بهینه سازی حذف نیترات، اوره و آمونیوم از پساب‌های کشاورزی با استفاده از برخی جاذب‌های آلی و معدنی اصلاح شده

مهری برومند[۱] | محمد علی بهمنیار[۲] ✉| مهدی قاجار سپانلو[۳] | مصطفی عمادی[۴]

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

چکیده:

یکی از مهمترین آلاینده‌های منابع آبی سطحی و زیرزمینی ترکیبات نیتروژنی هستند. این ترکیبات از طرق مختلف مانند کشاورزی و مصرف کودهای شیمیایی، پرورش آبزیان، صنایع غذایی و پالایشگاه‌ها وارد محیط زیست خصوصا منابع آبی گردیده و مشکلات زیادی را به صورت مستقیم یا غیرمستقیم بوجود می‌آورند. بدین جهت، حذف و یا کاهش این ترکیبات با استفاده از جاذب‌های معدنی و آلی می‌تواند روشی آسان، موثر و کم هزینه باشد. لذا به منظور بررسی کارآیی جاذب‌های آلی و معدنی در حذف ترکیبات نیتروژنه از برخی جاذب‌های آلی در دسترس(شامل ۷ جاذب: کاه و پوسته برنج، بایوچارکاه و پوسته برنج تهیه شده در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و لئوناردیت) و معدنی(شامل ۳ جاذب: بنتونیت، پامیس و زئولیت) در کاهش ترکیبات نیتروژنه (نیترات، اوره و آمونیوم) استفاده گردید. جهت افزایش کارایی و مقایسه، جاذب‌ها به صورت ساده، اصلاح شده با اسید و با آهن در دو اسیدیته مختلف (pH=۲ و pH=۶) به کار گرفته شدند. نتایج نشان داد بایوچار تهیه شده از کاه برنج در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح شده با آهن در pH=۲ با جذب حدود ۷۹ درصدی نیترات از آب بهترین جاذب برای حذف نیترات از آب در میان تمامی جاذب‌های آلی و معدنی مورد مطالعه در این پژوهش بود. بایوچار کاه برنج تهیه شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح شده با آهن در pH= ۶، بیشترین میزان اوره را حذف کرد و زئولیت اصلاح شده با اسید نیز با جذب ۹۲ درصدی آمونیوم بهترین عملکرد را نشان داد. لذا حذف موثر و کارآمد ترکیبات نیتروژنه بوسیله این جاذب‌ها صورت پذیرفت و اصلاح بوسیله اسید و آهن توانست قابلیت حذف این جاذب‌ها را بهبود بخشد. در نتیجه می‌توان از آن‌ها به عنوان روشی ارزان و در دسترس جهت حذف آلاینده‌ها از منابع آبی بهره برد.

کلمات کلیدی: ، بایوچار، بنتونیت، حذف آلاینده‌ها، لئوناردیت

۱-مقدمه:

حجم فراوانی از آلاینده‌ها از طرق مختلف مانند فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی وارد منابع آبی سطحی و زیرزمینی می‌شوند. یکی از مهمترین آلاینده‌ها ترکیبات نیتروژنی هستند. این ترکیبات از طریق کشاورزی و مصرف کودهای شیمیایی، پرورش آبزیان، صنایع غذایی و پالایشگاه‌ها وارد محیط زیست می‌گردند و ناهنجاری‌های زیادی را به صورت مستقیم یا غیرمستقیم بوجود می‌آورند که از مهمترین آن‌ها می‌توان اوتروفیکاسیون، کاهش اکسیژن محلول و سمیت برای آبزیان را نام برد .Malkoutian et al) (2010. در بسیاری از مناطق، کشاورزی بزرگترین منبع ورود نیتروژن به آب‌ها است. در سال‌های اخیر نیترات نشت کرده از خاک کوددهی شده به آب‌های زیر زمینی و چاه‌ها به دلیل حلالیت زیاد در آب و میل کم خاک به جذب آن، مساله آلودگی آب توسط نیترات را جدی کرده است. مقادیر زیاد نیترات وارد شده در آب‌های سطحی یکی از دلایل اصلی کمبود اکسیژن و اوتروفیکاسیون می‌باشد (Ling et al., 2014). اوره یکی از محصولات اصلی متابولیسم بوسیله پستاندارن بوده و مقادیر آن در طبیعت فراوان است. همچنین به دلیل استفاده گسترده از اوره در شاخه‌های مختلف صنعت، تولید آن در مقیاس وسیع صورت می‌گیرد. اوره نه تنها از پساب‌های کارخانجات تولیدی بلکه از آبشویی مزارع و فاضلاب‌های کارخانجاتی که از آن به عنوان ماده خام استفاده می‌کنند وارد محیط می‌شود (Urban´czyk et al., 2016). یکی دیگر از ترکیبات نیتروژنه که علی‌الخصوص در سیستم‌های کشاورزی در اثر مصارف کودهای شیمیایی به وفور یافت می‌شود آمونیوم است که افزایش غلظت آن سلامت موجودات زنده را تهدید کرده (Tang et al., 2019)و علاوه بر دام‌ها، در انسان نیز اختلال در سیستم عصبی و تولید انسولین گزارش شده است Britto and). (Kronzucker., 2002 لذا لازم است چاره‌ای جهت حذف و یا کاهش این ترکیبات از محیط زیست، خصوصا منابع آبی اندیشید. امروزه روش‌های مختلفی مانند استفاده از کاتالیست و اکسیدانت‌های قوی، آنزیم‌ها و روش‌های بیولوژیکی و به کارگیری جاذب‌های مختلف جهت حذف از آب استفاده می‌گردد(Urban´czyk et al. 2016).

اگرچه روش‌هایی نظیر اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از کاتالیست‌ها و فرایندهای بیولوژیکی قادر به حذف مؤثر نیترات، آمونیوم و اوره هستند، اما این روش‌ها معمولاً با محدودیت‌هایی نظیر هزینه بالای سرمایه‌گذاری اولیه، مصرف انرژی زیاد، نیاز به کنترل دقیق شرایط عملیاتی و تولید محصولات جانبی همراه می‌باشند(Crini & Lichtfouse, 2019; Wang et al., 2021) در مقابل، استفاده از جاذب‌های آلی و معدنی، به‌ویژه جاذب‌های طبیعی و اصلاح‌شده، به دلیل دسترسی آسان به مواد اولیه، هزینه پایین، سادگی بهره‌برداری و قابلیت استفاده در مقیاس‌های مختلف، گزینه‌ای فنی–اقتصادی مناسب برای تصفیه پساب‌های کشاورزی محسوب می‌شود. علاوه بر این، امکان احیا و استفاده مجدد از جاذب‌ها و عدم تولید لجن ثانویه خطرناک، مزیت رقابتی این روش را نسبت

به بسیاری از روش‌های جایگزین افزایش می‌دهد.(Bhatnagar & Sillanpää, 2017; Zhang et al., 2020) مطالعات پیشین نشان داده‌اند که فرایند جذب، علاوه بر بازده مناسب در حذف ترکیبات نیتروژنه، از نظر اقتصادی نیز نسبت به بسیاری از روش‌های جایگزین مقرون‌به‌صرفه‌تر بوده و قابلیت ادغام با سیستم‌های تصفیه موجود را داراست (Bhatnagar & Sillanpää, 2017; Li et al., 2014).

Dindarloo et al. (2021) با به کارگیری پامیس اصلاح شده توانستند ۸۹/٦٦ درصد از نیترات موجود در آب را حذف کنند. در این پژوهش که از کلرید منیزیم جهت اصلاح پامیس استفاده شد در طی آن مشاهده گردید که یون نیترات در شرایط اسیدی توسط منیزیم احیاء شده و در طی آن گاز N_2 و یون آمونیوم تولید می‌گردد. در نتیجه از آنجایی که پروتون‌ها در آمونیوم محلول کاهش می‌یابند، این امر سبب افزایش pHمحیط شده که با استفاده از اسید کلریدریک pHمحیط واکنش ثابت نگه داشته شد. Li and shi (2022) نیز با استفاده از بایوچار اصلاح شده با نیتروژن و آهن به طور همزمان توانستند تتراسایکلین، آمونیوم و فسفات را با عملکرد عالی از فاضلاب جذب کنند. مکانیسم جذب همزمان عمدتاً شامل پر کردن منافذ، برهمکنش الکترواستاتیکی، تبادل یونی، کمپلکس شدن سطح، رسوب سطحی، پیوند H و برهمکنش π-π بود. Mishra and Patel (2009) با مقایسه کارآیی جذب نیترات از آب برای بایوچار کاه گندم، بایوچار کاه خردل و کربن فعال به این نتیجه رسیدند که بایوچار کاه خردل کارآیی بیشتری نشان داد و سپس کربن فعال و بایوچار کاه گندم توانستند نیترات بیشتری جذب کنند.

در تحقیقی از بایوچار اصلاح شده با آهن توسط $FeCl_3$ و دمای پیرولیز ۵۵۰ درجه سانتی گراد برای حذف نیتروژن بهره گرفته شد. نتایج نشان داد بایوچار آغشته به آهن ۱٪ (B1) حداکثر ظرفیت جذب نیتروژن کل (TN) را نشان داد که بیش از ١٤ میلی‌گرم در گرم بود و B1 توانست ٦٠ درصد TN ازپساب مصنوعی و ۵۰ درصد TN را از فاضلاب واقعی کشاورزی حذف کند (Min et al. 2020). Darajeh et al. (2021) بایوچار حاصل از کمپوست قارچ در دمای ٦٠٠ درجه را با آهن III اصلاح نمودند. آنان اعلام کردند که بایوچار تولید شده‌ی آن‌ها توانست ۱۹/۸۸ میلی‌گرم نیترات از آب را در گرم بایوچار جذب نماید. Zhao et al. (2023) از برگ نیلوفر آبی به عنوان ماده خام برای تهیه کربن فعال شده با HNO_3 استفاده و سپس آن را به وسیله آهن سه ظرفیتی اصلاح نمودند. این محققین اعلام کردند که حجم کل منافذ، سطح ویژه و بارهای صفر کربن فعال اصلاح شده افزایش یافت. آهن با گروه‌های عاملی واکنش نشان داده و سایت‌های تبادل یونی را برای جذب فراهم کرد.

توانایی آلومینا فعال گرانولی را برای حذف اوره از فاضلاب از طریق جذب بررسی و عملکرد آن را با کربن فعال گرانولی مقایسه شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH راندمان حذف افزایش یافت و حداکثر راندمان حذف اوره برای آلومینا فعال گرانولی و کربن فعال گرانولی به ترتیب ٢٤٪ و ۳۱٪ در $pH = 9.0$ بود (Safwat and Matta, 2018). Hashemi et al., (2016) از پوسته برنج جهت حذف نیترات از آب استفاده نمودند. Diyantitelki et al., (2012) با استفاده از زئولیت، آمونیوم را از آب حذف کرده و عنوان نمودند که با این روش تبادل یون آمونیوم و استفاده از زئولیت می‌توان با حداقل هزینه آمونیوم را از آب حذف کرد. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که اصلاح شیمیایی زئولیت با اسید می‌تواند موجب تغییر در خصوصیات سطحی، حذف یون‌های اولیه و افزایش دسترسی به منافذ داخلی شود، که این عوامل در نهایت ظرفیت تبادل یونی و جذب آمونیوم را بهبود می‌بخشند. به‌طور

مثال، Muscarella et al.(2021) گزارش کردند که زئولیت اصلاح‌شده با HCl عملکرد بهتری در جذب و بازیابی NH_4^+ از محلول‌های آبی نسبت به زئولیت خام دارد، که این بهبود را می‌توان به افزایش دسترسی به سایت‌های تبادل کاتیونی نسبت داد .همچنین مطالعات دیگر نشان داده‌اند که اصلاح شیمیایی همراه با روش‌های تشدید شده می‌تواند ظرفیت جذب آمونیوم را به‌طور چشمگیری افزایش دهد، که این امر ناشی از تغییرات در ترکیب شیمیایی و ساختار سطح زئولیت است (Jahani et al. 2023) (Eslami et al., (2014_ .با بنتونیت اصلاح شده با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک موفق به حذف نیترات از آب آشامیدنی شدند. این محققان بهره‌گیری از جاذب‌های ارزان قیمت را راهکـار مناسـب برای حذف آلودگی‌های محیطی دانستند.

از آنجایی که هرساله مقادیر زیادی از کودهای شیمیایی در اراضی کشاورزی کشور مصرف می‌گردند، این کودها می‌توانند سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی بویژه با ترکیبات نیتروژنه گردند. در سال‌های اخیر، مطالعات متعددی به بررسی حذف ترکیبات نیتروژنه از منابع آبی با استفاده از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی پرداخته‌اند. در این میان، فرایند جذب به دلیل سادگی طراحی، هزینه نسبتاً پایین و کارایی مناسب، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. همانگونه که ذکر شد تحقیقات پیشین نشان داده‌اند که جاذب‌های آلی و معدنی طبیعی توانایی حذف ترکیبات نیتروژنه از محلول‌های آبی را دارند، با این حال کارایی این جاذب‌ها در بسیاری از موارد به دلیل ظرفیت جذب محدود و انتخاب‌پذیری پایین، نیازمند بهبود است (Bhatnagar & Sillanpää, 2017; Wang et al., 2010).

از سوی دیگر، استفاده از جاذب‌های آلی مانند زغال زیستی نیز به‌طور گسترده برای حذف ترکیبات نیتروژنه مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که اصلاح زغال زیستی با فلزاتی نظیر آهن می‌تواند موجب افزایش بار سطحی مثبت، توسعه گروه‌های عاملی فعال و در نتیجه بهبود جذب نیترات و آمونیوم گردد (Ahmad et al., 2014; Zhang et al., 2020). با این حال، اغلب پژوهش‌های انجام‌شده تنها بر حذف یک یا دو گونه نیتروژنی تمرکز داشته و بررسی هم‌زمان نیترات، آمونیوم و اوره کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

علاوه بر این، در بسیاری از مطالعات پیشین، مقایسه عملکرد جاذب‌های آلی و معدنی اصلاح‌شده تحت شرایط یکسان آزمایشگاهی انجام نشده و اثر اصلاح جاذب‌ها بر بهینه‌سازی هم‌زمان حذف اشکال مختلف نیتروژن به‌صورت نظام‌مند بررسی نشده است. این موضوع موجب ایجاد خلأ پژوهشی در زمینه انتخاب و بهینه‌سازی جاذب‌های کارآمد و اقتصادی برای تصفیه پساب‌های کشاورزی می‌گردد (Li et al., 2020; Crini & Lichtfouse, 2019).

بر این اساس، نوآوری پژوهش حاضر در بررسی هم‌زمان حذف نیترات، آمونیوم و اوره با استفاده از جاذب‌های آلی و معدنی اصلاح‌شده، مقایسه عملکرد آن‌ها تحت شرایط یکسان و ارزیابی اثر اصلاح جاذب‌ها بر افزایش کارایی جذب نهفته است. نتایج این مطالعه می‌تواند مبنای مناسبی برای انتخاب جاذب‌های مؤثر، کم‌هزینه و قابل استفاده در مقیاس‌های عملیاتی در تصفیه پساب‌های کشاورزی فراهم آورد.

۲-مواد و روش‌ها:

به منظور بررسی کارآیی برخی جاذب‌های آلی و معدنی جهت حذف ترکیبات نیتروژنه (نیترات، آمونیوم و اوره) تیمارهایی شامل ۷ جاذب آلی (کاه و پوسته برنج، بایوچارکاه و پوسته برنج تهیه شده در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و لئوناردیت) ۳

جاذب معدنی (بنتونیت، پامیس، زئولیت) انتخاب شد و به صورت ساده، اصلاح شده با اسید و با آهن در دو اسیدیته ٦ =pH و ٢=pH در سه تکرار مورد آزمایش قرار گرفتند. به این ترتیب تیمارها شامل موارد زیر بودند:

کاه برنج (کاه)، کاه برنج اصلاح شده با اسید هیدروکلریدریک (کاه اسیدی)، کاه برنج اصلاح شده با آهن ٣ ظرفیتی در ٢ =pH (کاه برنج آهن ٢)، کاه برنج اصلاح شده با آهن ٣ ظرفیتی در ٦ =pH (کاه برنج آهن ٦)،

بایوچار کاه برنج تهیه شده در دمای ٣٠٠ درجه سانتی‌گراد (بایوچارکاه٣٠٠)، بایوچار کاه برنج تهیه شده در دمای ٣٠٠ درجه سانتی‌گراد و اصلاح شده با اسید (بایوچارکاه٣٠٠ اسیدی)، بایوچار کاه برنج تهیه شده در دمای ٣٠٠ درجه سانتی‌گراد و اصلاح شده با آهن ٣ ظرفیتی در ٢ =pH (بایوچارکاه٣٠٠ آهن ٢)، بایوچار کاه برنج تهیه شده در دمای ٣٠٠ درجه سانتی‌گراد اصلاح شده با آهن ٣ظرفیتی در ٦ =pH (بایوچارکاه٣٠٠ آهن ٦)،

سایر جاذب‌ها نیز به همین شکل تیمار گردیده که ٢٨ تیمار آلی، ١٢ تیمار معدنی و در مجموع ٤٠ تیمار را شامل گردید.

٢-١-تهیه بایوچار:

ابتدا کاه و پوسته برنج پس از شستشو با آب مقطر در آون با درجه حرارت ٦٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ٢٤ ساعت خشک شد. سپس در کوره الکتریکی با شیب دمایی ٥٠ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در دماهای ٣٠٠ و ٦٠٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ٢ ساعت در شرایط کم اکسیژن قرار داده شدند تا به بایوچار تبدیل گردید.

٢-٢-اصلاح جاذب‌ها با اسید:

جهت ساخت نمونه‌های اسیدی از HCl ١ مولار به نسبت ١ به ٢٠ استفاده شد. نمونه‌ها به همراه اسید به مدت ٢ ساعت شیک شده و پس از شستشو با آب مقطر در آون ٧٠ درجه سانتی گراد خشک گردیدند. جهت ساخت نمونه اسیدی بنتونیت از نسبت ١ به ١٠ اسید استفاده شد. برای تهیه بایوچارهای اصلاح شده با اسید (بایوچار اسیدی) نیز، بایوچارها با اسید هیدروکلریدریک با نسبت ١:٢٠ به مدت ٢ ساعت شیک شدند. پس از سه بار اسیدشویی، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو شده و در آون در دمای ٦٠ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند.

٢-٣-اصلاح جاذب‌ها با آهن:

جهت تهیه بایوچار اصلاح شده با آهن، پس از چندین بار شستشوی سطح بایوچار با آب مقطر، به مدت ٤٨ ساعت در آون با درجه حرارت ٥٠ درجه سانتی‌گراد قرار داده و خشک گردید. ٥ گرم از بایوچار در ١ لیتر محلول حاوی ١٠٠٠میلی‌گرم بر لیتر آهن (III) که از نمک $FeCl_3$ تهیه گردیده، غوطه‌ور گردید. برای مقایسه تاثیر pH محلول آهن بر کارآیی حذف نیترات، با استفاده از HCl ٠/١ مولار یا NaOH ٠/١ مولار pH محلول در ٦ تنظیم شد. سپس مخلوط بایوچارها و محلول آهن (III) هم در pH پایه که حدود ٢ بود (بایوچار آهن٢) و هم در ٦ =pH (بایوچار آهن٦) به مدت ٢٤ ساعت شیک گردیدند و در ادامه با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره‌ی ٤٢صاف و بایوچارهای برجا مانده با آب مقطر چندین بار شستشو شده تا آهن آزاد حذف شود. پس از آن در آون با دمای ٦٠ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای ساخت سایر جاذب‌های اصلاح شده با آهن ٥٠ گرم از هر جاذب با ١ لیتر محلول

۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کلرید آهن (III) به مدت ۲٤ ساعت شیک شد. پس از شستشو با آب مقطر در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند (Samsuri et al. 2013).

٤-۲-تعیین مقدار حذف نیترات، اوره و آمونیوم توسط جاذب‌ها:

جهت تعیین مقدار حذف نیترات از آب، ابتدا محلولی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از نیترات تهیه و سپس نیم گرم از جاذب‌ها به ٤۰ میلی‌لیتر از محلول اضافه گردید. تمامی نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه بر روی دستگاه شیکر قرار گرفتند. پس از آن مقدار باقیمانده نیترات در محلول اندازه‌گیری و میزان حذف از طریق رابطه (۱) برای هریک از جاذب‌ها محاسبه گردید. در رابطه (۱) C_0 غلظت اولیه در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) و R درصد حذف می‌باشد. در ادامه جهت محاسبه درصد حذف اوره و آمونیوم از آب توسط جاذب‌ها، مراحل فوق با محلول‌های حاوی اوره و آمونیوم انجام شد و مقادیر حذف تعیین گردید.

رابطه (۱): $$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

۵-۲-تحلیل داده‌ها:

تحلیل داده‌ها در قالب طرح کاملا تصادفی با کمک نرم افزارهای SPSS و Excel انجام شد. نمودارها و جداول نیز با کمک نرم افزار Excel رسم گردید.

۳-نتایج و بحث:

۱-۳- اثر جاذب‌ها به صورت خام بر جذب ترکیبات نیتروژنی(نیترات، اوره و آمونیوم):

نتایج آزمایشات به عمل آمده نشان داد که هنگامی که جاذب‌های مورد مطالعه به صورت خام به کار برده شدند بایوچارکاه برنج تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با حدود ۲۷ درصد، زئولیت حدود ۷۲ درصد و کاه برنج با حدود ۲۸ درصد به ترتیب بیشترین میزان جذب را برای نیترات، آمونیوم و اوره داشتند (جدول ۱).

این نتایج بیانگی آن هستند که عملکرد جاذب‌های خام در حذف ترکیبات نیتروژنه به‌طور معنی‌داری وابسته به ماهیت شیمیایی آلاینده و ویژگی‌های سطحی جاذب است. بیشترین راندمان حذف نیترات توسط بایوچار کاه برنج تولیدشده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. این موضوع را می‌توان به حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر هیدروکسیل و کربوکسیل در بایوچارهای تولیدشده در دماهای پایین‌تر نسبت داد که موجب افزایش قطبیت سطح و تسهیل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی با یون نیترات می‌گردد. مطالعات پیشین نیز گزارش کرده‌اند که بایوچارهای پیرولیز شده در دماهای پایین، به دلیل بار سطحی منفی کمتر و حفظ گروه‌های عاملی فعال، کارایی بالاتری در جذب آنیون‌ها نشان می‌دهند (Ahmad et al., 2014; Zhang et al., 2020).

Akbarizadeh et al., (2022) نیز از کاه برنج به عنوان جاذب استفاده کردند و کاه برنج را جاذبی کارآمد، ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست معرفی نمودند. این محققین با بررسی‌هایی که با طیف مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ روبشی (SEM) انجام

دادند اعلام کردند که کاه برنج دارای گروه‌های عاملی مختلفی است. سطحی ناهمگن و نامنظم داشته و دارای حفرات و تخلخل‌های ریز و درشت متعددی است که سبب افزایش سطح تماس جاذب و جذب شونده می‌شود. در نتیجه ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد. Zamani et al., (2024) در تحقیقی از هشت نوع بایوچار مختلف (کاه و پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده چوب نراد تولید شده در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) جهت جذب نیترات از آب استفاده نمودند. آنان اعلام کردند که از بین جاذب‌های مورد مطالعه، بایوچار کاه برنج تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار نیترات را جذب کرد که با مشاهدات مقاله حاضر همخوانی داشت.

در مقابل، بیشترین میزان جذب آمونیوم توسط زئولیت خام به دست آمد که این امر با ساختار کریستالی و ظرفیت تبادل کاتیونی بالای زئولیت‌ها مطابقت دارد. زئولیت‌ها به‌طور طبیعی دارای سایت‌های تبادل یونی هستند که امکان جایگزینی یون آمونیوم با کاتیون‌های موجود در ساختار شبکه را فراهم می‌کند و در نتیجه حذف مؤثر آمونیوم از محلول‌های آبی را ممکن می‌سازد. این یافته با نتایج گزارش‌شده در مطالعات مختلف که زئولیت را یکی از مؤثرترین جاذب‌ها برای حذف آمونیوم معرفی کرده‌اند، هم‌خوانی دارد(Bhatnagar & Sillanpää, 2017; Wang et al., 2010).

Kizito et al., (2015). اعلام کردند که بایوچار چوب ۵۴/۸۶ میلی‌گرم و بایوچار پوسته برنج ۱۴/۴۷ میلی‌گرم آمونیوم را جذب کرد. دیانتی تیلکی و همکاران Diyantitelki et al., (2012) نیز از زئولیت جهت حذف آمونیوم از آب‌های آلوده بهره بردند و به نتایجی مشابه دست پیدا کردند. این محققین بیان کردند که بکارگیری زئولیت کلینوپتیلولایت با حداقل هزینه می‌تواند آمونیوم را از آب حذف نماید.

Table 1- Comparison of the average percentage of nitrate, urea, and ammonium absorption by the organic and inorganic adsorbents studied in raw form

** Indicates a significant difference at the 1% probability level, and in each column, means with the same letter or letters do not differ

Adsorbent	Nitrate	Urea	Ammonium
Rice straw	19.03 e	27.79a	43.11 ^{c}
Straw Biochar 300	27.40 a	13.63b	43.06 ^{c}
Straw Biochar 600	26.00 c	11.93d	31.75 ^{f}
Rice husk	20.70d	9.25f	33.62 ^{d}
Rice husk biochar 300	18.20 f	13.30c	29.30 ^{g}
Rice husk biochar 600	26.89 b	7.24h	56.51 ^{b}
Leonardite	5.96 i	9.66e	6.08 ^{i}
Bentonite	6.89h	5.28i	33.44 ^{e}
Pomice	6.95 h	8.64g	21.20^{h}
Zeolite	9.60 g	13.00bc	71.59 ^{a}
Summary of the analysis of variance results	**	**	**

significantly at the 5% probability level using Duncan's range test (the numbers 300 and 600 indicate the temperature of biochar production in degrees Celsius).

همچنین نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف اوره توسط کاه برنج خام حاصل شد. این موضوع می‌تواند به ماهیت آلی اوره و امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های ضعیف فیزیکی بین مولکول‌های اوره و اجزای لیگنوسلولزی کاه برنج نسبت داده شود. سطح ناهمگن و حضور گروه‌های عاملی متعدد در بقایای گیاهی خام می‌تواند زمینه جذب ترکیبات آلی کوچک و قطبی مانند اوره را فراهم آورد. گزارش‌های پیشین نیز به توان بالقوه بقایای گیاهی خام در جذب ترکیبات آلی محلول اشاره کرده‌اند (Crini & Lichtfouse, 2019; Li et al., 2020).

۲-۳-اثر اصلاح جاذب‌ها بر میزان جذب نیترات، اوره و آمونیوم:

۱-۲-۳-اثر تبدیل کاه و پوسته برنج به بایوچار:

تبدیل کاه برنج به بایوچار در دمای ۳۰۰ درجه و دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش ۸ درصدی و ۷ درصدی جذب نیترات شده است اما تاثیر مثبتی در جذب اوره و آمونیوم نداشته است. تبدیل پوسته برنج به بایوچار نیز در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد توانست جذب نیترات و آمونیوم را افزایش دهد (جدول۱). بایوچار دارای تخلخل بالا و گروه‌های عاملی مختلفی از جمله کربوکسیل، هیدروکسیل و فنولیک بوده که به طور موثری می‌توانند با آلاینده‌ها پیوند برقرار کنند (Uchimiya et al., 2011; Laird et al., 2010). Nabizadeh et al. (2018) نیز اعلام کردند که بایوچار دارای سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و گروه‌های عاملی است که جذب بالایی دارد. به نظر می‌رسد ایجاد چنین ویژگی‌هایی در بایوچار سبب افزایش ظرفیت جذب آن شده که می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر برای آلاینده‌ها در خاک و آب عمل نماید.

۲-۲-۳-اثر اصلاح جاذب‌ها با اسید و آهن:

در شکل‌های ۱ و ۲ اثر اصلاح جاذب‌های آلی و معدنی مورد مطالعه با اسید و آهن در شرایط pH =۲ و pH=۶ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که اصلاح کردن جاذب‌ها در اغلب موارد سبب افزایش کارآیی و جذب آن‌ها شده است به گونه‌ای که اسیدی کردن کاه برنج سبب افزایش ۴۵ درصدی جذب نیترات شد. این افزایش برای اصلاح با آهن در pH=۲ حدود ۲۵ درصد و در pH=۶ در حدود ۶ درصد بوده است. این در حالی است که اصلاح کردن کاه برنج بر میزان جذب اوره و آمونیوم تاثیر مثبت معناداری نداشته است (شکل a ۱).

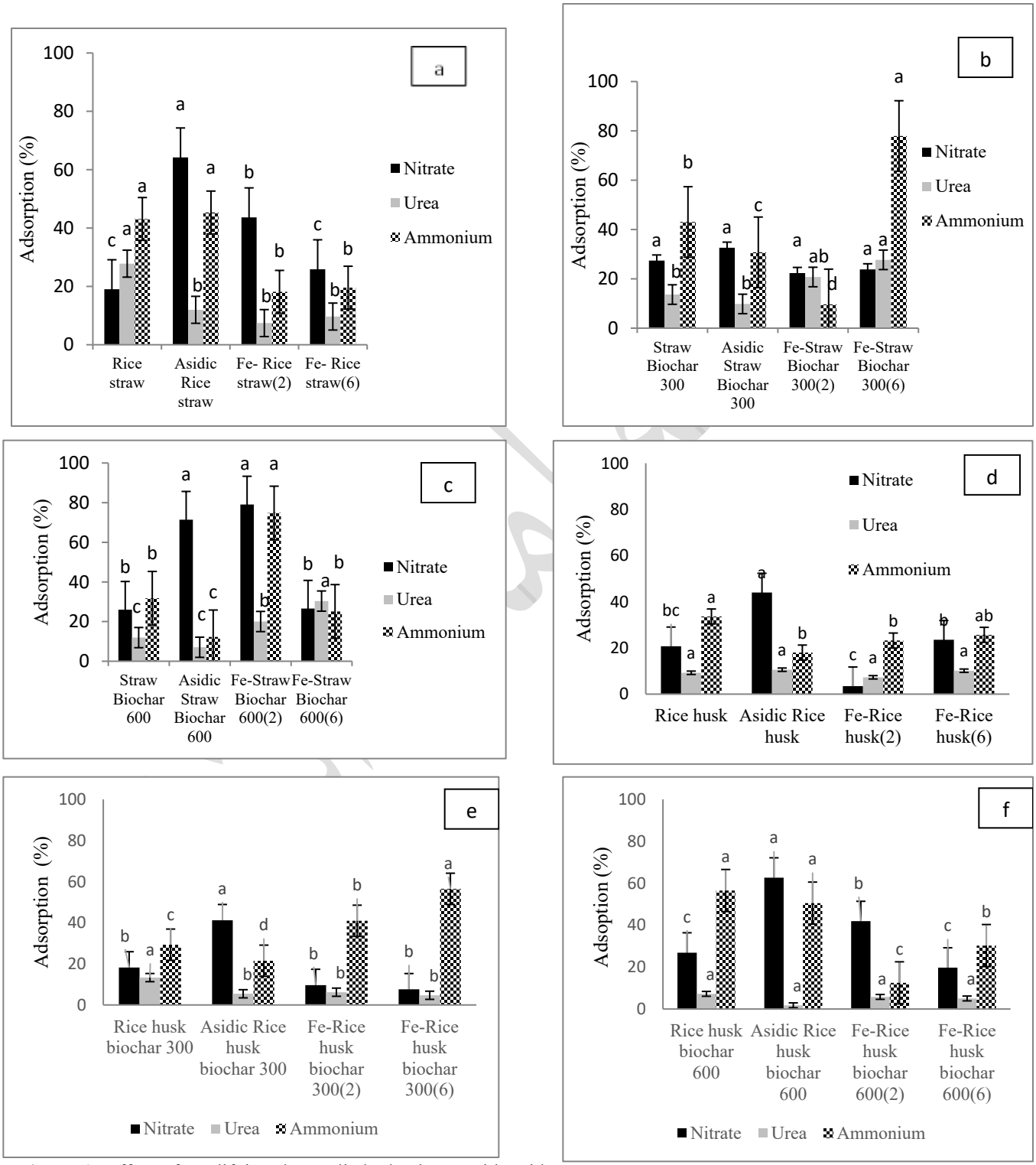


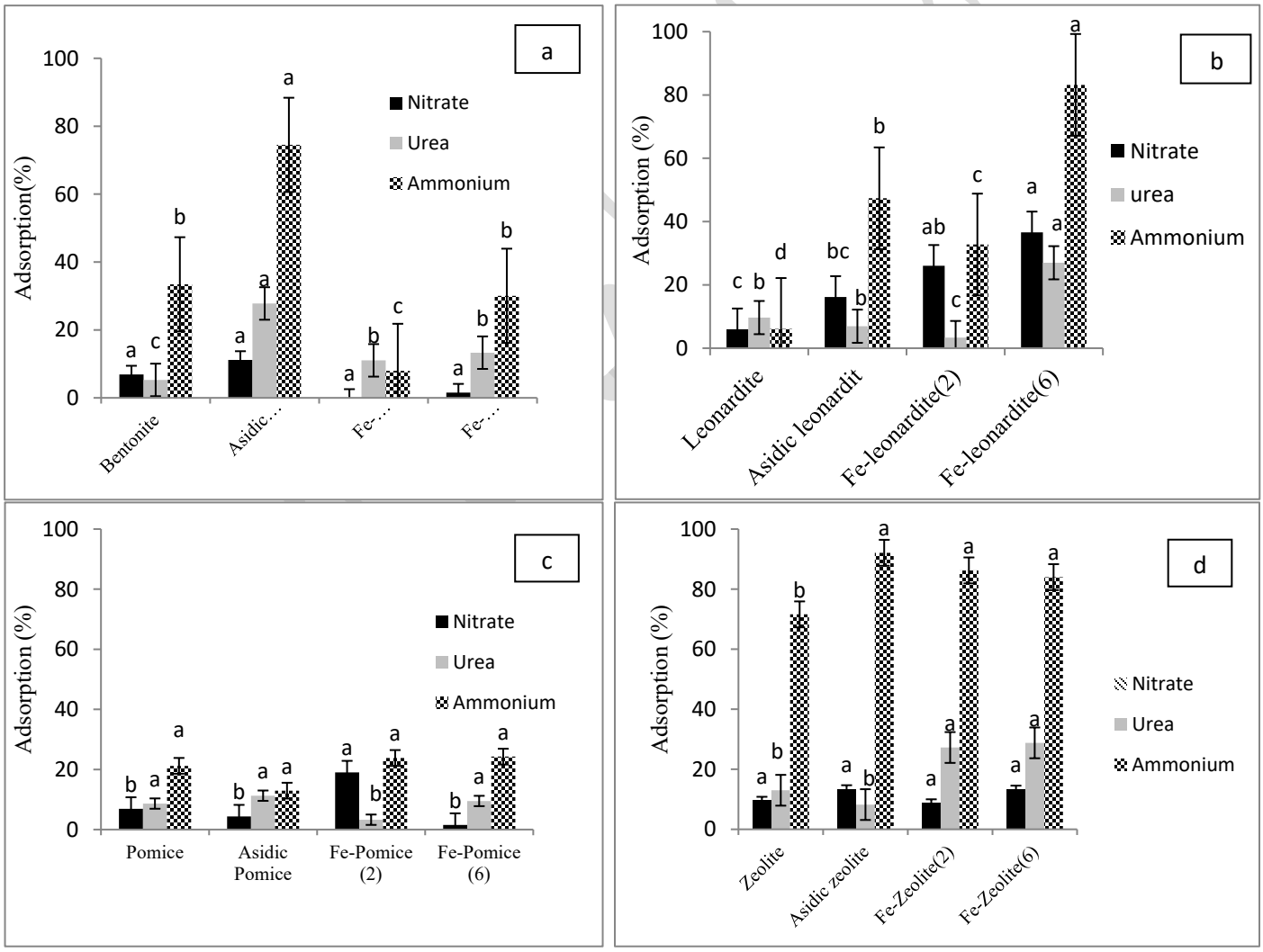
Figure 1: Effect of modifying the studied adsorbents with acid and iron at pH 2 and 6 on the adsorption of nitrate, urea, and ammonium: (a) Rice straw (b) Rice straw biochar 300 (C) Rice straw biochar 600 (d) Rice husk (e) Rice husk biochar 300 (f) Rice husk biochar 600 (The numbers 300 and 600 in the figures indicate the production temperature of the biochars in degrees Celsius).

بایوچار کاه برنج ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با آهن در٦ =pH حدود ۸۱ درصد جذب آمونیوم بیشتری نسبت به بایوچار ساده ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد داشت و مقدار بیشتری اوره نیز جذب کرد (شکل b ۱). اسیدی کردن بایوچار کاه تهیه شده در دمای ٦۰۰ درجه سانتی‌گراد مقدار حذف نیترات را از مقدار ۲٦ درصد به ۷۹ درصد رسانید که از نظر آماری با آهن ۲=pH با حدود ۷۱ درصد در یک رده قرار گرفت. اصلاح بایوچارکاه ٦۰۰ با آهن ۲ بر آمونیوم نیز تاثیر خوبی داشته و حدود ۲ برابر به افزایش جذب کمک کرده است. در جذب اوره نیز اصلاح با آهن ۲ و آهن ٦ موثر بود (شکل c ۱). اصلاح کردن پوسته برنج با اسید سبب افزایش حدود ۲ برابری جذب نیترات شد. در مورد بایوچار پوسته برنج ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز نتایج مشابهی به دست آمد و اصلاح با اسید در جذب نیترات تاثیر معنی‌داری داشت(شکل d,e,f ۱). در لئوناردیت جذب نیترات از ۵ درصد در لئوناردیت ساده به ۱٦، ۲٦ و ۳٦ درصد به ترتیب در اصلاح با اسید و آهن درpHهای ۲ و ٦ رسید. این تاثیر برای آمونیوم بسیار مشهودتر بود و از ۹ درصد به حدود ٤۷، ۳۳ و ۸۳ درصد به ترتیب در اصلاح با اسید و با آهن در pHهای ۲ و ٦ درصد رسید. اصلاح با آهن در ٦=pH در جذب اوره تاثیر بیشتری نشان داد(شکل۲a). در بنتونیت، اسیدی کردن آن بیشترین اثر را بر جذب هر سه ترکیب نیترات، اوره و آمونیوم داشته است(شکل ۲b). اصلاح پامیس با آهن ۲ مقدار جذب نیترات را از حدود ۷ درصد به ۱۹ درصد رساند اما در مورد اوره اسیدی کردن پامیس تاثیر بیشتری داشت(شکل۲c). کارآیی بالای زئولیت در جذب آمونیوم با اسیدی کردن آن تا حدود ۹۲/۵ درصد افزایش یافت(شکل ۲d). به نظر می‌رسد اصلاح با اسید بر اندازه ذرات و مساحت سطحی موثر بوده و ظرفیت جذب را بهبود می‌بخشد. مطابق نتایج به دست آمده Muscarella et al. (2021) گزارش کردند که زئولیت اسیدی‌شده توانایی بالاتری در جذب و بازیابی یون آمونیوم نسبت به زئولیت خام دارد. این بهبود عملکرد به حذف یون‌های مسدودکننده، افزایش دسترسی به منافذ داخلی و فعال‌تر شدن سایت‌های تبادلی نسبت داده شده است. Jahani et al. (2023) نیز گزارش دادند که ترکیب اصلاح شیمیایی با روش‌های تشدیدکننده می‌تواند با ایجاد تغییر در ترکیب شیمیایی و ساختار سطح زئولیت، ظرفیت جذب آمونیوم را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهد.

Arabi and Asgari (2013) در مطالعه‌ای با استفاده از زئولیت اصلاح شده مشاهده نمودند که با افزایش زمان تماس و غلظت جاذب راندمان حذف افزایش یافت در حالی که با افزایش غلظت نیترات راندمان حذف کاهش پیدا کرد و حداکثر جذب برای نیترات را ۸۷ درصد به دست آمد. آنان اعلام کردند که زئولیت اصلاح شده با توجه به استخراج زئولیت از معادن کشور و تاثیر بسزای آن درحذف نیترات از منابع آبی می‌تواند به عنوان یک روش کم هزینه و کارآمد استفاده شود. (Khajavi Shojaei et al. 2019) از بایوچار نی جهت حذف نیترات و آمونیوم از آب بهره بردند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که بایوچار ظرفیت خوبی برای جذب نیترات و آمونیوم داشته و می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد مورد استفاده قرار گیرد.(2020) .Min et al اظهار داشتند که سطوح بایوچار معمولا دارای بار منفی هستند که می‌تواند جذب کاتیونی با بار مثبت را تسهیل کند اما از جذب آنیون‌هایی مانند نیترات و فسفات جلوگیری می‌کند. بنابراین، بایوچار ساده اغلب برای حفاظت از کیفیت آب ناکارآمد و ناپایدار است. این محققین اعلام کردند که در مقایسه با بایوچار خام، بایوچار اصلاح شده با آهن توانست نیتروژن و فسفر را به طور موثر حذف کند. توانایی

جذب افزایش یافته بایوچار آهن در درجه اول به تشکیل لایه اکسیدهای آهن و توسعه ساختار منافذ نسبت داده شد که این عوامل ممکن است دلایلی بر افزایش جذب بایوچار اصلاح شده در پژوهش حاضر باشد.

Figure 2: Effect of modifying the studied adsorbents with acid and iron at pH 2 and 6 on the adsorption of nitrate, urea, and ammonium: (a) Leonardite (b) Bentonite (c) Zeolite (d) Pumice (The numbers 300 and 600 in the figures indicate the production temperature of the biochars in degrees Celsius).



Zhang et al. (2020) ظرفیت جذب آمونیوم توسط بایوچار اصلاح نشده را کمتر از ۲۰ میلی‌گرم بر گرم گزارش نمودند و ظرفیت جذب آن را نسبتا کم دانسته و اعلام کردند که این جذب عمدتاً از طریق تبادل یونی و یا برهمکنش با گروه‌های عاملی سطوح

بایوچار رخ می‌دهد. در مورد نیترات به دلیل وجود دافعه الکترواستاتیکی بین سطوح بایوچار دارای بار منفی و نیترات با بار منفی حتی کمتر است. اصلاح بایوچار توسط فلزات، بار سطحی را تغییر داده و اکسیدهای فلزی روی سطح بایوچار افزایش می‌یابند در نتیجه ظرفیت برای حذف آمونیوم و نیترات به طور قابل توجهی نسبت به بایوچار اصلاح نشده بیشتر می‌شود.

Heaney et al. (2020) نیز ذکر کردند که نیترات به شکل آنیون (NO_3^-) در آب وجود دارد و بین نیترات و سطح بایوچار با بار منفی دافعه الکترواستاتیکی وجود داشته که از مهمترین موانع جذب نیترات توسط بایوچار و زیست توده‌ها است. بنابراین بدیهی است که بدون پروتونه کردن سطح آن‌ها، کارایی و اثربخشی پایینی را دارا باشند. Ren et al. (2020) نشان دادند که اصلاح با آهن کارایی جذب نیتروژن آمونیاکی را در کربن فعال افزایش داد و نتایج حاکی از افزایش حجم کل منافذ، سطح ویژه و نقطه بار صفر کربن فعال پس از اصلاح بود. در مجموع با شواهد به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح جاذب‌ها با آهن و اسید سبب افزایش میزان جذب و درنتیجه حذف ترکیبات نیتروژنه از آب می‌شوند که دلیل آن را می‌توان به افزایش سطح ویژه، توسعه ساختار منافذ، تغییر بار سطحی و افزایش اکسیدهای فلزی در سطح جاذب‌ها نسبت داد.

۳-۳- بهترین جاذب در میان جاذب‌های مورد مطالعه:

۳-۳-۱- بهترین جاذب آلی:

در میان جاذب‌های آلی، بایوچار کاه برنج تولید شده در دمای ٦٠٠ درجه سانتی‌گراد و اصلاح شده با اسید بیشترین مقدار نیترات را آب جذب کرد. این در حالی بود که بایوچار تولید شده در دمای ٦٠٠ سانتی‌گراد و اصلاح شده با آهن در٦ =pH بیشترین میزان حذف اوره را از محیط آب نشان داد. اما از لحاظ آماری با کاه برنج، بایوچار کاه برنج ۳۰۰ آهن ٦ و لئوناردیت آهن ٦ در یک جایگاه قرار گرفت. لئوناردیت اصلاح شده با آهن ٦ توانست حدود ۸۳ درصد آمونیوم موجود در آب را حذف کند و همراه با بایوچار کاه۳۰۰ آهن ٦ و بایوچارکاه ٦۰۰آهن۲ در میان اصلاح کننده‌های آلی بالاترین درصد حذف را نشان داد (جدول ۲).

در واقع نتایج حاصل از بررسی جاذب‌های آلی اصلاح‌شده نشان داد که نوع اصلاح، دمای تولید بایوچار و شرایط pH نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی حذف ترکیبات مختلف نیتروژنه دارند. بیشترین میزان حذف نیترات در میان جاذب‌های آلی توسط بایوچار کاه برنج تولیدشده در دمای ٦۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح‌شده با اسید مشاهده شد. این افزایش کارایی را می‌توان به توسعه سطح ویژه، افزایش تخلخل و ایجاد گروه‌های عاملی اسیدی بر سطح بایوچار نسبت داد که موجب بهبود برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و افزایش تمایل سطح جاذب به جذب یون‌های نیترات می‌شود. مطالعات پیشین نیز گزارش کرده‌اند که اصلاح اسیدی بایوچار، به‌ویژه در دماهای بالای پیرولیز، می‌تواند ظرفیت جذب آنیون‌ها را به‌طور معنی‌داری افزایش دهد (Ahmad et al., 2014; Zhang et al., 2020). در واقع عملکرد بهتر بایوچار کاه برنج تهیه‌شده در دمای ٦۰۰ درجه سانتی‌گراد در این پژوهش در جذب نیترات، با مطالعات پیشین همخوانی دارد که نشان دادند دمای بالای پیرولیز موجب افزایش سطح ویژه، کاهش محتوای مواد فرار و افزایش گروه‌های عاملی اکسیژنی می‌شود که نقش کلیدی در جذب آنیون‌هایی مانند نیترات دارند(Li et al., 2020; Ahmad et al., 2014).

Table 2 - Comparison of the average effects of organic amendments on the percentage of ammonium, urea and nitrate adsorption

Adsorbent	Nitrate	Urea	Ammonium
Rice Straw	19.03 g-k	27.79[a]	43.11 [cd]
Asidic Rice straw	64.19 b	11.97[e-g]	45.32 [c]
Fe- Rice straw(2)	43.66 c	7.43[e-i]	18.13 [i-k]
Fe- Rice straw(6)	25.87 e-h	9.66[e-h]	19.56 [h-k]
Straw Biochar 300	27.40 d-h	13.63[de]	43.06 [cd]
Asidic Straw Biochar 300	32.60 c-g	9.82[e-h]	30.76 [e-g]
Fe-Straw Biochar 300(2)	22.35 f-j	20.74[b]	9.63 [kl]
Fe-Straw Biochar 300(6)	23.83 f-i	27.71[a]	77.917 [a]
Straw Biochar 600	26.00 e-h	11.93[c-f]	31.75 [e-g]
Asidic Straw Biochar 600	71.43ab	7.05[e-h]	12.28 [j-l]
Fe-Straw Biochar 600(2)	79.08a	20.03[cd]	74.76 [a]
Fe-Straw Biochar 600(6)	26.54 e-h	30.35[a]	25.12 [f-i]
Rice husk	20.70f-k	9.25[e-i]	33.62 [d-f]
Asidic Rice husk	44.02 c	10.58[e-h]	17.99 [i-k]
Fe-Rice husk(2)	3.44 l	7.28[e-i]	23.20 [f-i]
Fe-Rice husk(6)	23.56 f-i	10.14[e-i]	25.68 [f-i]
Rice husk biochar 300	18.20 g-l	13.30[d-f]	29.30 [f-h]
Asidic Rice husk biochar 300	41.17 c-e	5.44g[-i]	21.49 [g-j]
Fe-Rice husk biochar 300(2)	9.66 i-l	6.20[e-i]	40.92 [c-e]
Fe-Rice husk biochar 300(6)	7.59 j-l	4.70[g-i]	56.46 [b]
Rice husk biochar 600	26.89 d-h	7.24[e-i]	56.51 [b]
Asidic Rice husk biochar 600	62.63 b	1.78[i]	50.51 [bc]
Fe-Rice husk biochar 600(2)	41.90 cd	5.78[f-i]	12.49 [j-l]
Fe-Rice husk biochar 600(6)	19.75 g-k	5.05[g-i]	30.27 [f-h]
Leonardite	5.96 kl	9.66[e-f]	6.08 [l]
Asidic leonardit	16.19 h-l	6.94[e-i]	47.37 [bc]
Fe-leonardite(2)	26.02 e-h	3.35[hi]	32.75 [d-f]
Fe-leonardite(6)	36.59 c-f	26.99[a]	83.19 [a]
Summary of the analysis of variance results	**	**	**

** Indicates a significant difference at the 1% probability level and in each column, means with the same letter or letters do not have a significant difference at the 5% probability level using Duncan's test (numbers 2 and 6 indicate iron amendment at pHs 2 and 6 and numbers 300 and 600 indicate the temperature of biochar production in degrees Celsius)

Marzi et al. (2016)بایوچارهای تولید شده در دماهای ٤٥٠، ٦٠٠ و ٧٥٠ درجه سانتی‌گراد را جهت حذف نیترات از محلول آبی استفاده نمودند و بایوچار تولیدی در دمای ٦٠٠ درجه سانتی‌گراد توانایی بیشتری در خارج‌سازی نیترات از محلول آبی نشان داد. این محققین اعلام داشتند که در شرایط بهینه بایوچار می‌تواند تا ٩٦ درصد نیترات را از محلول خارج کند Khajavi Shojaei et al. (2019)نیز جذب نیترات و آمونیوم توسط بایوچار را بررسی نمودند و اعلام کردند که بایوچار گیاه نی می‌تواند از محلول‌های آبی ٧٣/٥ میلی‌گرم بر گرم نیترات و ٤٢/٦ میلی‌گرم بر گرم آمونیوم جذب نماید. Wang et al. (2015) در آزمایشی که با بایوچار بلوط انجام دادند، بیان کردند که بایوچار توانایی جذب نیترات و آمونیوم را از آب دارد که با نتایج به دست آمده در این پژوهش مطابقت دارد. Xia et al. (2022) نیز در تحقیقی جهت حذف نیترات از بایوچار حاصل از بقایا و کاه ذرت در ٥٠٠ درجه سانتی‌گراد استفاده نمودند. این بایوچار توانست نیترات را از رواناب کشاورزی حذف نماید و به عنوان یک جاذب برای نیترات عمل نماید. جذب بالای آمونیوم بوسیله لئوناردیت می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های عاملی در لئوناردیت، به‌ویژه کربوکسیل و فنول، پس از اصلاح با آهن باشد که ویژگی‌های تبادل یونی بالایی از خود نشان می‌دهند و حذف آمونیوم را تسهیل می‌کنند (Huang et al.,

(2022. بایوچارهای کاه برنج اصلاح‌شده با آهن در pH = 6 و pH = 2 نیز در این زمینه عملکرد مناسبی داشتند و همراه با لئوناردیت در یک سطح آماری قرار گرفتند(جدول۲). این نشان می‌دهد که اصلاح با آهن می‌تواند ظرفیت جذب یون‌های آمونیوم را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهد، که مطابق با گزارش‌های پیشین در این زمینه است (Song et al., 2014).

در مورد حذف اوره، بایوچار کاه برنج ۶۰۰ اصلاح‌شده با آهن در pH = 6 بیشترین عملکرد را نشان داد(جدول۲). علت این امر را می‌توان به حضور گونه‌های فعال آهن نسبت داد که می‌توانند با اوره واکنش داده یا آن را کمپلکس کنند .(Zhou et al., 2017) همچنین pH محلول در نزدیکی خنثی باعث حفظ پایداری سطح بایوچار و گروه‌های عاملی درگیر در جذب می‌شود، در حالی که pHهای بسیار اسیدی یا بازی ممکن است این کارایی را کاهش دهند.(Chen et al., 2011) علاوه بر آن این موضوع می‌تواند ناشی از ایجاد سایت‌های فعال حاوی آهن بر سطح بایوچار و افزایش توانایی برقراری پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های سطحی بین مولکول‌های اوره و کمپلکس‌های آهن–کربن باشد. از سوی دیگر، ساختار آروماتیک‌تر بایوچار تولیدشده در دمای بالا می‌تواند موجب پایداری بیشتر این برهم‌کنش‌ها و افزایش ظرفیت جذب اوره گردد. یافته‌های مشابهی در پژوهش‌های پیشین در خصوص نقش اصلاح آهنی در افزایش جذب ترکیبات آلی محلول گزارش شده است.(Li et al., 2020)

۳-۳-۲- بهترین جاذب معدنی:

در میان اصلاح کننده‌های معدنی، پامیس آهن ۲ مقادیر بیشتری از نیترات را از آب حذف کرد اما در مورد اوره زئولیت اصلاح شده با آهن در pHهای ٦ و ۲ و بنتونیت اسیدی نسبت به سایر اصلاح کننده‌های معدنی کارآمدتر عمل کردند این در حالی بود که زئولیت اسیدی توانست حدود ۹۲ درصد آمونیوم موجود در محلول آبی را از آن خارج کرده و بهترین نتیجه را نشان دهد (جدول ۳).

همچنان که مشاهده شد پامیس اصلاح‌شده با آهن در pH=2 بیشترین میزان نیترات را جذب کرد که می‌تواند ناشی از افزایش گروه‌های فعال سطحی و ظرفیت تبادل یونی در حضور یون‌های آهن باشد (Darezereshki et al., 2023). همچنان که در این مطالعه مشاهده شد Mirzadeh-Ahari et al., (2021) نیز اذعان کردند که زئولیت می‌تواند مقادیر بالایی از آمونیوم را از آب جذب نماید. این محققین از دو زئولیت از معادن فیروزکوه و گرمسار جهت جذب آمونیوم استفاده نمودند که در نهایت زئولیت طبیعی فیروزکوه بیشترین ظرفیت جذب آمونیوم را نشان داد. Hosseini and Bakhshandeh-Moghadam, (2024) نیز با توجه به نتایج تحقیقاتشان پامیس را یک گزینه ارزان قیمت و کارآمد برای جذب نیترات از آب معرفی کردند. در مورد اوره، زئولیت اصلاح‌شده با آهن درpH های ٦ و ۲ و همچنین بنتونیت اسیدی نسبت به سایر جاذب‌های معدنی کارآمدتر عمل کردند، که این یافته با گزارش‌های پیشین همخوانی دارد که نشان داده‌اند اصلاح سطحی زئولیت با یون‌های فلزی یا اسیدی‌سازی بنتونیت موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال و بهبود جذب ترکیبات نیتروژن‌دار می‌شود.(Latifah et al., 2017) از سوی دیگر، زئولیت اسیدی توانست حدود ۹۲ درصد آمونیوم موجود در محلول را حذف کند و بهترین نتیجه را نشان دهد. این کارایی بالا با مطالعاتی هم‌راستا است که نشان داده‌اند تبادل یونی در زئولیت‌های اصلاح‌شده با اسید به‌طور ویژه برای جذب آمونیوم مؤثر است و ظرفیت جذب آن‌ها می‌تواند تا بیش از ۲۵–۳۰ (mg/g) برسد (Zhao et al., 2024). مکانیسم غالب در این فرآیند، تبادل کاتیونی بین NH_4^+ و یون‌های سدیم/کلسیم موجود در ساختار زئولیت است که با افزایش سطح ویژه و تعداد سایت‌های فعال پس از اصلاح اسیدی تقویت می‌شود.

Table 3 - Comparison of the average effects of inorganic amendments on the percentage of ammonium, urea and nitrate adsorption

** Indicates a significant difference at the 1% probability level and in each column, means with the same letter or letters do not have a significant difference at the 5% probability level using Duncan's test (numbers 2 and 6 indicate iron amendment at pHs 2 and 6 and numbers 300 and 600 indicate the temperature of biochar production in degrees Celsius)

۳-۳-۳- بهترین جاذب در میان جاذب‌های آلی و معدنی مورد مطالعه:

بر اساس نتایج این پژوهش، بایوچار کاه برنج تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح‌شده با آهن سه‌ظرفیتی در pH=2 ، با دستیابی به حدود ۷۹ درصد جذب نیترات، بالاترین کارایی را در میان جاذب‌های آلی و معدنی مورد بررسی نشان داد(جداول ۲و

Adsorbent	Nitrate	Urea	Ammonium
Bentonite	6.89^{ab}	5.28^{c}	33.44 ^{d}
Asidic bentonite	11.18 ^{bc}	27.80^{a}	74.51 ^{bc}
Fe-Bentonite(2)	0.00 ^{d}	11.04^{b}	7.94 ^{f}
Fe-Bentonite(6)	1.55 ^{d}	13.31^{b}	30.06 ^{d}
Pomice	6.95 ^{bcd}	8.64^{bc}	21.20 ^{de}
Asidic Pomice	4.36 ^{cd}	11.27^{b}	12.94 ^{ef}
Fe-Pomice (2)	19.01 ^{a}	3.27^{d}	23.81 ^{de}
Fe-Pomice (6)	1.55 ^{d}	9.50^{bc}	24.27 ^{de}
Zeolite	9.60 ^{ab}	13.00^{b}	71.59 ^{c}
Asidic zeolite	13.46 ^{ab}	8.23^{bc}	92.10 ^{a}
Fe-Zeolite(2)	8.77 ^{bc}	27.25^{a}	86.24 ^{ab}
Fe-Zeolite(6)	13.32 ^{ab}	28.79^{a}	83.99 ^{ab}
Summary of the analysis of variance results	**	**	**

۳). این برتری را می‌توان به اثر هم‌زمان دمای بالای پیرولیز و اصلاح شیمیایی با آهن نسبت داد؛ به‌طوری‌که پیرولیز در دماهای بالا سبب افزایش پایداری ساختار کربنی، توسعه شبکه منافذ و افزایش سطح ویژه بایوچار می‌شود، در حالی که اصلاح با آهن سه‌ظرفیتی موجب ایجاد سایت‌های فعال جدید برای جذب آنیون‌هایی مانند نیترات می‌گردد (Zhao et al., 2023; Ahmad et al., 2014).

افزایش چشمگیر راندمان جذب نیترات از حدود ۲۶ درصد در بایوچار ساده تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۷۹ درصد در بایوچار اصلاح‌شده با آهن در pH=2 ، بیانگر نقش تعیین‌کننده آهن در تغییر خصوصیات فیزیکوشیمیایی سطح جاذب است. مطالعات نشان داده‌اند که اصلاح بایوچار با ترکیبات آهن می‌تواند منجر به برهم‌کنش یون‌های آهن با گروه‌های عاملی اکسیژنی نظیر کربوکسیل و هیدروکسیل شده و در نتیجه کمپلکس‌های پایدار آهن–اکسیژن بر سطح جاذب تشکیل شود. این فرآیند علاوه بر افزایش بار مثبت سطح و جابه‌جایی نقطه بار صفر (pHpzc) به مقادیر بالاتر، موجب تقویت برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و بهبود جذب آنیون‌هایی نظیر نیترات، به‌ویژه در شرایط اسیدی، می‌شود(Zhao et al., 2023; Fang et al., 2015)

در مورد حذف اوره، نتایج نشان داد که بایوچار کاه برنج ۶۰۰ اصلاح‌شده با آهن در pH=6 بیشترین کارایی را داشته و میزان جذب اوره از حدود ۱۲ درصد در بایوچار ساده به حدود ۳۰ درصد افزایش یافته است (جدول۲). این تفاوت را می‌توان به ماهیت غیر یونی اوره و وابستگی جذب آن به برهم‌کنش‌هایی نظیر پیوند هیدروژنی، جذب فیزیکی در منافذ و برهم‌کنش با گروه‌های عاملی سطحی نسبت داد. در pH نزدیک به خنثی، پایداری ساختار بایوچار و دسترسی بهتر مولکول‌های اوره به منافذ داخلی افزایش یافته و حضور آهن می‌تواند نقش پل بین اوره و سطح جاذب را ایفا کند.(Zhang et al., 2020; Chen et al., 2011)

از سوی دیگر، نتایج مربوط به آمونیوم نشان داد که زئولیت اصلاح‌شده با اسید کلریدریک با راندمان جذب ۹۲ درصد، بهترین عملکرد را در حذف این یون کاتیونی داشته است. زئولیت‌ها به‌طور ذاتی به دلیل ساختار آلومینوسیلیکاتی و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، جاذب‌های مؤثری برای آمونیوم محسوب می‌شوند. اصلاح اسیدی زئولیت می‌تواند با حذف ناخالصی‌ها، کاهش اندازه ذرات، افزایش مساحت سطحی ویژه و آزادسازی سایت‌های تبادل یونی، ظرفیت جذب را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد (Muscarella et al. (2021; Wang & Peng, 2010) به‌گونه‌ای که در این پژوهش، میزان جذب آمونیوم از ۷۹ درصد در زئولیت ساده به ۹۲ درصد در زئولیت اسیدی افزایش یافت(جدول۳).

اما در مجموع به نظر می‌رسد بایوچار کاه برنج تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح‌شده با آهن سه‌ظرفیتی در$pH=2$ با جذب حدود ۷۹ درصدی نیترات، حدود ۷۵ درصدی آمونیوم و ۲۰ درصدی اوره در میان تمامی جاذب‌ها توانست در حذف همزمانی این ترکیبات موفق‌تر عمل کند.

٤-نتیجه‌گیری:

نتایج این پژوهش نشان داد که انتخاب نوع جاذب و روش اصلاح آن نقش تعیین‌کننده‌ای در حذف ترکیبات نیتروژنی از پساب‌های کشاورزی دارد. بررسی جاذب‌های آلی و معدنی مورد مطالعه بیانگر آن بود که هر یک از این جاذب‌ها بسته به ماهیت آلاینده، عملکرد متفاوتی در حذف نیترات، اوره و آمونیوم از محیط آبی از خود نشان می‌دهند و اصلاح شیمیایی آن‌ها می‌تواند به‌طور معنی‌داری کارایی جذب را افزایش دهد.

بر اساس یافته‌ها، بایوچار کاه برنج تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح‌شده با آهن سه‌ظرفیتی در$pH=2$ ، با جذب حدود ۷۹ درصد نیترات، بیشترین کارایی را در حذف این یون آنیونی نشان داد. همچنین بایوچار کاه برنج ۶۰۰ اصلاح‌شده با آهن در $pH=6$ توانست حدود ۳۰ درصد اوره موجود در آب را حذف نماید که بیانگر نقش مؤثر اصلاح با آهن در بهبود برهم‌کنش بایوچار با ترکیبات نیتروژنی غیر یونی است. در مقابل، زئولیت اصلاح‌شده با اسید کلریدریک با جذب حدود ۹۲ درصد آمونیوم، بهترین عملکرد را در حذف این یون کاتیونی از خود نشان داد که این امر به افزایش ظرفیت تبادل یونی و توسعه سطح ویژه زئولیت پس از اصلاح اسیدی نسبت داده می‌شود. بایوچار کاه برنج تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح‌شده با آهن سه‌ظرفیتی در$pH=2$ نیز در مجموع بهترین عملکرد را در حذف همزمانی هر سه ترکیب به طور همزمان نشان داد.

به طور کلی، نتایج این مطالعه حاکی از آن است که استفاده از جاذب‌های آلی و معدنی اصلاح‌شده می‌تواند به‌عنوان روشی ساده، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست برای کاهش غلظت آلاینده‌های نیتروژنی نظیر نیترات، اوره و آمونیوم در پساب‌های کشاورزی مورد توجه قرار گیرد. با این حال، به منظور دستیابی به حداکثر کارایی جذب و امکان‌سنجی کاربرد عملی این جاذب‌ها، انجام مطالعات تکمیلی در زمینه بررسی اثر عوامل محیطی و عملیاتی نظیر زمان تماس، دوز جاذب، اسیدیته محلول، غلظت اولیه آلاینده‌ها و همچنین ارزیابی رفتار جاذب‌ها در شرایط واقعی پساب پیشنهاد می‌شود.

References

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere, 99*, 19–33. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071

Akbarizadeh, M., Daghbandan, A., Abbasi Sourki, B., Rahbar Masouleh, F., & Falkadehi, A. (2022). Removal of iron and manganese from water sources using tea leaves and rice straw. *Water and Wastewater Journal, 33*(2), 1–16. https://doi.org/10.22093/wwj.2022.281340.3131 (In Persian)

Arabi, F., & Asgari, G. (2013). Nitrate removal from aqueous solution using surfactant-modified zeolite (HDTMA-Br). In *Proceedings of the 16th National Conference on Environmental Health*, Tabriz. (In Persian)

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2017). Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemical Engineering Journal, 326*, 365–388.

Britto, D. T., & Kronzucker, H. J. (2002). NH_4^+ toxicity in higher plants: A critical review. *Journal of Plant Physiology, 159*(6), 567–584. https://doi.org/10.1016/S0176-1617(02)80265-3

Chen, B., Chen, Z., & Lv, S. (2011). A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology, 102*(2), 716–723. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.067

Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters, 17*, 145–155. https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9

Darajeh, N., Alizadeh, H., Leung, D. W. M., Nodeh, H. R., & Rezania, S. (2021). Application of modified spent mushroom compost biochar (SMCB/Fe) for nitrate removal from aqueous solution. *Toxics, 9*(11), 277. https://doi.org/10.3390/toxics9110277

Darezereshki, E., Bakhtiari, F. & Rahmani, M. (2023). Adsorption removal of nitrate by a novel magnetic zeolite adsorbent (zeolite/γ-Fe2O3 nanocomposite) in solution. Nanotechnology for Environmental Engineering. 8, 153–166 https://doi.org/10.1007/s41204-022-00294-6

Dindarloo, K., Sheikh-Mohammadi, H., & Jamali, H. (2021). Optimization of nitrate removal from drinking water using pumice modified with magnesium chloride by Box–Behnken design. *Preventive Medicine Journal, 18*(4), 56–68. (In Persian)

Diyantitelki, R., Kahe, D., & Zazuli, M. (2012). Efficiency of clinoptilolite zeolite for ammonium removal from contaminated waters. *University of Mazandaran Medical Sciences Journal, 22*(97), 250–256. (In Persian)

Eslami, A., Yazdanbakhsh, A. R., Asadi, A., & Ghadimi, M. (2014). Removal of nitrate from drinking water using acid-modified natural clay. *Water and Wastewater Journal, 25*(91), 127–134. (In Persian)

Fang, C., Zhang, T., Li, P., Jiang, R. F., & Wang, Y. C. (2014). Application of magnesium modified biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health,* 11(9), 9217-9237;https://doi.org/10.3390/ijerph110909217

Hashemi, S. A., Shah-Nazari, A., Sadeghzadeh, F., & Khanlari, K. (2016). Rice husk efficacy for nitrate removal from aqueous solution. In *Proceedings of the National Irrigation and Drainage Congress of Iran*. Available at: SID. (In Persian)

Heaney, N., Ukpong, E., & Lin, C. (2020). Low-molecular-weight organic acids enable biochar to immobilize nitrate. *Chemosphere, 240*, 124872. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124872

Hosseini, P., & Bakhshandeh-Moghadam, F. (2024). Effect of magnetic field on nitrate adsorption from nitrate solutions using pumice. *Abkhan Journal (Scientific-Promotional), 16*(1). (In Persian)

Huang, H., Wang, X., Xue, W., Yang, H., & Chen, H. (2022). Enhanced ammonium removal by iron-modified humic substances: Mechanisms and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 10*(1), 106980. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106980

Jahani, F., Sadeghi, R., & Shakeri, M. (2023). Ultrasonic-assisted chemical modification of a natural clinoptilolite zeolite: Enhanced ammonium adsorption rate and resistance to disturbing ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110354. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110354

Khajavi Shojaei, S., Moazeni, A., Norouzi Masir, M., & Taghavi Zahed Kelā'i, M. (2019). Kinetics and isotherms of nitrate and ammonium adsorption from aqueous solution using date-palm biochar. *Iranian Journal of Soil and Water Research, 50*(8), 2009–2021. https://doi.org/10.2295/ijswr.2019.274777.668111 (In Persian)

Kizito, S., Wu, S., Kirui, W. K., Lei, M., Lu, Q., Bah, H., & Dong, R. J. (2015). Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Science of the Total Environment, 505*, 102–112. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.096

Latifah, O., Ahmed, O. H., & Majid, N. M. A. (2017). Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite. *Geoderma*, *306*, 152–159. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.012

Laird, D. A., Fleming, P. D., Wang, B., Horton, R., & Karlen, D. L. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma, 158*(3–4), 436–442.

Li, X., & Shi, J. (2022). Simultaneous adsorption of tetracycline, ammonium and phosphate from wastewater by iron and nitrogen modified biochar: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *Chemosphere, 239*, 133574. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133574

Li, Y., Shao, J., Wang, X., Deng, Y., (2014). Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target Component (Furfural) Adsorption. *Energy & Fuels,* 28(8):5119-5127. https://doi.org/10.1021/ef500725c

Malkoutian, M., Jafarzadeh-Haqiqifard, N. A., Hosseini, H., & Mousavi, S. G. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions using pumice under static and dynamic conditions: Influential parameters. In *Proceedings of the 13th National Conference on Environmental Health*, Kerman, 1–3 November. (In Persian)

Marzi, M., Farahbakhsh, M., & Salah, Kh. (2016). Kinetics and isotherms of nitrate adsorption from aqueous solution using biochar. *Danesh Ab va Khāk (Water and Soil Science), 26*(1), 145–158. (In Persian)

Min, L., Zhongsheng, Z., Zhe, L., & Haitao, W. (2020). Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by $FeCl_3$-impregnated biochar. *Ecological Engineering, 149*, 105792. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105792

Mirzadeh-Ahari, Sh. Sh., Mahvi, A., Jalilzadeh Yingjeh, R., Dadban Shahamat, Y., & Takdastan, A. (2021). A novel method for ammonium removal from drinking water using modified zeolites combined with catalytic ozonation. *Tolou-e Behdasht, 20*(2), 89–104. Available at: SID. (In Persian)

Mishra, P. C., & Patel, R. K. (2009). Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. *Journal of Environmental Management, 90*(1), 519–522. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.003

Muscarella, S. M., Badalucco, L., Cano, B., Laudicina, V. A., & Mannina, G. (2021). Ammonium adsorption, desorption and recovery by acid and alkaline treated zeolite. *Bioresource Technology, 341*, 125812.https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125812

Nabizadeh, S., Sadeghzadeh, F., Jalili, B., & Emadi, M. (2018). Adsorption of methylene blue by biochar, soil and biochar-treated soil from aqueous solutions. *Journal of Soil and Water Conservation, 25*(6), 281–292. https://doi.org/10.22069/jwsc.2019.14913.3002 (In Persian)

Ng, T. L., Wayland Eheart, J., Cai, X., Braden, J. B., & Czapar, G. F. (2014). Agronomic and stream nitrate load responses to incentives for bioenergy crop cultivation and reductions of carbon emissions and fertilizer use. *Journal of Water Resources Planning and Management, 140*(1), 112–120. https://doi.org/10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.0000320

Ren, Z., Jia, B., Zhang, G., Fu, X., Wang, Z., Wang, P., & Lv, L. (2020). Study on adsorption of ammonia nitrogen by iron-loaded activated carbon from low temperature wastewater. *Chemosphere, 262*, 127895. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127895

Safwat, S. M., & Matta, M. E. (2018). Adsorption of urea onto granular activated alumina: A comparative study with granular activated carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology, 39*(12), 1699–1709. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1461644

Samsuri, W. A., Sadegh-Zadeh, F., & She-Bardden, 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.

Song, Z., Lian, F., Yu, Z., Zhu, L., Xing, B., & Qiu, W. (2014). Synthesis and characterization of a novel Fe–Mn binary oxide–biochar composite for efficient removal of lead and cadmium from aqueous solution. *Environmental Science & Technology, 48*(9), 4985–4992. https://doi.org/10.1021/es405057w

Tang, Y., Alam, M. S., Konhauser, K. O., Alessi, D. S., Xu, S., Tian, W., & 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. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.269

Uchimiya, M., Chang, S., & Klasson, K. T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials, 190*(1–3), 432–441. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.063

Urbańczyk, E., Sowa, M., & Simka, W. (2016). Urea removal from aqueous solutions—a review. *Journal of Applied Electrochemistry, 46*, 1011–1029. https://doi.org/10.1007/s10800-016-0997-2

Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H., & 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. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.084

Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11–24. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029

Wang, Y., Song, X., Xu, Z., Cao, X., Song, J., Huang, W., Ge, X., & Wang, H. (2021). Adsorption of Nitrate and Ammonium from Water Simultaneously Using Composite Adsorbents Constructed with Functionalized Biochar and Modified Zeolite. *Water, Air, & Soil Pollution*, *232*(198). Doi: 10.1007/s11270-021-05145-9

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*, 134744. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134744

Zameni, L., Sadeghzadeh, F., Jalili, B., & Bahmanyar, M. (2024). Nitrate adsorption from aqueous solution by biochar and iron-coated biochar. *Modeling and Management of Water and Soil*, 4(1), 70–84. https://doi.org/10.22098/MMWS.2023.12082.1203 (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, 186*, 116303. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116303

Zhao, X., Su, Y., Lei, Z., Wang, H., Hu, E., Hu, F., Wang, Q., Xu, L., Fan, S., Liu, X., & Hao, X. (2023). Adsorptive removal of beryllium by Fe-modified activated carbon prepared from lotus leaf. *Environmental Science and Pollution Research, 30*(7), 18340–18353. https://doi.org/10.1007/s11356-022-23415-9

Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A. R., Fang, J., Sun, Y., & Cao, X. (2017). Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical Engineering Journal*, 307, 1095–1101.

Zhou, H.-D., Wang, C.-Y., Wang, Q., Xu, B.-X., Zhu, G. (2024). Efficiency, mechanism and application prospect of ammonium adsorption and desorption over a sodium-acetate-modified synthetic zeolite. *RSC Advances*, *14*(25), 17843–17854. https://doi.org/10.1039/d4ra01547a

Optimization of Nitrate, Urea, and Ammonium Removal from Agricultural Wastewater Using Selected Modified Organic and Inorganic Adsorbents

Mehri Boroumand[1] | Mohammad Ali Bahmanyar[2]✉ | Mehdi Ghajar Sepanlou[3] | Mostafa Emadi[4]

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

Abstract:

One of the most important pollutants of surface and underground water resources are nitrogen compounds. These compounds enter the environment, particularly surface water resources, through various means, including agriculture and the use of chemical fertilizers, aquaculture, food industries, and refineries, and cause numerous problems directly or indirectly. Therefore, it is necessary to find a solution to remove or reduce these compounds. The use of inorganic and organic adsorbents can be an easy, effective, and low-cost method. To investigate the efficiency of organic and inorganic adsorbents in removing nitrogenous compounds, some available organic adsorbents (including 7 treatments: rice straw and husk, biochar-rice straw and husk prepared at two temperatures of 300 and 600 °C, and Leonardite) and inorganic adsorbents (including 3 treatments: bentonite, pumice, and zeolite) were used to remove nitrogenous compounds (nitrate, urea and ammonium). To increase efficiency and comparison, the adsorbents were used in simple form, modified with acid, and with iron at two different acidity levels (pH=2 and pH=6). The results showed that biochar prepared from rice straw at a temperature of 600 °C and modified with iron at pH=2, with an absorption of about 79% of nitrate from water, was the best adsorbent for removing nitrate from water among all organic and inorganic adsorbents studied in this study. Rice straw biochar prepared at 600°C and modified with iron at pH=6 removed the highest amount of urea, and acid-modified zeolite showed the best performance with 92% ammonium absorption. Overall, this study indicates the effective and efficient removal of nitrogen compounds by these adsorbents, and modification with acid and iron improved the removal capability of these adsorbents. As a result, they can be used as a cheap and accessible method for removing pollutants from water sources.

Keywords: Bentonite, Biochar , Leonardite, Removal of contaminants