

سینتیک و همدمای جذب نترات از محلول آبی با استفاده از بیوچار

مصطفی ماززی¹، محسن فرحبخش^{2*}، صلاح خیال³

تاریخ دریافت: 93/10/28 تاریخ پذیرش: 94/07/19

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه تهران

² استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه تهران

³ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه تهران

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mfbakhsh@ut.ac.ir

چکیده

آلودگی منابع آب به نترات در حال تبدیل شدن به یک مشکل جدی زیست‌محیطی در سراسر جهان است. استفاده از مواد طبیعی، دوست‌دار محیط‌زیست و ارزان به منظور حذف نترات می‌تواند به عنوان ارزنده‌ترین راهکار به‌شمار آید. در تحقیق حاضر برای دستیابی به این هدف از بیوچار الیاف خرما برای تولید جاذب استفاده شد. الیاف خرما در سه دمای 450، 600 و 750 درجه سلسیوس، در شرایط محدودیت اکسیژن سوزانده شد. بیوچار تولیدی در دمای 600 درجه سلسیوس به‌علت توانایی بیشتر در خارج‌سازی نترات از محلول آبی، برای انجام آزمایش‌ها جذب استفاده شد. برای افزایش کارایی، این بیوچار با اسیدکلریدریک 0/5 نرمال و سپس با آب مقطر شسته شد. برای شناسایی گروه‌های عامل جاذب از روش FTIR استفاده شد. بررسی جذب نترات به روش پیمانه‌ای انجام و اثر pH، مقدار جاذب، دما و زمان بر جذب بررسی شد. شرایط بهینه برای جذب نترات شامل 0/5 گرم جاذب در 20 میلی‌لیتر محلول نترات، زمان 30 دقیقه، دمای 10 درجه سلسیوس و pH خنثی به‌دست آمد. در شرایط بهینه، کارایی خارج‌سازی نترات بیش از 96% بود. داده‌های جذب نترات با معادلات همدمای لانگمویر و تمکین برازش مناسب نشان داد. از بین سه مدل سینتیکی موردبررسی مدل شبه مرتبه دوم برازش مناسب‌تری را نسبت به مدل‌های مرتبه اول و پخشیدگی درون‌ذره‌ای به داده‌های جذب داشت.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، جذب، سینتیک، نترات، همدمای

Kinetics and Isotherm of Nitrate Sorption from Aqueous Solution Using Biochar

M Marzi¹, M Farahbakhsh^{2*}, S Kheial³

Received: 18 January 2015

Accepted: 11 October 2015

¹⁻ M.Sc. Student, Dep. of Soil Science, University of Tehran, Iran

²⁻ Assist. Prof., Dep. of Soil Science, University of Tehran, Iran

³⁻ M.Sc. Student Dep. of Soil Science, University of Tehran, Iran

*Corresponding Author, Email: mfbakhsh@ut.ac.ir

Abstract

Nitrate contamination of water resources is becoming a serious environmental problem worldwide. Application of natural materials to remove nitrate can be considered as the most valuable solution. This study aims to investigate the use of date palm fiber in the production of adsorbent material. Palm fibers were burned at temperatures of 450, 600 and 750 °C in a limited supply of oxygen condition. The produced biochar at temperature of 600 °C was chosen due to its high ability in removal of the nitrate from aqueous solution. Biochar made from these fibers washed with hydrochloric acid 0.5 N and then with distilled water to increase performance. The FTIR method was used to investigate groups of the adsorbent. Additional studies were performed to measure the effects of pH, adsorbent dose, time and temperature on nitrate sorption. The optimal conditions for removal of nitrate were found to be: 0.5 g of adsorbent in 20 ml solution, temperature of 10 °C, 30 min and neutral pH. Under these conditions, the nitrate removal efficiency was over 96%. The adsorption data were explained using the Langmuir and Temkin adsorption isotherms. Kinetic studies showed that the pseudo-second order was the best fitted model to the sorption data.

Keywords: biochar, isotherm, kinetics, nitrate, sorption

مقدمه

سازی آن از آب با روش‌های مرسوم مشکل است (اسلام و پاتال 2010). چندین روش فیزیکی و بیولوژیکی برای خارج‌سازی نیترات اضافی از آب وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به جذب، تبادل یونی²، اسمز معکوس³، الکترودیالیز⁴، دنیتریفیکاسیون⁵، رشد جلبک‌ها در محصولات دفعی و ترکیب اوزونیزاسیون⁶ و فیلتراسیون با شن و کربن فعال اشاره کرد (لوگاناتان و همکاران 2013). در این میان روش‌های جذبی هزینه نسبتاً کمتری دارند. جاذب‌های

آلودگی آب‌های زیرزمینی به نیترات یک نگرانی رو به رشد در سراسر جهان است (اوتا و همکاران 2013). رشد جمعیت جهانی سبب مصرف بیشتر کودهای نیتروژن در کشاورزی و در نهایت منجر به تجمع نیترات در محصولات گیاهی و انسان استفاده‌کننده از این گیاهان شده است. بیشینه غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی توسط آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده¹ 45 میلی‌گرم بر لیتر و توسط سازمان بهداشت جهانی و اتحادیه اروپا 50 میلی‌گرم بر لیتر اعلام شده است (برایان و وان گرینسون 2013). به دلیل تحرک بالای نیترات، این ترکیب تمایل کمی برای رسوب و جذب از خود نشان می‌دهد و بنابراین خارج

²-Ion exchange

³-Reverse osmosis

⁴-Electrodialysis

⁵-Denitrification

⁶-Ozonization

¹-U.S. Environmental Protection Agency (EPA)

تولیدشده درشت، مقاوم و مقدار کربن آن بالا است (بیش از 80%) و ماهیت لیگنینی مواد سخت موجود در منبع در بقایای بیوچار حفظ می‌شود (وینسلی 2007).

به‌طورکلی، عملکرد تولید بیوچار (نسبت وزن بیوچار به وزن مواد اولیه) با مقدار کربن بیوچار رابطه عکس دارد. با افزایش دمای پیرولیز از 300 به 800 درجه سلسیوس عملکرد بیوچار از 67% به 26% کاهش و مقدار کربن آن از 56% به 93% افزایش می‌یابد (تاناکا 1963). دمای فرآیند پیرولیز همچنین تأثیر زیادی بر سطح ویژه بیوچار دارد. دای و همکاران (2005) گزارش کردند که سطح ویژه از $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ در دمای 400°C به $460 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ در دمای 900°C افزایش می‌یابد. در دماهای بالاتر از 120°C مواد آلی دچار تجزیه حرارتی شده و برخی پیوندهای شیمیایی می‌شکنند. همی‌سلولز در دماهای بین 200 تا 260 درجه سلسیوس، سلولز بین 240 تا 350 درجه سلسیوس و لیگنین در دماهای بین 280 تا 500 درجه سلسیوس تخریب می‌شوند (سه‌جوستروم 1993¹⁷). فرآیندهای تحت عنوان فعال‌سازی¹⁸ که سطح ویژه و تخلخل بیوچار را افزایش می‌دهند نیز موردتحقیق قرارگرفته‌اند (باتاناکار و همکاران 2008، لوگاناتان و همکاران 2013، لیوو 2010، نماسیویان و سانجیتا 2005).

تحقیقات زیادی در رابطه با تولید بیوچار از بقایای گیاهی و یا پسماندهای کشاورزی برای جذب آلاینده‌های آلی انجام گرفته است (چن و چن 2009، چن و همکاران 2008، چان و همکاران 2004، وانگ و همکاران 2010، یانگ و شنگ 2003، یو و همکاران 2010). عدم وجود یک روش استاندارد برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی¹⁹ (CEC) بیوچار باعث شده است که مقایسه اثر دما و مواد خام مختلف مورداستفاده بر CEC بیوچارهای تولیدی مشکل باشد. افزایش دمای پیرولیز گاهی باعث کاهش (گاسکین و همکاران 2008) و گاهی سبب افزایش CEC شده است

طبیعی و یا مصنوعی مختلفی برای خارج‌سازی نیترات از سیستم‌های آبی و پساب شامل سپیولایت⁷ (ازترک و بکتاش 2004)، گل سرخ⁸ (جنگل اقلو و همکاران 2006)، کربن فعال⁹ (فور-براسکوئت و همکاران 2002، لی کلویک 2012)، کیتوسان¹⁰ (جعفری و همکاران 2004، جعفری و همکاران 2004)، اشباع سطح با فلزات و اکسیدفلزات نظیر کلرید روی (باتاناکار و همکاران 2008، نماسیویان و سانجیتا 2005)، اکسی کلرید زیرکونیم (گوپتا و همکاران 2009)، و اکسید منگنز (ژانگ و همکاران 2012)، پسماندهای کشاورزی (اورلاندو و همکاران 2002، اورلاندو و همکاران 2002)، زی‌توده گیاه (یائو و همکاران 2012)، آمینورس¹¹ (لی و همکاران 2012)، ورقه‌های نانوتیوب کربن¹² (افخمی و همکاران 2007، احمدزاده و محمدی 2012)، اصلاح آلومینوسیلیکات‌ها با مواد آلی (هاگرتی و بومن 1994) و بیوچار¹³ (چینتالا و همکاران 2013) پیشنهاد شده‌اند.

بیوچار مواد کربنی جامد ریزدانه و متخلخل شبیه به زغال هستند که در اثر پیرولیز¹⁴ (حرارت دادن در شرایط اکسیژن کم) مواد آلی تولید می‌شوند. این مواد دارای پتانسیل بالایی برای بازیافت عناصر غذایی، تهویه خاک، مدیریت سیستم پسماند و عامل بلندمدت برای نگهداشت کربن¹⁵ به‌صورت مطمئن و اقتصادی است (لهمان و همکاران 2006، لهمان 2007). گاهی از بیوچار به‌عنوان زغال کشاورزی¹⁶ نیز یاد می‌شود زیرا این زغال محصول تجزیه حرارتی دامنه وسیعی از مواد غنی از کربن متعلق به علفزارها، چوب‌های نرم و سخت، بقایای کشاورزی و جنگل است (یائو و همکاران 2012). وقتی مواد خام چوبی پیرولیز می‌شوند بیوچار

7-Sepiolite

8-Red mud

9-Active carbon

10-Chitosan

11-Aminoclay

12-Carbon nanotube sheets

13-Biochar

14-Pyrolysis

15-Carbon sequestration

16-Agrichar

17-Sjöström E, 1993

18-Activation

19-Cation exchange capacity

فلزی در بسته به مدت 4 ساعت در داخل کوره در سه دمای 450، 600 و 750 درجه سلسیوس قرار داده شد. بیوپچارهای تولید شده بعد از آسیاب شدن از الک 40 مش عبور داده شد. برای محاسبه عملکرد تولید بیوپچار، وزن نمونه خام قبل و بعد از سوزاندن اندازه گیری شد و از تقسیم وزن بیوپچار حاصله به مواد خام عملکرد تولید به دست آمد. به منظور ایجاد یک محیط حتی الامکان مشخص و از بین بردن عوامل ناشناخته در جذب، بیوپچارها ابتدا با اسید کلریدریک 0/5 نرمال و سپس با آب مقطر شسته و سپس برای انجام آزمایشها هوا خشک شدند (چینتالا و همکاران 2013). اندازه گیری سطح ویژه به روش اتیلن گلیکول مونو اتیل - اتر²¹ (EGME) انجام گرفت (سراتو و لاتنگر 2002). به منظور شناسایی گروه های عامل سطحی بیوپچار از دستگاه اسپکتروسکوپ FTIR²² مدل PerkinElmer Spectrum One استفاده شد.

برای بررسی اثر دمای تولید بیوپچار بر جذب نیترات، بیوپچارها در سه دمای 450، 600 و 750 درجه سلسیوس تولید و به 0/5 گرم از هر کدام 20 میلی لیتر محلول نیترات با غلظت 150 میلی گرم بر لیتر اضافه و میزان جذب اندازه گیری شد. بیوپچاری که بیشترین توانایی را در جذب نیترات داشت (بیوپچار تولید شده در دمای 600 درجه سلسیوس) برای انجام آزمایشها انتخاب شد.

مطالعات جذبی

بررسی جذب نیترات بر بیوپچار به روش پیمانهای انجام شد. برای انجام آزمایشها، 20 میلی لیتر محلول نیترات با غلظت 150 میلی گرم بر لیتر تهیه شده از نیترات پتاسیم به 0/5 گرم جاذب اضافه و به مدت 30 دقیقه در دمای 25 درجه سلسیوس در دستگاه تکان دهنده (140 دور در دقیقه) تکان داده شد. نمونه ها به مدت 2 دقیقه با سرعت 4000 دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و سپس محلول رویی از کاغذ صافی عبور داده و صاف شد. اثر

(سینگ و همکاران 2010). گاسکین و همکاران (2008) نشان دادند که با تولید بیوپچار در دماهای پایین تر تعداد بیشتری از گروه های عامل اکسیژن دار وجود دارد که سبب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی می شود. آزمایش های مختلف بیانگر آن است که بیوپچار تولید شده از مواد چوبی، CEC کمتر و بیوپچار تولیدی از مواد گیاهان غیرچوبی مثل برگ نیشکر و یا پوست درختان، CEC بیشتری دارد (چن و همکاران 2007، گاسکین و همکاران 2008، گاندال و دی لوکا 2006، میجر و همکاران 2010).

استفاده از بیوپچار به عنوان یک جاذب کم هزینه برای خارج کردن آلاینده های فلزی از محلول های آبی نوید دهنده یک راهکار امیدبخش برای پالایش پساب است که توسط تعداد زیادی از محققان گزارش شده است (بیسلی و مارمیرولی 2011، لیو و ژانگ 2009، موهان و همکاران 2007، یوشیمیا و همکاران²⁰ 2010). هر چند عمده مطالعات انجام شده در رابطه با بیوپچار به کاربرد آن به عنوان یک روش مؤثر و اقتصادی جهت نگهداشت کربن و افزایش دهنده حاصلخیزی خاک تمرکز داشته است (یائو و همکاران 2011). با توجه 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 می رسد. بیوپچار تولید شده از مواد خام ارزان و بعضاً رایگان می تواند روشی مفید برای خارج سازی نیترات از منابع آب باشد. در این تحقیق به منظور خارج سازی نیترات از منابع آب، بیوپچار از الیاف خرما تهیه و جذب نیترات توسط آن مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روشها

آماده سازی بیوپچار

الیاف خرما برای تولید بیوپچار از شهرستان منوجان (واقع در جنوب استان کرمان) جمع آوری و در دمای آزمایشگاه هوا خشک شد. این الیاف در ظروف

²¹- Ethylene Glycol Monoethyl Ether

²²-Fourier Transform Infrared Spectroscopy

²⁰-Uchimiya et al, 2010

اسپکتروفتومتر ماوراءبنفش مدل 6507JENWAY در طول موج 220 نانومتر انجام شد (کلیسری و همکاران 1998).

جدول ۱- عملکرد و ویژه بیوچارهای تولیدشده.

بیوچار	عملکرد (%)	سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$)
بیوچار 450 درجه سلیسیوس	45/4	176
بیوچار 600 درجه سلیسیوس	42/7	184/7
بیوچار 750 درجه سلیسیوس	41/1	191/4

نتایج و بحث

عملکرد تولید بیوچار 42/7 درصد و مقدار سطح ویژه آن در دمای 600 درجه سلیسیوس، 184/7 مترمربع بر گرم به دست آمد. با افزایش دمای تولید، عملکرد بیوچار کاهش و سطح ویژه افزایش می یابد (جدول 1).

در بررسی گروه های عامل سطحی بیوچار با FTIR (شکل 1)، پیک های با عدد موجی $3411/88 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های عاملی الکل ها و فنل ها، آمین های نوع اول و دوم و همچنین آمیدها، $2917/46 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های کربوکسیل و همچنین آلکان های مثل متان، $2318/72 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به نیتریل ها، $1594/69 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های عاملی آمین های نوع اول و آمیدها، $1100/98 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های عاملی کربوکسیل، الکل ها، آمین های آلیفاتیک، استرها و اترها با پیوند یگانه، $788/86 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به آلکیل ها مخصوصا پیوند C-Cl و کمتر از 690 cm^{-1} مربوط به ترکیبات C-Br مشاهده شد (لارکین 2011).

زمان تماس بر جذب نیترات در محدوده 0، 2/5، 4/25، 5، 10، 15، 30 و 60 دقیقه بررسی و زمان تعادل تعیین شد. بر اساس این آزمایش زمان تعادل، 30 دقیقه تعیین و سایر آزمایش ها در این زمان انجام شد. داده های سینتیکی به دست آمده از این آزمایش به وسیله مدل های سینتیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به مدل های سینتیکی موجود، سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره ای مورد استفاده قرار گرفت.

اثر pH بر جذب نیترات بر بیوچار در محدوده 2-11 بررسی و pH مناسب برای راندمان بهینه جذب تعیین شد. برای تنظیم pH محلول از HCl یا NaOH 0/5 نرمال استفاده شد. همچنین pH اولیه سوسپانسیون جاذب و محلول نیترات (بدون اضافه کردن اسید یا باز) 6/2 بود. تغییرات راندمان جذب در مقابل pH به صورت نموداری رسم شد. برای محاسبه راندمان جذب، مقدار نیترات جذب شده بر مقدار افزوده شده تقسیم و در 100 ضرب شد. اثر دما بر جذب نیترات روی بیوچار در دماهای 5، 10، 20، 30 و 40 درجه سلیسیوس بررسی شد. برای ارزیابی اثر مقدار اولیه جاذب بر راندمان خارج سازی نیترات از آب، مقادیر 0/2، 0/4، 0/6، 0/8 و 1/0 گرم بیوچار به 20 میلی لیتر محلول 150 میلی گرم بر لیتر نیترات اضافه و پس از رسیدن به تعادل غلظت نیترات در محلول صاف شده تعیین و نتایج به صورت مقدار اولیه جاذب در مقابل مقدار کل نیترات جذب شده ترسیم شد. به منظور بررسی همدمای جذب نیترات، 20 میلی لیتر محلول با غلظت های 100، 150، 200، 300، 500، 800 و 1000 میلی گرم بر لیتر نیترات به 0/5 گرم جاذب اضافه و به مدت 30 دقیقه (به دست آمده از آزمایش های سینتیکی) برای رسیدن به تعادل تکان داده و غلظت نهایی تعیین شد. داده های تعادلی سپس به مدل های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به منظور تعیین پارامترهای جذب برازش داده شد.

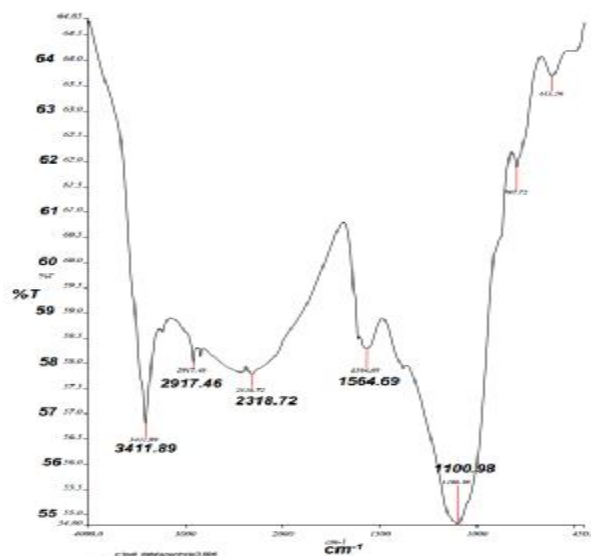
اندازه گیری نیترات بر اساس روش استاندارد آزمایش آب و پساب و با استفاده از دستگاه

سه دمای 500، 600 و 700 درجه سلیسیوس، بیوچار تولیدشده در دمای 600 درجه سلیسیوس بیشترین توانایی را در خارج‌سازی آلاینده‌ها (P و N) از محلول‌های آبی دارد. در تحقیقی دیگر جذب روی و مس بر بیوچار تولیدشده از چوب در دمای 450 درجه سلیسیوس و بقایای ذرت در دمای 600 درجه سلیسیوس بررسی شد و نتایج بیان‌گر آن بود که ظرفیت جذب این دو عنصر بر بیوچار تولیدشده در دمای 600 درجه سلیسیوس بیشتر از بیوچار تولیدشده در دمای 450 درجه سلیسیوس است (چن و همکاران، 2011).

مطالعات جذبی

اثر زمان تماس

شکل 3 تأثیر زمان تماس بر جذب نیترات توسط بیوچار را نشان می‌دهد. 95 درصد نیترات پس از گذشت 5 دقیقه جذب شده و پس از آن تغییرات اندکی داشت. به عبارتی جذب نیترات بر بیوچار بسیار سریع بوده و در زمان کوتاهی به تعادل می‌رسد. بر این اساس، زمان 30 دقیقه برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد تا از رسیدن به زمان تعادل اطمینان حاصل شود. نتایج جنگل اقلو و همکاران (2006) نشان از افزایش جذب نیترات بر گل سرخ با زمان است و در زمان بالاتر از 60 دقیقه به تعادل رسید. وانگ و همکاران (2010) گزارش کردند جذب نیترات بر بقایای اصلاح‌شده گندم در دو مرحله صورت می‌گیرد. مرحله اول در 10 دقیقه اول اتفاق افتاده و شامل یک افزایش شدید در جذب است و حدود 80 درصد جذب در این مرحله انجام می‌شود. در مرحله دوم 20 درصد باقیمانده جذب می‌شود که به آرامی صورت می‌گیرد. این مرحله در زمان بین 10 تا 20 دقیقه اتفاق می‌افتد.



شکل 1- طیف FTIR مربوط به بیوچار تولیدشده در دمای 600 درجه سلیسیوس.

اثر دمای تولید بیوچار

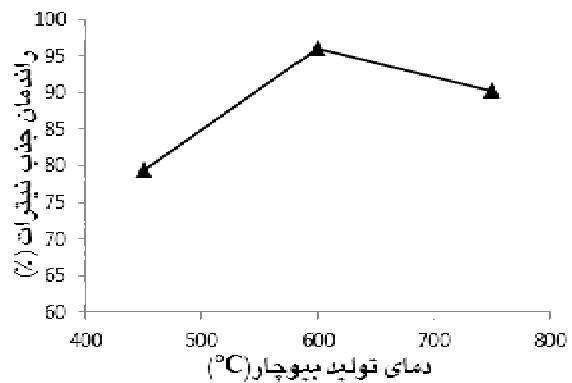
مقایسه اثر دماهای مختلف بر مقادیر جذب نیترات نشان داد که بیوچار تولیدشده در دمای 600 درجه سلیسیوس بیشترین توانایی را در خارج‌سازی نیترات را داشت (شکل 2). با افزایش دما، سطح ویژه بیوچار افزایش می‌یابد و بیوچار از نظر شیمیایی فعال‌تر می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود بیوچار تولیدشده در دمای بالاتر توانایی بیشتری در جذب نیترات داشته باشد. به نظر می‌رسد توانایی جذب نیترات در بیوچارهای مختلف اثر متقابلی از سطح ویژه و گروه‌های عاملی سطحی باشد. بر اساس نتایج به‌دست آمده از این آزمایش بیوچار تولیدشده در دمای 600 درجه سلیسیوس انتخاب و مطالعات جذبی روی آن صورت گرفت. ژنگ و همکاران (2013)²³ جذب آمونیم و فسفات را از محلول‌های آبی به‌وسیله بیوچار حاصل از گیاهان استفاده‌شده برای گیاه‌پالایی بررسی و نتایج آنان نشان داد در بین بیوچارهای تولیدشده در

k_1 ثابت سرعت مرتبه اول جذب و برحسب min^{-1} است. برای استفاده از این مدل مقدار جذب در زمان 60 دقیقه را به عنوان غلظت تعادلی در نظر گرفته و پارامتر $(q_e - q_t)$ در زمان‌های مختلف محاسبه گردید. از رسم نمودار لگاریتم $(q_e - q_t)$ در مقابل زمان، معادله خط به دست آمده و از طریق معادله خط سایر پارامترهای مدل نیز محاسبه گردید. شکل 4 برازش داده‌های آزمایشی را به مدل شبه مرتبه اول نشان می‌دهد. با توجه ضریب تشخیص (0/83) این مدل نمی‌تواند مکانیسم عمل جذب را به خوبی نشان دهد. اگرلو و همکاران (2008) با بررسی مقایسه جذب فاضلاب رنگ‌ها بر روی دو نوع کربن فعال تجاری و تهیه شده از هسته زیتون ضریب تشخیص پایینی برای این مدل گزارش کردند. حلاج‌نیا و همکاران (2013) جذب فسفات، سولفات و نیترات را بر روی هیدروکسید دولایه بررسی و مشاهده کردند که مدل شبه مرتبه اول بهتر از سایر مدل‌ها به داده‌های سینتیکی برازش پیدا کرد.

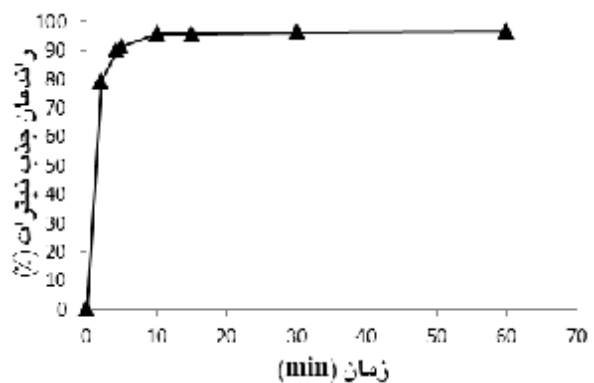
شکل خطی معادله شبه مرتبه دوم²⁶ (معادله 2) توسط دمیرل و گندوزاقلو (2010) و ازترک و بکتاش (2004) استفاده شده است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [2]$$

که در آن k_2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بر حسب $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ، q_e و q_t به ترتیب مقدار نیترات جذب شده در زمان تعادل و زمان t برحسب mg g^{-1} هست. همان‌طور که در شکل 5 مشاهده می‌شود R^2 محاسبه شده برای این مدل برابر یک بوده و به عبارتی این مدل به خوبی به داده‌های آزمایشی برازش پیدا کرده است.



شکل 2- اثر دمای تولید بیوچار بر راندمان جذب نیترات.



شکل 3- اثر زمان تماس بر راندمان جذب نیترات توسط بیوچار.

سینتیک جذب

به منظور مطالعه مکانیسم‌های کنترل‌کننده فرآیند جذب، چند مدل سینتیکی مورداستفاده قرار گرفت. مدل ساده تحلیل سینتیکی جذب، معادله شبه مرتبه اول²⁴ است که توسط لاگرگرن²⁵ ارائه شده است (دمیرل و گندوزاقلو 2010). شکل خطی این مدل توسط دمیرل و گندوزاقلو (2010) و ازترک و بکتاش (2004) استفاده شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad [1]$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب مقدار نیترات جذب شده در زمان تعادل و زمان t برحسب mg g^{-1} و

²⁴-Pseudo-first order

²⁵-Lagergren

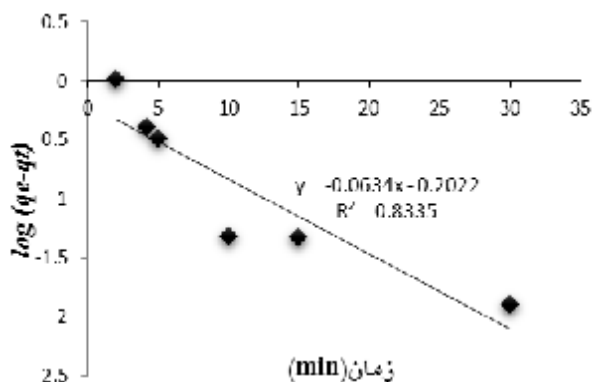
²⁶-Pseudo-second order

مدل شبه مرتبه دوم بهتر از مدل شبه مرتبه اول توانایی توصیف داده‌های آزمایشی مربوط به جذب سرب بر کربن فعال را دارد (آچاریا و همکاران 2009). باتاناکار و همکاران (2008) گزارش کردند که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی مکانیسم جذب نیترات بر روی پودر کربن فعال را توصیف می‌کند. بر اساس داده‌های ارائه شده در جدول 2، مدل شبه مرتبه دوم بهتر از سایر مدل‌ها بر داده‌های سینتیک جذب نیترات برآزش پیدا کرده است. مقدار q_e پیش‌بینی شده به وسیله این مدل برابر با 5/81 میلی‌گرم بر گرم است به عبارتی یک گرم بیوچار پس از جذب 5/81 میلی‌گرم نیترات به تعادل می‌رسد و در این حالت سرعت جذب و واجذب با هم برابر هست. k_2 در این معادله ثابت سرعت جذب را بیان می‌کند و بیان‌گر این است که جذب نسبت به زمان با چه سرعتی انجام می‌شود. مقدار عددی عبارت $k_2 q_e^2$ نیز 24/94 بر حسب $\text{mg}^3 \text{g}^{-3} \text{min}^{-1}$ محاسبه گردید.

سینتیک جذب ممکن است به وسیله مدل پخشیدگی درون‌ذره‌ای²⁷ توضیح داده شود. شکل خطی این مدل توسط برخی از محققان به صورت معادله 3 ارائه شده است (دمیرل و گندوزاقلو 2010، باتاچاریا و شارما 2005).

$$q_t = x + k_p t^{1/2} \quad [3]$$

در این معادله k_p ثابت درون‌ذره‌ای ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) است که از روی شیب خط q_t در مقابل $t^{1/2}$ به دست می‌آید. شکل 6 برآزش داده‌های آزمایشی را به مدل پخشیدگی بین‌ذره‌ای نشان می‌دهد. این مدل نیز به دلیل ضریب تشخیص پایین نمی‌تواند مکانیسم جذب را به خوبی توصیف کند. مقدار x از روی عرض از مبدأ خط حاصل به دست می‌آید و مقدار عددی آن می‌تواند ملاکی از ضخامت لایه فیلمی باشد که برای این آزمایش 5/09 میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. نتایج مشابهی در مقایسه جذب فاضلاب رنگ‌ها بر دو نوع کربن فعال تجاری و تهیه شده از هسته زیتون گزارش شده است (اگرلو و همکاران 2008). یائو و همکاران (2011) با بررسی

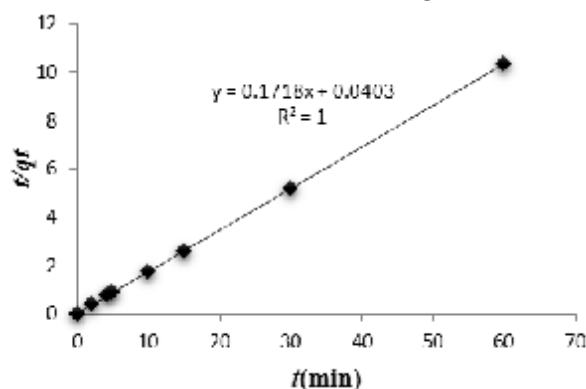


شکل 4- برآزش مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به داده‌های جذب نیترات.

جدول 2- مقادیر ثابت‌ها، ضریب تشخیص و خطای معیار مدل‌های سینتیکی.

مدل‌های سینتیکی	ثابت‌ها و ضرایب مدل			
شبه مرتبه اول	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	SEE
	0/63	0/145	0/883	0/329
شبه مرتبه دوم	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	$k_2(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2	SEE
	5/81	0/739	1	0/026
پخشیدگی درون‌ذره‌ای	$x(\text{mg g}^{-1})$	$k_p(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5})$	R^2	SEE
	5/09	0/12	0/488	0/294

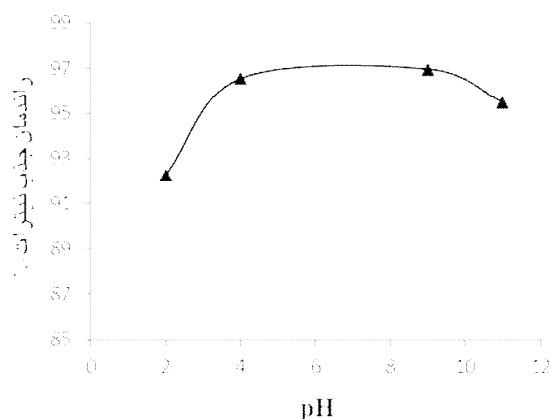
نتایج مشابهی توسط حمید و دائود (2008) با مطالعه جذب رنگ‌های بازی بر کربن فعال شده حاصل از بقایای کشاورزی و همچنین توسط کاویتا و نماسیویان (2007) با بررسی سینتیک جذب متیلن بر روی الیاف کربنی نارگیل گزارش شد.



شکل 5- برآزش مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بر داده‌های جذب نیترات.

²⁷-Intra-particle diffusion

است که با افزایش دما جذب کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل ماهیت گرماده بودن جذب نیترات بر بیوچار است. تحقیقات گامودی و همکاران (2012) نشان داد که جذب نیترات بر ارگانواسمکتایت²⁸ با افزایش دمای سیستم کاهش یافت. در مطالعه‌ای دیگر گزارش شد با افزایش دما جذب نیترات بر کربن فعال به دلیل افزایش مکان‌های جذبی و همچنین افزایش تحرک یون‌های نیترات، افزایش می‌یابد (دمیرل و گندوزاقلو 2010).

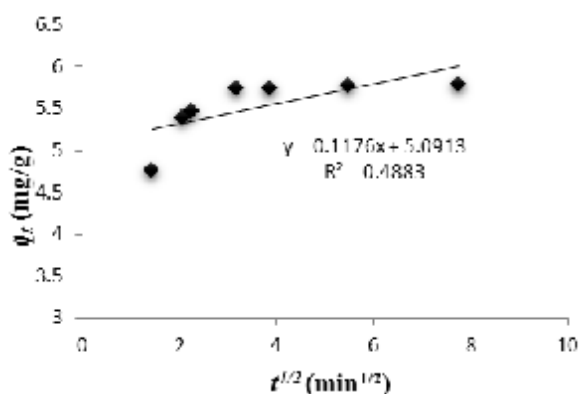


شکل 7- اثر pH بر راندمان جذب نیترات توسط بیوچار.

تأثیر مقدار اولیه جاذب

نتایج تأثیر مقدار اولیه بیوچار در دامنه 0/2 تا 1 گرم نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، مقدار کل جذب نیترات افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار نیترات جذب شده زمانی است که 1 گرم جاذب اضافه می‌شود. در این حالت 96/57 درصد نیترات موجود در محلول جذب شد (شکل 9). با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب نیترات، افزایش می‌یابد. میلمایل و همکاران (2011) گزارش کردند جذب نیترات بر رزین تبادل آنیونی با افزایش مقدار اولیه رزین به دلیل افزایش سطوح در دسترس برای جذب، افزایش می‌یابد. همچنین جذب سرب بر کربن فعال شده به وسیله

جذب فسفات بر بیوچار حاصل از تفاله نیشکر گزارش کردند پخشیدگی درون‌ذره‌ای نقش مهمی در کنترل جذب فسفات بر روی بیوچار دارد.



شکل 6- برازش مدل سینتیک پخشیدگی درون‌ذره‌ای بر داده‌های جذب نیترات.

اثر pH

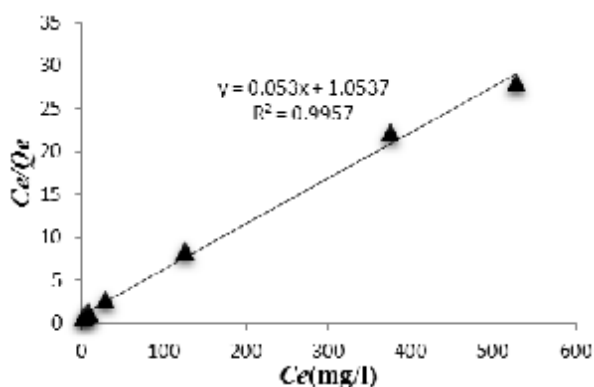
نتایج روند اثر pH بر جذب نیترات در بیوچار (شکل 7) بیانگر آن است که مقدار جذب نیترات در دامنه pH موردبررسی (دامنه 2-11) از 2 تا 4 افزایش، 4 تا 9 تقریباً ثابت و پس از آن کاهش داشته است. کاهش جذب، با افزایش pH به بیش از 9 به دلیل افزایش بارهای منفی سطح است اما کاهش جذب نیترات با کاهش pH به کمتر از 4 می‌تواند به دلیل رقابت یون کلراید (ناشی از افزودن اسیدکلریدریک به منظور تنظیم pH) با یون نیترات برای جذب در سطح بیوچار باشد. ازترک و بکتاش (2004) گزارش کردند کاهش pH باعث افزایش جذب بر کربن فعال به دلیل افزایش بارهای مثبت در سطح می‌شود. کاتال و همکاران (2012) بیشترین مقدار جذب نیترات بر بقایای سیوس اصلاح شده در pH حدود 7 را مشاهده کردند و کاهش جذب با کاهش pH را به تجزیه برخی گروه‌های عاملی نسبت دادند.

اثر دمای واکنش جذب

بررسی اثر دما بر جذب نیترات بر بیوچار در دامنه 5 تا 40 درجه سلسیوس (شکل 8) نشان‌دهنده آن

²⁸-Organosmectite

در این معادله q_e مقدار نیترات جذب شده بر جاذب (mg) در (g^{-1}) ، C_e غلظت تعادلی $(mg\ l^{-1})$ ، b ثابت تعادل جذب (mg^{-1}) و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب است. ترسیم خط C_e/Q_e در مقابل C_e ضرایب جذب را به دست می دهد. شکل 10 برآزش مدل لانگمویر را به داده های جذبی نشان می دهد. نتایج جدول 3 نشان می دهد مدل لانگمویر بیشینه جذب را 18/86 میلی گرم بر گرم پیش بینی می کند. جنگل اقلو و همکاران (2006) گزارش کردند مدل لانگمویر بهتر از مدل فروندلیچ جذب نیترات بر گل سرخ را توضیح می دهد که نشان از جذب تک لایه نیترات بر گل سرخ است.



شکل 10- برآزش مدل همدمای لانگمویر بر داده های جذب نیترات.

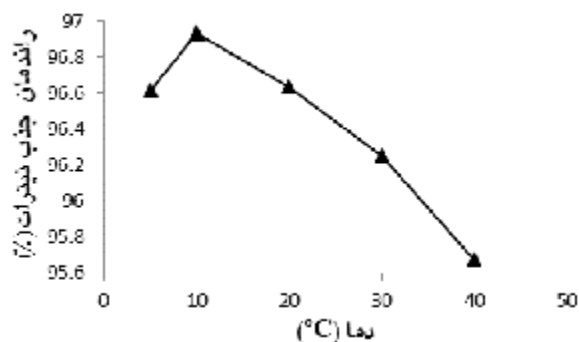
مدل فروندلیچ

در مدل فروندلیچ فرض بر این است که سطوح جذب ناهمگن هستند و انرژی جذب نیز یکسان نیست. شکل خطی مدل فروندلیچ به صورت معادله 5 توسط گامودی و همکاران (2012) و دمیگرل و گندوزاقلو (2010) بیان شده است:

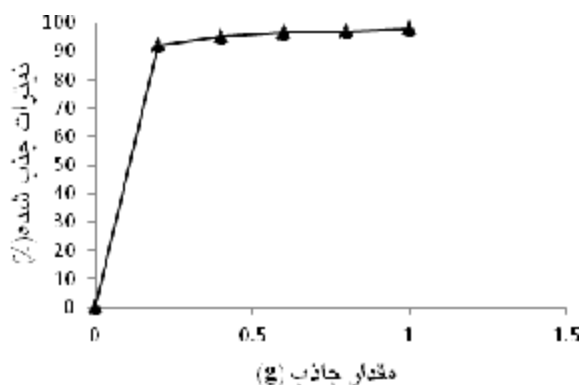
$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [5]$$

که در آن k_f و n ثابت های فروندلیچ و به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. k_f ثابت مهمی است که برای اندازه گیری نسبی راندمان جذب استفاده می شود. هر چه n بزرگتر از 1 باشد نشان می دهد که جذب به نحو مطلوب تری با این معادله قابل توضیح

روی کلرید با افزایش مقدار اولیه کربن فعال افزایش داشت (آچاریا و همکاران 2009).



شکل 8- اثر دما بر راندمان جذب نیترات توسط بیوچار.



شکل 9- اثر مقدار اولیه جاذب بر راندمان جذب نیترات توسط بیوچار.

همدمای جذب

داده های آزمایشی بر سه مدل همدمای فروندلیچ، لانگمویر و تمکین به شرح زیر برآزش داده شدند.

مدل لانگمویر

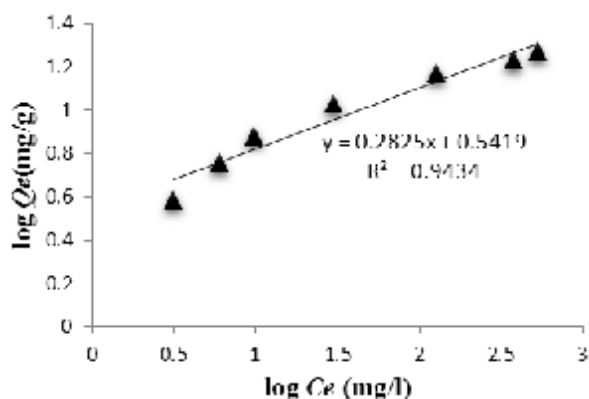
در مدل لانگمویر فرض بر این است که یک لایه به صورت یکنواخت بر روی مکان های جذبی جاذب قرار می گیرد.

شکل خطی مدل لانگمویر به صورت معادله 4 ارائه شده است (کاویتا و نماسیویان 2007، ازترک و بکتاش 2004).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad [4]$$

جدول 3- مقادیر ثابت‌ها، ضریب تشخیص و خطای معیار مدل‌های همدمای جذب.

مدل‌های همدمای جذب	ثابت‌ها و ضرایب مدل			
	Qo(mg g ⁻¹)	b(mg ⁻¹)	R ²	SEE
لانگمویر	18/86	0/05	0/995	0/84
	n	k _f	R ²	SEE
فروندلیچ	3/54	3/47	0/943	0/069
تمکین	A(g ⁻¹)	B(mg ⁻¹)	R ²	SEE
	1/36	2/86	0/995	0/44



شکل 11- برازش مدل‌های همدمای فروندلیچ بر داده‌های جذب نیترات.

با رسم خط q_e در مقابل $\ln C_e$ قادر به تعیین یکی از ثابت‌های A و B خواهیم بود (شکل 12). حمید و دائود (2008) گزارش کردند که مدل تمکین همدمای جذب زنگ بر کربن فعال حاصل از ضایعات کشاورزی را با ضریب تشخیص پایین‌تری نسبت به مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ توصیف نمود. نتایج مشابهی نیز توسط دمیرل و گندوزاقلو (2010) با بررسی جذب نیترات بر کربن فعال حاصل از باگاس نیشکر گزارش شد.

است (گامودی و همکاران 2012). ثابت‌های فروندلیچ از شیب خط $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آید. ضریب تشخیص معادله فروندلیچ قدری کوچکتر از معادله لانگمویر است. شکل 11 برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های جذبی را نشان می‌دهد. k_f جذب در غلظت تعادلی واحد است و بیانگر این است که در غلظت تعادلی مشخصی از نیترات در محلول، چه مقدار جذب بر روی جاذب انجام می‌شود. مقدار بیشتر k_f ظرفیت بیشتر جاذب را برای جذب نشان می‌دهد. اگر n بین 1 و 10 باشد نشان می‌دهد که لانگمویر بهتر از فروندلیچ به داده‌ها برازش می‌یابد با توجه به ضرایب فروندلیچ (جدول 3) مقدار n محاسبه شده برابر با 3/54 است که بیشتر از یک بوده و نشان از برازش بهتر مدل لانگمویر به داده‌های آزمایشی است. یائو و همکاران (2011) از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی همدمای جذب فسفات بر بیوچار استفاده و گزارش شد مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر هر دو با ضریب رگرسیون بیش از 0/95 به داده‌های جذبی برازش پیدا کردند. اما مدل فروندلیچ بهتر از مدل لانگمویر به داده‌های آزمایشی برازش داشت که نشان از کنترل جذب به وسیله فرایندهای غیرهمگن است.

مدل تمکین

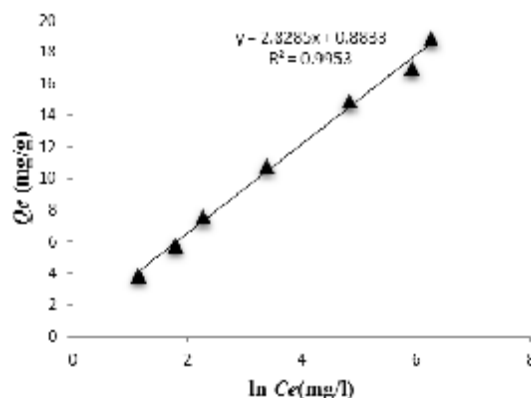
شکل خطی همدمای تمکین به صورت معادله 6 توسط محققان مختلف استفاده شده است (حمید و دائود 2008، دمیرل و گندوزاقلو 2010).

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad [6]$$

که در آن B مرتبط با گرمای جذب سطحی و برابر RT/b و A ثابت پیوند تعادلی $(m g^{-1})^{29}$ است. R ثابت گاز (J mol⁻¹ K⁻¹) و T دمای مطلق (K) است.

²⁹-Equilibrium binding constant

فاکتورهای کنترل‌کننده کیفیت و قدرت بیوچار در خارج‌سازی نیترات هست. بیوچار تولیدشده در دمای 600 درجه سلسیوس و در زمان 4 ساعت توانایی بیشتری در جذب نیترات از محلول نیترات را دارا بود. فاکتورهای محیطی مثل دما و pH محیط تأثیر زیادی در جذب نیترات بر بیوچار دارد همچنین مقدار جاذب نیز یک فاکتور تأثیرگذار است. جذب نیترات بر بیوچار بسیار سریع بوده و در زمان کمتر از 10 دقیقه بخش عمده نیترات موجود در محلول جذب‌شده و به تعادل می‌رسد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به‌خوبی بر داده‌های آزمایشی برازش پیدا کرد اما دو مدل شبه مرتبه اول و پخشیدگی بین‌ذره‌ای، برازش پایینی بر داده‌های آزمایشی داشتند. از بین مدل‌های هم‌دما نیز مدل‌های لانگمویر و تمکین بهتر از مدل فروندلیچ به داده‌های آزمایشی برازش داشت.



شکل 12- برازش مدل‌های هم‌دما تمکین بر داده‌های جذب نیترات.

نتیجه‌گیری کلی

بیوچار جاذبی مناسب و ارزان‌قیمت برای خارج‌سازی نیترات از منابع آب است. بیوچارها از موادی با ارزش اقتصادی پایین قابل‌تولید هستند. برای تولید بیوچار دما و مدت نگهداری در کوره مهم‌ترین

منابع مورد استفاده

- Acharya J, Sahu J, Mohanty C, and Meikap B. 2009. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 149: 249-262.
- Afkhami A, Madrakian T, and Karimi Z, 2007. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. *Journal of Hazardous Materials* 144: 427-431.
- Ahmadzadeh Tofighy M, and Mohammadi T, 2012. Nitrate removal from water using functionalized carbon nanotube sheets. *Chemical Engineering Research and Design* 90: 1815-1822.
- Beesley L, and Marmiroli M, 2011. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution* 159: 474-480.
- Bhatnagar A, Ji M, Choi YH, Jung W, Lee SH, Kim SJ, Lee G, Suk H, Kim HS, and Min B, 2008. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology* 43: 886-907.
- Bhattacharyya KG, and Sharma A, 2005. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments* 65: 51-59.
- Bryan NS, and van Grinsven H, 2013. The role of nitrate in human health. *Advances in Agronomy* 119: 153-182.
- 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: 374-378.
- Cerato AB, and Lutenegeger AJ, 2002. Determination of Surface Area of Fine-Grained Soils by the Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Method. *Geotechnical Testing Journal (GTJ), ASTM* 25: 315-321.
- Chen B, Zhou D, and Zhu L, 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology* 42: 5137-5143.
- Chen B, and Chen Z, 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 76: 127-133.
- Chen J, Zhu D, and Sun C, 2007. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal. *Environmental Science & Technology* 41: 2536-2541.
- Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride M B, and Hay A G. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology* 102: 8877-8884.

- Chintala R, Mollinedo J, Schumacher TE, Papiernik SK, Malo DD, Clay DE, Kumar S, and Gulbrandson DW, 2013. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 179: 250-257.
- Chun Y, Sheng G, Chiou CT, and Xing B, 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science & Technology* 38: 4649-4655.
- Cleceri L, Greenberg A, and Eaton A, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Association, Washington, DC, USA.
- Day D, Evans RJ, Lee JW, and Reicosky D, 2005. Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration. *Energy-the International Journal* 30: 2558-2579.
- Demiral H, and Gündüzoğlu G, 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology* 101: 1675-1680.
- Faur-Brasquet C, Kadirvelu K, and Le Cloirec P, 2002. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. *Carbon* 40: 2387-2392.
- Gammoudi S, Frini-Srasra N, and Srasra E, 2012. Nitrate sorption by organosmectites. *Engineering Geology* 124: 119-129.
- Gaskin J, Steiner C, Harris K, Das K, and Bibens B, 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51: 2061-2069.
- Gundale MJ, and DeLuca TH, 2006. Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. *Forest Ecology and Management* 231: 86-93.
- Gupta V, Carrott P, Ribeiro Carrott M, and Suhas, 2009. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39: 783-842.
- Haggerty GM, and Bowman RS, 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology* 28: 452-458.
- Halajnia A, Oustan S, Najafi N, Khataee, A, and Lakzian, A, 2013. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 80: 305-312.
- Hameed B, and Daud F, 2008. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat. *Chemical Engineering Journal* 139: 48-55.
- 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: 120-128.
- Jaafari K, Elmaleh S, Coma J, and Benkhouja K, 2004a. Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. *Water SA* 27: 9-14.
- Jaafari K, Ruiz T, Elmaleh S, Coma J, and Benkhouja K, 2004b. Simulation of a fixed bed adsorber packed with protonated cross-linked chitosan gel beads to remove nitrate from contaminated water. *Chemical engineering journal* 99: 153-160.
- Katal R, Baei M S, Rahmati H T, and Esfandian H, 2012. Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18: 295-302.
- Kavitha D, and Namasivayam C, 2007. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource technology* 98: 14-21.
- Larkin P, 2011. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- Le Cloirec P, 2012. Adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption of volatile organic compound (VOCs): a specific review. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20: 461-468.
- Lee YC, Kim EJ, Shin HJ, Choi M, and Yang JW, 2012. Removal of F⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻ ions from aqueous solution by aminoclays. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18: 871-875.
- Lehmann J, Gaunt J, and Rondon M, 2006. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems—a review. *Mitigation and adaptation strategies for global change* 11: 395-419.
- Lehmann J: 2007. A handful of carbon. *Nature* 447: 143-144.
- Liou T H, 2010. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 158: 129-142.
- Liu Z, and Zhang FS, 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials* 167: 933-939.
- Loganathan P, Vigneswaran S, and Kandasamy J, 2013. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents—A review. *Journal of environmental management* 131: 363-374.
- Major J, Lehmann J, Rondon M, and Goodale C, 2010. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology* 16: 1366-1379.
- Milmile SN, Pande JV, Karmakar S, Bansiwala A, Chakrabarti T, and Biniwale RB, 2011. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. *Desalination* 276: 38-44.
- Mohan D, Pittman JrCU, Bricka M, Smith F, Yancey B, Mohammad J, Steele PH, Alexandre-Franco MF, Gómez-Serrano V, and Gong H, 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 310: 57-73.

- Namasivayam C, and Sangeetha D, 2005. Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Indian journal of chemical technology* 12: 513.
- Orlando U, Baes A, Nishijima W, and Okada M, 2002a. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresource technology* 83: 195-198.
- Orlando U, Baes A, Nishijima W, and Okada M, 2002b. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. *Chemosphere* 48: 1041-1046.
- Ota K, Amano Y, Aikawa M, and Machida M, 2013. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs)—Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. *Applied Surface Science* 276: 838-842.
- Öztürk N, and Bektaş TEI, 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of hazardous materials* 112: 155-162.
- Singh B, Singh BP, and Cowie AL, 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research* 48: 516-525.
- Sjöström E, 1993. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Gulf Professional Publishing.
- Tan I, Ahmad AL, and Hameed B, 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials* 154: 337-346.
- Tanaka S, 1963. Fundamental study on wood carbonization. *Bulletin of Experimental Forest of Hokkaido University*.
- Uchimiya M, Lima IM, Thomas Klasson K, Chang S, Wartelle LH, and Rodgers JE, 2010. Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58: 5538-5544.
- Uğurlu M, Gürses A, and Açıkyıldız M. 2008. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 111: 228-235.
- Wang H, Lin K, Hou Z, Richardson B, and Gan J, 2010. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. *Journal of Soils and Sediments* 10: 283-289.
- Winsley P, 2007. Biochar and bioenergy production for climate change mitigation. *New Zealand Science Review* 64: 5-10.
- Yang Y, and Sheng G, 2003. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environmental science & technology* 37: 3635-3639.
- Yao Y, Gao B, Inyang M, Zimmerman AR, Cao X, Pullammanappallil P, and Yang L, 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials* 190: 501-507.
- Yao Y, Gao B, Zhang M, Inyang M, and Zimmerman AR, 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89: 1467-1471.
- Yu X, Pan L, Ying G, and Kookana RS, 2010. Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars. *Journal of Environmental Sciences* 22: 615-620.
- Zeng Z, Li T, Zhao F, He Z, Zhao H, Yang X, Wang H, Zhao J, and Rafiq, M T, 2013. Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B* 14: 1152-1161.
- Zhang M, Gao B, Yao Y, Xue Y, and Inyang M, 2012. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 210: 26-32.