinetics and isotherms. *Journal of Central South University*, 20(12): 3627-3632.
- Islam, M. and Patel, R., 2010.** Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination*, 256(1): 120-128.
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W., Kandasamy, J. and Vigneswaran, S., 2018.** Mathematical modelling of nitrate removal from water using a submerged membrane adsorption hybrid system with four adsorbents. *Applied Sciences*, 8(2): 194.
- Kheshti, Z., Ghajar, K. A., Altaee, A. and Kheshti, M. R., 2019.** High-Gradient Magnetic Separator (HGMS) combined with adsorption for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 212: 650-659.
- Mahdavi, S. and Akhzari, D., 2016.** The removal of phosphate from aqueous solutions using two nano-structures: copper oxide and carbon tubes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(3): 817-827.
- Morghi, M., Abidar, F., Soudani, A., Zerbet, M., Chiban, M., Kabli, H. and Sinan, F., 2015.** Removal of nitrate ions from aqueous solution using chitin as natural adsorbent. *International Journal of research and environmental studies*, 2: 8-20.
- Nam, S. N., Cho, H., Han, J., Her, N. and Yoon, J., 2018.** Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD). *Process Safety and Environmental Protection*, 113: 10-21.
- Nair, R. R. and Mondal, D., 2020.** Weichgrebe, Biochar from co-pyrolysis of urban organic wastes—investigation of carbon sink potential using ATR-FTIR and TGA, *Biomass Convers. Biorefinery*, 1–15.
- Wasse Bekele, G. F. and Fernandez, N., 2014.** Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*. 4(1): 192-201.
- Wei, L., Huang, Y., Li, Y., Huang, L., Mar, N. N., Huang, Q. Z. and Liu, Z., 2017.** Biochar characteristics produced from rice husks and their sorption properties for the acetanilide herbicide metolachlor, *Environ. Sci. Pollut. Res*, 24: 4552–4561.
- Olgun, A., Atar, N. and Wang, S., 2013.** Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal*, 222: 108-119.
- Pukcothanung, Y., Siritanon, T. and Rangswatananon, K., 2018.** The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 1, ' -dimethyl-4, 4' -bipyridinium ion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 258: 131-140.
- Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S. and Vasudevan, S., 2018.** OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 261: 329-341.
- Sadoun, O., Rezgui, F. and G'Sell, C., 2018.** Optimization of valsartan encapsulation in biodegradable polyesters using Box–Behnken design. *Materials Science and Engineering: C*, 90: 189-197.
- Srithep, Y., Nealey Pand. L. and Turng, S., 2013.** Effects of annealing time and temperature on the crystallinity and heat resistance behavior of injection-molded poly(lactic acid). *Polymer Engineering and Science*;53:580–8.
- Tyagi, S., Rawtani, D., Khatri, N. and Tharmavaram, M., 2018.** Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 21: 84-95.
- Teimouri, A., Nasab, S. G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H. and 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: 254-266.

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.

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.

Yuan, G. H., Xu, R. K. and Zhang, H., 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102: 3488-3497.