Journal of Urban Management & Environmental Engineering

Journal homepage: https://jumee.kgut.ac.ir
Vol.2, No.2; 2024.pp: 57-69

Research paper

(Received May 31, 2024 Accepted Jun. 16, 2024)

Modeling and determination of optimal conditions for nickel removal from aqueous solutions using walnut peel extract-modified biochar

Mahsa Hadavand[1], Mahboub Saffari[*2]

[1] *M.Sc. Graduate, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shiraz University*
[2]*Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.*

Abstract

In recent decades, the contamination of water resources with inorganic pollutants has become one of the most important environmental challenges of human societies, which requires the need to clean it in cost-effective and eco-friendly remediation strategies. This study evaluated the performance optimization of cypress cone raw biochar modified with walnut peel extract for Ni removal in aqueous solutions. The chemical modification process was employed, and the effects of various factors (initial Ni concentration, solution pH, adsorbent amount, and contact time) were assessed using response surface methodology (RSM). Contrary to expectation, chemical modification caused a decrease in the specific surface area and a decrease in effective functional groups in Ni removal (functional groups containing oxygen and C-C) compared to the non-modified biochar sample. The investigations of Ni removal by modified biochar also showed a significant reduction of Ni removal by this adsorbent in the same conditions compared to the non-amended sample, so that the average amount of Ni removal in the same conditions in the non-modified adsorbent was 1.8 times more than modified biochar. The investigation of the factors affecting the removal of Ni in two modified and non-modified adsorbents showed that with the increase of the initial concentration of Ni, the removal of Ni had a decreasing trend; while with the increase of other factors, Ni removal showed a relatively increasing trend. Fitting the data obtained from the removal of Ni by both adsorbents on RSM showed the appropriate prediction of the Box-Benken model in the optimization of Ni removal from aqueous solutions. The results of the present study show that the modification and engineering of biochars by the mentioned chemical method, with the effect of reducing the physical adsorption (reduction of the specific surface area) and chemical adsorption (reduction of the intensity of the active groups affecting the adsorption), caused the reduction of Ni removal efficiency compared to the raw sample, which challenges the hypothesis of constant increase of heavy metal removal efficiency by chemical modification of biochar.

Keywords: Biochar, Chemical modification, Nickel, Box-Benken model, Aqueous solutions

*Corresponding Author: Mahboub Saffari
Doi: 10.48306/jumee.2024.460518.1047
Email: *m.saffari@kgut.ac.ir*
Phone:03433776611

نشریه علمی مدیریت شهری و مهندسی محیط زیست

آدرس نشریه: https://jumee.kgut.ac.ir

سال دوم/شماره دوم/تابستان ۱۴۰۳/صفحه ۵۷-۶۹

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت:۱۴۰۳ /۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۳/۲۷ تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۴/۲

مدلسازی و تعیین شرایط بهینه حذف نیکل از محلول‌های آبی با بیوچار اصلاح شده با عصاره پوست گردو

مهسا هداوند[۱]، محبوب صفاری[۲*]

[۱] دانش آموخته کارشناسی ارشد بخش علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

[۲] گروه محیط‌زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

چکیده

در دهه‌های اخیر، آلودگی منابع آب به آلاینده‌های غیرآلی، یکی از مهمترین چالش‌های زیست محیطی مهم جوامع بشری مطرح می‌شود که لزوم پاکسازی آن به روش‌های ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست را طلب می‌کند. در مطالعه حاضر، بیوچار خام میوه سرو تحت فرایند اصلاح شیمیایی، با استفاده از عصاره پوست گردو اصلاح گردید و بهینه سازی عملکرد آن بر حذف نیکل در محلول‌های آبی، متاثر از فاکتورهای مختلف (غلظت اولیه نیکل، pH محلول، میزان جاذب و زمان تماس) با استفاده از روش سطح پاسخ، مورد ارزیابی قرار گرفت. برخلاف انتظار، اصلاح شیمیایی سبب کاهش سطح ویژه و کاهش گروه‌های عامل موثر در حذف نیکل (گروه‌های عامل حاوی اکسیژن دار و C-C) در مقایسه با نمونه بیوچار غیر اصلاحی شد. بررسی‌های انجام شده از حذف نیکل توسط بیوچار اصلاح شده نیز نشان از کاهش معنی دار حذف نیکل توسط این جاذب در شرایط یکسان در مقایسه با نمونه غیر اصلاحی داشت، به نحوی که میزان متوسط حذف نیکل در شرایط مشابه در جاذب غیر اصلاحی، ۱/۸ برابر بیشتر از جاذب اصلاح شده بود. بررسی فاکتورهای موثر بر حذف نیکل در دو جاذب اصلاح شده و غیر اصلاح شده نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیکل، حذف نیکل روند کاهشی داشت؛ در حالی که با افزایش مقادیر سایر فاکتورها، حذف نیکل روند نسبتا افزایشی را نشان داد. برازش داده‌های بدست آمده از حذف نیکل توسط هر دو جاذب بر روش سطح پاسخ، نشان از پیش بینی مناسب مدل باکس-بنکن در بهینه سازی حذف نیکل از محلول‌های آبی داشت. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد، اصلاح و مهندسی بیوچارها به روش شیمیایی ذکر شده، با تاثیر بر کاهش جذب فیزیکی (کاهش سطح ویژه) و شیمیایی (کاهش شدت گروه‌های عامل موثر بر جذب)، سبب کاهش راندمان حذف نیکل در مقایسه با نمونه خام بیوچار شده است، که فرضیه افزایش همیشگی کارایی حذف فلزات سنگین با اصلاح شیمیایی بیوچار را به چالش می‌کشد.

کلمات کلیدی: بیوچار، اصلاح شیمیایی، نیکل، باکس بنکن، محلول‌های آبی

Doi: 10.48306/jumee.2024.460518.1047

* نویسنده مسئول: محبوب صفاری

ایمیل: *m.saffari@kgut.ac.ir*

شماره تماس: ۰۳۴۳۳۷۷۶۶۱۱

۱-مقدمه

در دهه‌های اخیر، صنعتی شدن و پیشرفت‌های تکنولوژی، چهره‌ای ناخوشایند به طبیعت هدیه داده است. آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین، یکی از پیامدهای ناگوار این پیشرفت‌هاست که سلامت انسان و موجودات زنده را به طور جدی به خطر می‌اندازد. بر خلاف آلاینده‌های آلی که به مرور زمان تجزیه می‌شوند، فلزات سنگین در طبیعت باقی می‌مانند و در چرخه غذایی انباشته می‌شوند [۱]. نیکل، یکی از این فلزات سنگین خطرناک، به واسطه سمیت و خاصیت سرطان‌زایی، نگرانی‌های زیادی را به وجود آورده است. آلودگی آب و خاک به نیکل، عمدتاً ناشی از فعالیت‌های صنعتی مانند آبکاری فلزات، تولید باتری، استخراج مواد معدنی، نیروگاه‌های بخار، رنگ‌سازی و لعاب‌کاری چینی است [۲]. حفظ سلامت انسان‌ها در گرو نوشیدن آب آشامیدنی سالم است. به همین دلیل، سازمان‌های ذی‌ربط مانند سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا[1]و سازمان جهانی بهداشت[2]حد مجاز نیکل در آب را به ترتیب ۰/۰۱ و ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده‌اند. در سال‌های گذشته، روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب ارائه شده است. فیلتراسیون غشایی، رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی، استخراج با حلال و هم‌رسوبی از جمله این روش‌ها هستند [۳]. با این حال، این روش‌ها در تصفیه آب‌های با غلظت کم فلزات سنگین با چالش‌هایی روبرو هستند. هزینه بالا، تولید لجن‌های سمی، مصرف زیاد انرژی و نیاز به فضای زیاد، از جمله این چالش‌ها هستند. با توجه به معایب روش‌های پیشرفته، روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌ها به عنوان راهکاری امیدوارکننده برای حذف فلزات سنگین از آب مطرح شده‌اند. سادگی، مقرون به صرفه بودن، حذف انتخابی آلاینده‌ها، عدم تولید پسماندهای خطرناک و کارایی در تصفیه پساب‌های با غلظت کم فلزات سنگین، از جمله مزایای این روش هستند. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی بر روی انواع جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین صورت گرفته است. کربن فعال، زئولیت، پلیمرها و کانی‌های رسی از جمله جاذب‌های رایج در این زمینه هستند [۴]. با وجود کارایی بالای کربن فعال، قیمت بالای آن مانع از استفاده گسترده آن می‌شود. تحقیقات نشان داده است که ضایعات کشاورزی می‌توانند جایگزینی ارزان‌قیمت و کارآمد برای جاذب‌های گران‌قیمت باشند. این ضایعات به دلیل داشتن ساختار سطح متخلخل، گروه‌های عاملی سطحی و استحکام مکانیکی بالا، به طور طبیعی برای جذب فلزات سنگین مناسب هستند. استفاده از ضایعات کشاورزی به عنوان جاذب، دو مزیت مهم مدیریت پسماند و کاهش آلودگی محیط زیست را به همراه دارد.

بر اساس مطالعات گذشته، استفاده از برخی ضایعات کشاورزی به صورت خام برای حذف فلزات سنگین از آب، کارایی نسبتا محدودی دارد. به منظور افزایش کارایی این جاذب‌های طبیعی، تبدیل آن‌ها به جاذب‌های فعال مانند بیوچار ضروری است. بیوچار، محصول نهایی فرآیند پیرولیز مواد آلی در شرایط کم‌اکسیژن، به دلیل ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی فعال، به عنوان یک جاذب کارآمد برای طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین شناخته شده است [۵]. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که بیوچار می‌تواند به طور مؤثر نیکل را از محلول‌های آبی جذب کند. این کارایی ملموس به دلیل مکانیسم‌های مختلفی مانند جذب سطحی، تبادل یونی، رسوب‌دهی و کمپلکس‌سازی رخ می‌دهد [۶]. بر اساس گزارشات انجام شده، نوع موادی که برای ساخت بیوچار استفاده می‌شود، تاثیر زیادی بر کارایی آن در حذف آلاینده‌ها دارد. به عنوان مثال، بیوچاری که از مواد چوبی تهیه می‌شود، به دلیل ساختارهای منظم، عمدتاً جذب سطحی (فیزیکی) را انجام می‌دهد. این نوع جذب، به دلیل واکنش‌های ضعیف، منجر به جذب ضعیف فلزات می‌شود. در مقابل، بیوچارهایی که از مواد اولیه با ساختار کمتر پیچیده مانند پوسته برنج و کاه گندم به دست می‌آید، بر ترکیبی از تشکیل کمپلکس فلزی با گروه‌های عاملی و تبادل کاتیونی تکیه می‌کند. این فعل و انفعال پیچیده، منجر به افزایش کارایی جذب بیوچار و برهمکنش‌های قوی با فلزات می‌شود [۷]. با توجه به تاثیر نوع مواد اولیه بر کارایی بیوچار، ضروری است که این مواد قبل یا بعد از فرآیند پیرولیز، تحت تغییراتی قرار گیرند تا ظرفیت جذب بیوچار افزایش یابد. این تغییرات، به ویژه برای بیوچاری که از مواد لیگنو سلولزی (مانند چوب) به دست می‌آید، ضروری است. در مطالعات گذشته، بیوچار، به روش‌های مختلفی قابل اصلاح است [۸]. این روش‌های اصلاحی به طور کلی به سه دسته شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی تقسیم می‌شوند. تیمار با H_2O_2، اسید یا باز از جمله روش‌های شیمیایی رایج برای اصلاح بیوچار هستند [۹]. این روش‌ها می‌توانند ساختار و سطح بیوچار را به طور قابل توجهی تغییر دهند و کارایی آن را در جذب آلاینده‌ها افزایش دهند. به عنوان مثال، مطالعه‌ای نشان داده است که تیمار بیوچار با اسید سولفوریک، سطح ویژه آن را تا ۲۵۰ برابر افزایش می‌دهد [۱۰]. در طرف مقابل، استفاده از تکنیک‌های آسیاب گلوله ای و مایکروویو

[1] EPA
[2] WHO

از جمله روش‌های فیزیکی اصلاح بیوچار هستند. این روش‌ها می‌توانند اندازه ذرات و ساختار متخلخل بیوچار را تغییر دهند و به نوبه خود، کارایی جذب آن را افزایش دهند [۱۱]. همچنین هضم بی هوازی و تبدیل باکتریایی از جمله روش‌های بیولوژیکی اصلاح بیوچار هستند. این روش‌ها می‌توانند گروه‌های عاملی فعال را به سطح بیوچار اضافه کنند و به جذب آلاینده‌ها کمک کنند. انتخاب روش اصلاح مناسب به نوع بیوچار، آلاینده مورد نظر و شرایط تصفیه آب بستگی دارد.

مخروط‌های سرو، منبعی فراوان در فضای سبز شهری ایران، به دلیل مقاومت بالا، چالش‌هایی را برای دفع آن‌ها ایجاد می‌کنند. با این حال، این مخروط‌ها می‌توانند به عنوان پایه‌ای ارزشمند برای تولید بیوچار و حذف آلاینده‌ها از آب مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از مخروط‌های سرو به عنوان ماده اولیه بیوچار، مزایای متعددی از جمله، مدیریت موثر زباله‌های شهری و کاهش هزینه‌های تولید یک جاذب موثر را به همراه دارد. کسب اطلاعات در مورد عوامل موثر بر حذف آلاینده‌ها از آب، برای محققان و متخصصان تصفیه آب ضروری است. با این حال، انجام آزمایشات گسترده برای این منظور می‌تواند زمان‌بر و پرهزینه باشد.

روش سطح پاسخ[۱] به عنوان روشی جایگزین برای صرفه‌جویی در زمان و هزینه معرفی می‌شود [۱۲]. این روش با استفاده از مدل‌های ریاضی، روابط دقیق بین متغیرهای مستقل (مانند pH، دما، زمان تماس و ...) و متغیر وابسته (مانند میزان جذب آلاینده) را برقرار می‌کند. RSM به محققان کمک می‌کند تا با انجام تعداد آزمایشات کمتر، به اطلاعات ارزشمندی در مورد فرآیند حذف آلاینده‌ها دست یابند. در سال‌های اخیر، محققانی مانند Mahdi و همکاران (۲۰۱۹)، Georgieva و همکاران (۲۰۲۰) و Saffari و Moazallahi (۲۰۲۴) به بررسی روش‌های مختلف اصلاح و ساخت بیوچار برای حذف نیکل پرداختند [۱۳-۱۵]. این مطالعات نشان داده‌اند که اصلاح بیوچار می‌تواند کارایی آن را در جذب نیکل به طور قابل توجهی افزایش دهد. هدف مطالعه حاضر، ارزیابی و مقایسه کارایی بیوچار حاصل از مخروط سرو اصلاح شده با عصاره پوست گردو در حذف نیکل از محلول‌های آبی می‌باشد. در این مطالعه، تاثیر عوامل مختلفی مانند غلظت اولیه نیکل، pH محلول، زمان تماس و مقدار جاذب به کار رفته بر کارایی حذف نیکل با استفاده از روش سطح پاسخ بررسی شده است.

۲-مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر، مخروط‌های سرو که به وفور در فضای سبز شهری یافت می‌شوند، به عنوان ماده اولیه‌ای برای تولید بیوچار انتخاب شدند. تولید بیوچار خالص (RB) در درون راکتور ویژه انجام گرفت. بدین صورت، مخروط‌های سرو به طور کامل با آب مقطر شستشو شدند تا هرگونه آلودگی از سطح آن‌ها زدوده شود. سپس، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس خشک شدند تا رطوبت اضافی آن‌ها از بین برود. در مرحله بعد، مخروط‌های خشک شده به قطعات ریز کمتر از ۵ میلی‌متر خرد شدند تا سطح تماس آن‌ها با مواد شیمیایی در مراحل بعدی افزایش یابد. قطعات خرد شده مخروط سرو درون راکتور بیوچار (ابعاد ۴۰ سانتی‌متر ارتفاع و ۲۰ سانتی‌متر قطر داخلی) قرار داده شد. در شرایط کنترل شده، دمای راکتور به ۵۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت و مخروط‌های سرو به مدت ۴ ساعت در این دما پیرولیز شدند. در طول فرآیند پیرولیز، گاز نیتروژن با سرعت ۵ لیتر در دقیقه به درون راکتور تزریق شد تا از اکسید شدن بیوچار جلوگیری شود. محصول نهایی، بیوچار خالص، به صورت ریز آسیاب شد تا اندازه ذرات آن بین ۱۰ تا ۲۰ میکرومتر باشد. در انتها، بیوچار خالص در درون محفظه خشک‌کن نگهداری شد تا جهت اصلاح و استفاده در تصفیه آب استفاده شود. به منظور تولید بیوچار اصلاح شده با عصاره بقایای پوست گردو (WB)، در ابتدا برای ساخت اصلاح کننده عصاره بقایای پوست گردو، ابتدا مواد خام بقایای پوست گردو کاملا شسته شده و سپس در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک تا میزان رطوبت کاهش یابد. سپس نمونه‌ها در درون آسیاب خرد تا میزان خرد شدگی قطعات به کمتر از ۱۸۰ میکرون و درنهایت از الک ۸۰ استاندارد آمریکایی عبور کنند. سپس بقایای آسیاب شده با نسبت یک گرم به ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۱ نرمال شسته تا گروههای عامل خارج شده و سپس محلول سانتریفیوژ و pH آن در ۵ تنظیم می‌شود. در ادامه، محلول بوسیله کاغذ صافی ۰/۲۲ میکرومتری فیلتر و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد. به منظور تولید بیوچار با اصلاح کننده عصاره بقایای پوست گردو، ۰/۵ گرم از بیوچار توزین و سپس با ۳۰ میلی لیتر از محلول اصلاح کننده مخلوط و به مدت ۶ ساعت تحت اثر دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. سپس مخلوط مورد نظر حرارت داده شده تا مایع حلال تبخیر و سپس با آب مقطر شسته و سانتریفیوژ و خشک شده و در درون محفظه خشک‌کن نگهداری شد. به منظور درک عمیق‌تر از ماهیت بیوچار و عملکرد آن در حذف نیکل، از روش‌های مختلف تجزیه و تحلیل

[۱] RSM: Response Surface Methodology

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیلی فوریه[۱](TENSOR II from Bruker)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی[۲] TESCAN MIRA3) و اندازه گیری سطح ویژه BET (BELSORP Mini II) استفاده شد. به منظور بررسی فرایند جذب نیکل توسط جاذب‌های مختلف، محلول‌های ۲۵ میلی‌لیتری حاوی سطوح مختلف نیکل (۳۰، ۶۰ و ۹۰ میلی‌گرم در لیتر) از منبع نیترات نیکل تهیه شد. pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار NaOH و HCl به ترتیب در مقادیر ۳، ۵ و ۷ تنظیم گردید. سپس جاذب‌های مورد نظر در سطوح ۲/۵، ۵ و ۷/۵ گرم در لیتر به طور جداگانه به هر لوله سانتریفیوژ استریل اضافه شد. لوله‌ها به مدت ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس، عملیات سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. در نهایت، سوسپانسیون حاصل فیلتر شده و غلظت نیکل در محلول صاف شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی (Varian SpectrAA-10) اندازه‌گیری شد. درصد حذف نیکل (q) به صورت ذیل محاسبه شد (معادله ۱):

$$q = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$ معادله ۱:

که در این معادله، Ci و Cf به ترتیب غلظت اولیه و نهایی نیکل (mg/L) می‌باشند.

در این پژوهش، از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس-بنکن[۳]به عنوان یک طرح آماری برای یافتن شرایط بهینه حذف نیکل از محلول آبی استفاده شد. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی است که برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی به کار می‌رود که در آن متغیر پاسخ تحت تأثیر چندین متغیر مستقل قرار دارد و هدف بهینه‌سازی متغیر پاسخ است. در این مطالعه، اثر چهار متغیر شامل غلظت اولیه نیکل، pH محلول، زمان تماس و مقدار جاذب بر حذف نیکل بررسی شد. هر یک از این فاکتورها در سه سطح بالا، متوسط و پایین تعریف شدند. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز با استفاده از رابطه $N=2K(K-1)+C$ تعیین شد، که در آن N تعداد آزمایش‌ها، K تعداد متغیرها (۴ متغیر) و C تعداد نقاط مرکزی (۵ نقطه) است. با توجه به این رابطه، ۲۹ آزمایش برای هر جاذب در نظر گرفته شد. در روش سطح پاسخ، برای هر متغیر وابسته (بازده حذف نیکل) مدلی تعریف می‌شود که اثرات اصلی و متقابل عوامل را بر روی هر متغیر مستقل (رفتار سیستم) نشان می‌دهد. مدل روش سطح پاسخ مورد استفاده در این مطالعه برای پیش‌بینی نقطه ایده‌آل به صورت زیر است (معادله ۲):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{m} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{m} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j=i+1}^{m} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$ معادله ۲:

که در آن Y مقدار پیش‌بینی‌شده پاسخ یا راندمان حذف، β0 ضریب رگرسیون ثابت، βi ضریب اثر خطی متغیر Xi، βii ضریب اثر درجه دوم متغیر Xi، βij ضریب اثر متقابل متغیرهای Xi و Xj؛ و ε خطای مشاهده شده است. به منظور ارزیابی دقت مدل‌های برازش شده در مدل، از مقادیر ضریب تعیین، ضریب تعیین پیش بینی شده[۴]، ضریب تعیین متعادل شده[۵] و پارامتر کفایت دقت[۶] استفاده شد. معادلات رگرسیون و نمودارهای سطح پاسخ برای شناسایی بهترین شرایط حذف نیکل توسط نرم‌افزار Design-Expert (ورژن ۷) انجام گرفت.

۳-نتایج و بحث

۳-۱-شناسایی خصوصیات بیوچار خام و اصلاح شده

جدول ۱، مقادیر سطح ویژه، حجم تخلخل و اندازه تخلخل جاذب‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج بدست آمده، اصلاح بیوچار با عصاره پوست گردو، سبب کاهش معنی دار (۱/۶ برابر) سطح ویژه در مقایسه با نمونه بیوچار خام شد. همچنین بر

---

[۱] FTIR

[۲] FE-SEM

[۳] Box-Behnken design

[۴] Pred R^2

[۵] Adj R^2

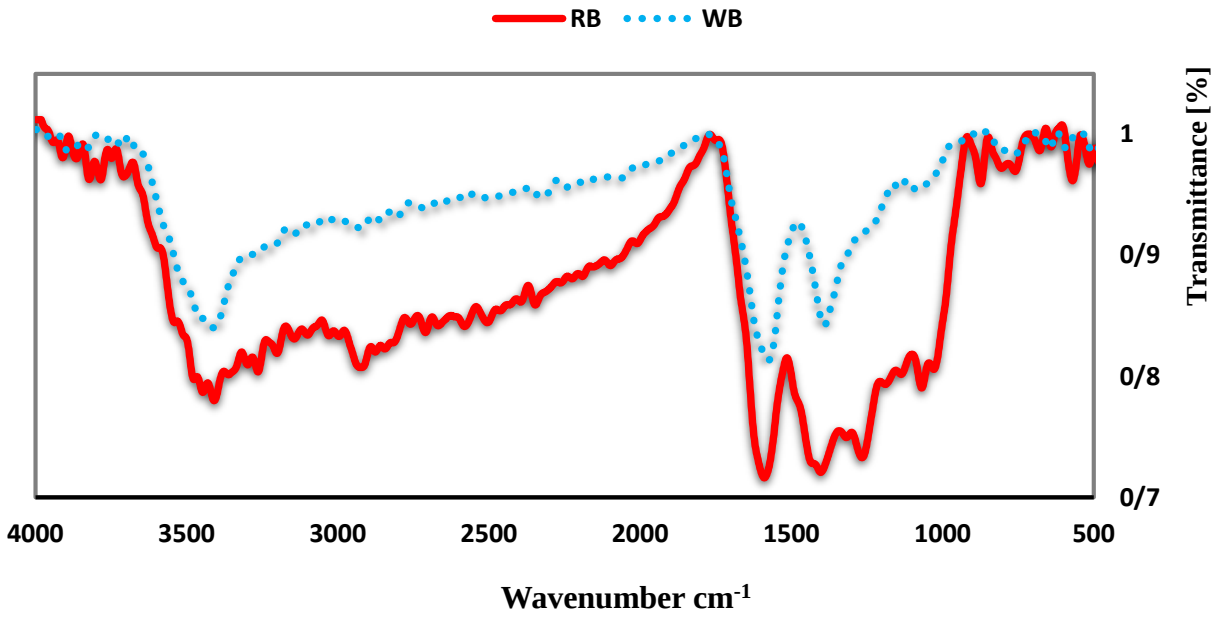
[۶] Adeq Precision

اساس نتایج، میزان تخلخل کل در بیوچار غیراصلاحی بیشتر از نمونه اصلاحی بود. به عبارتی، جاذب RB دارای تخلخل کل بیشتری نسبت به جاذب WB است. این بدان معناست که جاذب RB فضای خالی بیشتری برای جذب مولکول‌ها، از جمله عناصر سنگین دارد. در طرف مقابل، بررسی قطر تخلخل متوسط ایجاد شده در نمونه‌های مورد مطالعه، نشان از برتری جاذب غیر اصلاحی دارد. بر اساس مطالعات گذشته، بیان می‌شود وجود منافذ بزرگتر برای جذب مولکول‌های بزرگتر، مانند عناصر سنگین، مناسب‌تر هستند، که می‌تواند نشان از جذب بالاتر نیکل توسط نمونه غیر اصلاحی باشد.

جدول ۱- مقادیر سطح ویژه، حجم تخلخل و اندازه تخلخل جاذب‌های مورد مطالعه

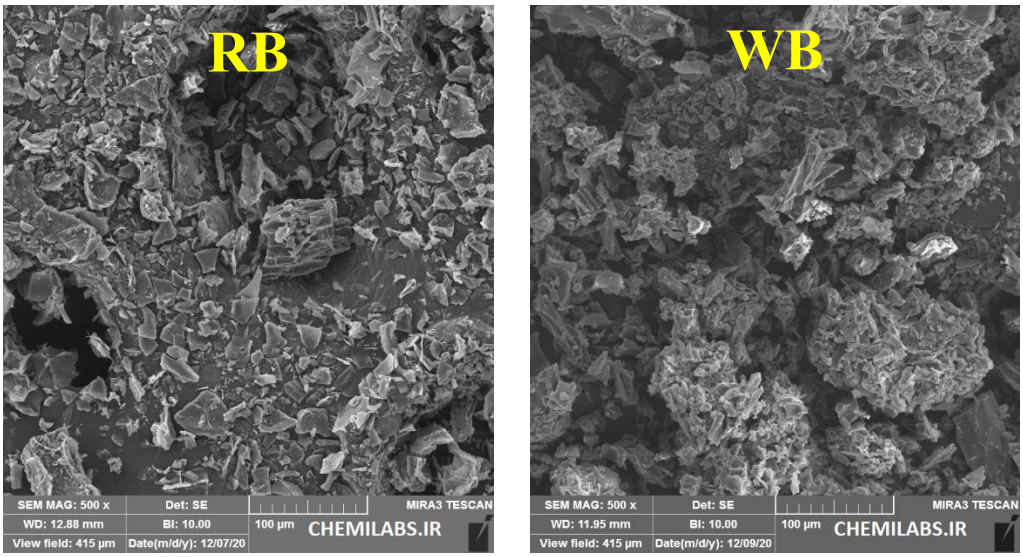
جاذب	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	تخلخل کل (cm^3/g)	قطر تخلخل متوسط (nm)
RB	۲/۳۱۲	۰/۰۰۶۳	۱۰/۹۷
WB	۱/۳۸۷	۰/۰۰۲۸	۸/۱

شکل ۱، تغییرات گروه‌های عامل موجود در دو جاذب مورد مطالعه در آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج بدست آمده، اصلاح بیوچار سبب کاهش و حذف برخی گروه‌های عامل شده است. بر این اساس، اصلاح بیوچار سبب کاهش شدت طیف‌های $1580\ cm^{-1}$ و $1400\ cm^{-1}$ شده است که به ترتیب نشان دهنده گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن C-O (stretch) و aromatic C = C skeletal vibrations می‌باشند. حذف طیفهای $870\ cm^{-1}$ و $1260\ cm^{-1}$ در نمونه اصلاح شده در مقایسه با نمونه غیر اصلاحی، به ترتیب نشان از کاهش گروه‌های عامل aromatic C-H out of plane bending و C– O دارد. بررسی طیف سنجی باندهای جذبی $2900\ cm^{-1}$ (۲۸۲۰ تا ۲۹۸۰) و $3400\ cm^{-1}$ که به ترتیب نشان از گروه‌های aliphatic (CH stretching) و هیدوکسیل کششی (OH stretching) دارد، نشان از کاهش این گروه‌های عامل در نمونه اصلاح شده در مقایسه با نمونه غیر اصلاحی دارد.



شکل ۱- طیف سنجی مادون قرمز جاذب‌های مورد مطالعه

بررسی موروفولوژی سطح دو جاذب RB و WB نیز نشان داد (شکل ۲)، اعمال فرایند اصلاحی با عصاره پوست گردو سبب ایجاد سطح هموارتر و متجانس تر در مقایسه با نمونه RB شده است، که این تغییر ساختار می‌تواند نشان از کاهش ساختار متخلخل بیوچار اصلاحی باشد.



شکل۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی تهیه شده از جاذب‌های مورد مطالعه در مقیاس ۱۰۰ µm

۳-۲-حذف نیکل متأثر از متغیرهای مستقل در حضور جاذب‌های مورد مطالعه

مقادیر کمی حذف نیکل از محلول آبی توسط دو جاذب RB وWB، متاثر از فاکتورهای مختلف مورد بررسی بر حذف نیکل، در جدول ۲ نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل نتایج نشان می‌دهد که حداقل میزان حذف نیکل در حضور جاذب‌های RB و WB به ترتیب ۱۴/۱۷٪ (در شرایط آزمایش شماره ۱۷) و ۳٪ (در شرایط آزمایش شماره ۶) بود، در حالی که حداکثر حذف نیکل به ترتیب ۵۱٪ (در شرایط آزمایش شماره ۲۸) و ۳۵/۹٪ (در شرایط آزمایش شماره ۲۸) بدست آمد. به طور متوسط، میزان حذف نیکل در شرایط مشابه در جاذب RB، ۱/۸ برابر بیشتر از جاذب WB بود. مطالعه خصوصیات بیوچارهای اصلاحی نشان داد که پوشش‌دهی بیوچار با عصاره پوست گردو منجر به کاهش سطح ویژه و برخی گروه‌های عاملی آن شده است، که به تبع آن کارایی حذف نیکل از آب را به طور قابل توجهی کاهش داده است. این کاهش در حذف نیکل را می‌توان مرتبط به موارد مختلفی دانست. در فرضیه اول، پوشش‌دهی بیوچار با عصاره پوست گردو توانسته است منافذ و حفره‌های سطحی آن را مسدود کند که این انسداد منافذ در تست BET کاملا مشهود بوده است. این انسداد، دسترسی مولکول‌های نیکل به سایت‌های فعال جذب را محدود می‌کند و در نتیجه، ظرفیت جذب نیکل را کاهش می‌دهد. در طرف مقابل، در فرضیه دوم، عصاره پوست گردو حاوی ترکیبات مختلفی مانند تانن‌ها، فلاونوئیدها و لیگنین‌ها است. این ترکیبات می‌توانند با گروه‌های عامل موجود بر روی سطح بیوچار واکنش داده و خواص سطحی و گروه‌های عامل آن را تغییر دهند. این تغییرات می‌توانند شامل کاهش بار سطحی، تغییر در پتانسیل زتا و کاهش قطبیت سطح شوند. این تغییرات در خواص سطحی، می‌تواند تمایل نیکل به جذب بر روی بیوچار را کاهش می‌دهند. از طرفی، در فرضیه سوم، ترکیبات موجود در عصاره پوست گردو می‌توانند با مولکول‌های نیکل برای سایت‌های فعال جذب بر روی سطح بیوچار رقابت کنند. این رقابت، تعداد سایت‌های در دسترس برای جذب نیکل را کاهش می‌دهد و در نتیجه، کارایی حذف نیکل را پایین می‌آورد. تشکیل کمپلکس‌های غیرفعال با نیکل نیز، به عنوان فرضیه دیگر نیز می‌تواند یکی دیگر از دلایل کاهش حذف نیکل توسط بیوچار اصلاح شده باشد. برخی از ترکیبات موجود در عصاره پوست گردو می‌توانند با نیکل کمپلکس‌های غیرفعال تشکیل دهند. این کمپلکس‌ها می‌توانند در محلول باقی بمانند و از جذب بر روی بیوچار جلوگیری کنند. همچنین این فرضیه وجود دارد که استفاده از عصاره پوست گردو در فرآیند اصلاح بیوچار منجر به اسیدی‌تر شدن محلول و تغییر pH آن شود. این تغییر pH می‌تواند به طور قابل‌توجهی بر فرآیند جذب نیکل توسط بیوچار تاثیر بگذارد. در محیط اسیدی به وجود آمده، پروتون‌ها از محلول می‌توانند به راحتی با گروه‌های عاملی سطحی بیوچار واکنش داده و آن‌ها را پروتون‌دار کنند. گروه‌های عاملی سطحی پروتون‌دار شده دارای بار مثبت می‌شوند و یون‌های نیکل با بار مثبت را دفع می‌کنند و در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و جاذب را کاهش می‌دهند. همچنین در مقادیر pH پایین‌تر، تشکیل کمپلکس‌های نیکل-هیدروکسو[1](Ni-OHx) بیشتر می‌شود. این کمپلکس‌ها به دلیل میل الکترواستاتیکی کمتر و حلالیت بیشتر، تمایل کمتری به

[1]Ni−hydroxo

جذب شدن بر روی سطح بیوچار دارند. پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی سطحی همچنین به کاهش بار کلی سطحی بیوچار کمک می‌کند. این کاهش بار سطحی، جاذبه الکترواستاتیکی بین بیوچار و یون‌های نیکل را بیشتر کاهش می‌دهد.

به منظور بهینه‌سازی فرآیند حذف نیکل و بررسی دقیق‌تر اثرات متقابل فاکتورهای مورد مطالعه، مدل‌های آماری مناسب برای حذف نیکل توسط هر دو جاذب با استفاده از روش رگرسیون خطی و با در نظر گرفتن ضرایب تعیین بالاتر، برازش شدند. نتایج نشان داد (جدول ۳) که مدل درجه سوم کاهش یافته و مدل تعامل دو عاملی (2FI) به ترتیب به عنوان مدل‌های مناسب برای حذف نیکل توسط جاذب‌های RB و WB معرفی شدند. مقادیر p-value پایین‌تر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل‌های برازش شده و همچنین مقادیر p-value بالاتر از ۰/۱ برای پارامتر عدم برازش (lack of fit) در هر دو جاذب، نشان از تایید صحت مدل‌ها در پیش‌بینی مقادیر حذف نیکل برای هر آزمایش دارد. علاوه بر این، مقادیر ضریب تعیین (R^2) ۰/۹۸ ٪ و ۰/۹۳٪ به ترتیب برای مدل‌های جاذب RB وWB ، نشان از دقت قابل قبول مدل‌های برازش شده دارد. همچنین، مقادیر بالای ضرایب تعیین پیش‌بینی شده (Pred R-Squared) و ضریب تعیین متعادل شده (Adj R-Squared) به همراه مقادیر بالاتر از ۴ برای پارامتر کفایت دقت (Adeq Precision) که نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز مناسب است، صحت مدل‌های برازش شده را تایید می‌کنند.

جدول ۲- میانگین حذف نیکل از محلول های آبی توسط جاذب‌های مورد مطالعه متاثر از فاکتورهای مختلف

شماره آزمایش	متغیرهای مورد بررسی بر حذف نیکل				میزان حذف نیکل (درصد)		شماره آزمایش	متغیرهای مورد بررسی بر حذف نیکل				میزان حذف نیکل (درصد)	
	A	B	C	D	RB	WB		A	B	C	D	RB	WB
(۱)	۹۰	۳	۵	۴۰	۱۵/۲۲	۷/۷	(۱۶)	۶۰	۷	۲/۵	۴۰	۳۱/۵	۱۶/۱۶
(۲)	۶۰	۵	۲/۵	۶۰	۲۹/۶۷	۲۰/۶	(۱۷)	۶۰	۳	۲/۵	۴۰	۱۴/۱۷	۶/۶
(۳)	۳۰	۵	۵	۶۰	۳۶/۳۳	۲۸/۶	(۱۸)	۹۰	۵	۷/۵	۴۰	۲۷/۵۶	۱۶/۳
(۴)	۶۰	۵	۷/۵	۶۰	۳۱/۳۳	۱۳/۶	(۱۹)	۶۰	۷	۷/۵	۴۰	۳۹/۸۳	۲۸/۰۳
(۵)	۹۰	۵	۲/۵	۴۰	۲۲	۸/۶	(۲۰)	۹۰	۷	۵	۴۰	۲۵	۸/۲
(۶)	۶۰	۳	۵	۲۰	۱۶/۱۷	۳	(۲۱)	۳۰	۵	۲/۵	۴۰	۳۴	۱۱/۳
(۷)	۶۰	۳	۵	۶۰	۲۴/۴۵	۱۲/۸۳	(۲۲)	۶۰	۵	۲/۵	۲۰	۲۱/۵	۷/۸۳
(۸)	۶۰	۳	۷/۵	۴۰	۲۷/۶۷	۱۳/۶	(۲۳)	۶۰	۷	۵	۲۰	۲۸	۱۳/۱۶
(۹)	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۳	۲۰/۸۳	(۲۴)	۳۰	۵	۵	۲۰	۳۶	۲۲/۶۶
(۱۰)	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۱/۵	۱۶/۱۶	(۲۵)	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۳/۵	۱۶/۱۶
(۱۱)	۶۰	۷	۵	۶۰	۴۶	۳۱/۳۳	(۲۶)	۳۰	۵	۷/۵	۴۰	۴۶	۲۵
(۱۲)	۹۰	۵	۵	۲۰	۲۲	۸/۵۵	(۲۷)	۹۰	۵	۵	۶۰	۱۹/۷۸	۳/۸۸
(۱۳)	۶۰	۵	۵	۴۰	۲۹/۸۳	۱۴/۱۶	(۲۸)	۳۰	۷	۵	۴۰	۵۱	۳۵/۹
(۱۴)	۶۰	۵	۷/۵	۲۰	۳۸	۲۴	(۲۹)	۳۰	۳	۵	۴۰	۳۲/۶۷	۱۱/۳
(۱۵)	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۳	۱۸	-	-	-	-	-	-	-

A: غلظت اولیه نیکل، B: pH محلول، C: سطوح کاربردی جاذب، D: زمان تماس جاذب با محلول

جدول ۳- تجزیه واریانس مد های برازش شده بر حذف نیکل در محلول های آبی متاثر از جاذب‌های RB و WB

منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
جاذب RB (مدل Reduced Cubic)					
Model	۲۲۴۱/۶۷	۱۴	۱۶۰/۱۲	۵۲/۴	< ۰/۰۰۰۱ significant
Lack of Fit	۳۳/۷۲	۱۰	۳/۳۷	۱/۴۹	۰/۳۷۳۳ not significant
$\hat{R}$:۰/۹۸; Adj $\hat{R}$:۰/۹۶; Pred R^2 :۰/۸۹; Adeq Precision: ۲۹/۳۴					
جاذب WB (مدل 2FI)					
Model	۱۶۸۳/۱۷	۱۰	۱۶۸/۳۲	۱۰/۹۸	< ۰/۰۰۰۱ significant
Lack of Fit	۲۵۰/۷۶	۱۴	۱۷/۹۱	۲/۸۶	۰/۱۶۰۴ not significant
$\hat{R}$:۰/۹۳; Adj $\hat{R}$:۰/۹۱; Pred R^2 :۰/۸۸; Adeq Precision: ۱۳/۲۱					

پس از تأیید صحت مدل‌های برازش شده، معادلات نهایی حاصل از این دو مدل به شرح زیر ارائه شد (معادلات ۳ و ۴):

معادله ۳:

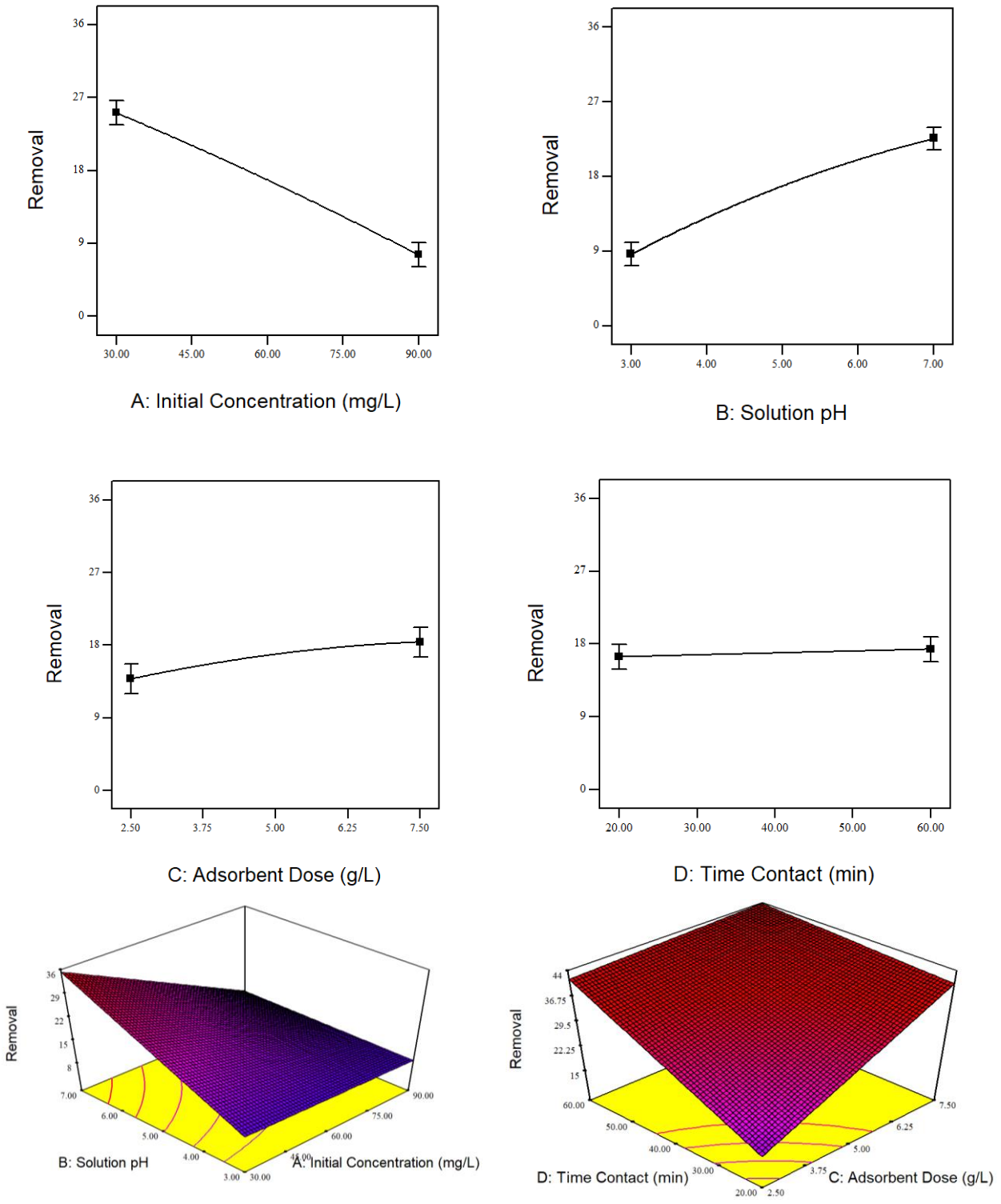
(٪) حذف نیکل توسط بیوچار خام = (-۷۲/۸۷) – (۰/۶۰A) + (۲۶/۳۹B) + (۷/۴۶C) + (۲/۶۳D) + (۰/۲۳AB) -(۰/۰۲۱AC) - (۱/۰۶×۱۰ $^{-۳}$AD) - (۰/۲۵BC) - (۰/۷۶BD) - (۰/۰۷۴CD) - (۲/۱۶B^{۲}) - (۵/۴۵×۱۰ $^{-۳}$D^{۲}) -(۰/۰۲۶AB^{۲}) + (۰/۰۸۲B^{۲}D)

معادله ۴:

(٪) حذف نیکل توسط بیوچار اصلاح شده = (-۵۳/۶۸) + (۰/۵۵A) + (۵/۹۸B) + (۶/۲۸C) + (۰/۷۱D) - (۰/۱۰AB) - (۰/۰۲AC) - (۴/۴۴×۱۰ $^{-۳}$AD) + (۰/۲۴BC) + (۰/۰۵BD) - (۰/۱۱۵CD)

در این معادلات، A غلظت اولیه نیکل، B مقدار pH محلول، C سطوح کاربردی جاذب و D زمان تماس جاذب با محلول است.

شکل ۳، اثر متغیرهای مستقل مختلف به تنهایی (نمودارهای دو بعدی) و اثرات متقابل آن‌ها (نمودارهای سه بعدی) بر میزان حذف نیکل در حضور جاذب بیوچار اصلاح شده را نشان می‌دهد (به دلیل تشابه روند تغییرات برای دو جاذب مورد مطالعه، از ارائه نمودارهای مربوط به جاذب غیر اصلاح شده صرف نظر شد). بر اساس یافته های بدست آمده، با افزایش غلظت اولیه نیکل، مقادیر حذف نیکل، روند کاهش خطی را نشان داد. در طرف مقابل با افزایش pH محلول و همچنین افزایش میزان جاذب در محلول، مقادیر حذف نیکل افزایش بود که این افزایش در فاکتور pH ملموس‌تر بود. همچنین، بررسی نمودارها نشان داد که با افزایش زمان تماس جاذب با محلول، میزان حذف نیکل روند افزایشی (هرچند با شیب ملایم) داشت. نمودار سه بعدی بدست آمده از عملکرد اثرات متقابل متغیرها در حضور جاذب اصلاح شده نیز نشان از اثرات مستقیم سطوح جاذب کاربردی و pH داشت. در آن سو، زمان تماس جاذب با محلول آبی در سطوح پایین از جاذب به خوبی اثرات مستقیم خود را بر حذف نیکل نشان داد، اما در سطوح بالا از این فاکتور، روند افزایشی جذب با شیب کمتری نشان داده شد. کاهش خطی مقادیر حذف نیکل با افزایش غلظت اولیه، با اصل رقابت برای مکان‌های فعال در فرآیند جذب سطحی همخوانی دارد. با افزایش غلظت اولیه نیکل، تعداد یون‌های نیکل در محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه رقابت برای مکان‌های فعال جذب بر روی سطح بیوچار شدت می‌گیرد. در این شرایط، تعداد یون‌های نیکل که می‌توانند به مکان‌های فعال جذب شوند، به طور خطی با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد، و در نتیجه، مقادیر حذف نیکل نیز به طور خطی کاهش می‌یابد. pH محلول نقش کلیدی در تعیین نوع یون‌های نیکل و وضعیت یونیزاسیون گروه‌های عاملی سطحی بیوچار ایفا می‌کند. در pHهای پایین‌تر، پروتون‌ها (H^+) از محلول با گروه‌های عاملی سطحی بیوچار واکنش داده و آن‌ها را پروتون‌دار می‌کنند [۱۶]. گروه‌های عاملی سطحی پروتون‌دار شده دارای بار مثبت می‌شوند و یون‌های نیکل با بار مثبت را دفع می‌کنند و در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و نیکل را کاهش می‌دهند. همچنین، با افزایش pH، غلظت پروتون‌ها در محلول کاهش می‌یابد و تعداد گروه‌های عاملی سطحی پروتون‌دار شده نیز کم می‌شود. در نتیجه، بار سطحی بیوچار افزایش می‌یابد و جاذبه الکترواستاتیکی بین بیوچار و یون‌های نیکل نیز افزایش می‌یابد. این امر منجر به افزایش مقادیر حذف نیکل با افزایش pH می‌شود [۱۷]. افزایش مقادیر حذف نیکل نیز با افزایش میزان جاذب روند افزایشی را در مطالعه حاضر نشان داد. با افزایش میزان جاذب در محلول، تعداد مکان‌های فعال جذب در دسترس برای یون‌های نیکل نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه، تعداد یون‌های نیکل که می‌توانند جذب شوند، افزایش می‌یابد و مقادیر حذف نیکل نیز افزایش می‌یابد. افزایش تدریجی مقادیر حذف نیکل با افزایش زمان تماس نیز در این مطالعه مشهود بود. فرآیند جذب سطحی نیکل بر روی بیوچار به زمان نیاز دارد تا به تعادل برسد. در ابتدای تماس، یون‌های نیکل به سرعت به مکان‌های فعال جذب در دسترس متصل می‌شوند. با گذشت زمان، یون‌های نیکل که در ابتدا به مکان‌های فعال با انرژی بالا متصل شده بودند، به مکان‌های فعال با انرژی پایین‌تر جابجا می‌شوند تا به تعادل ترمودینامیکی برسند. این فرآیند به طور تدریجی منجر به افزایش مقادیر حذف نیکل با افزایش زمان تماس می‌شود.

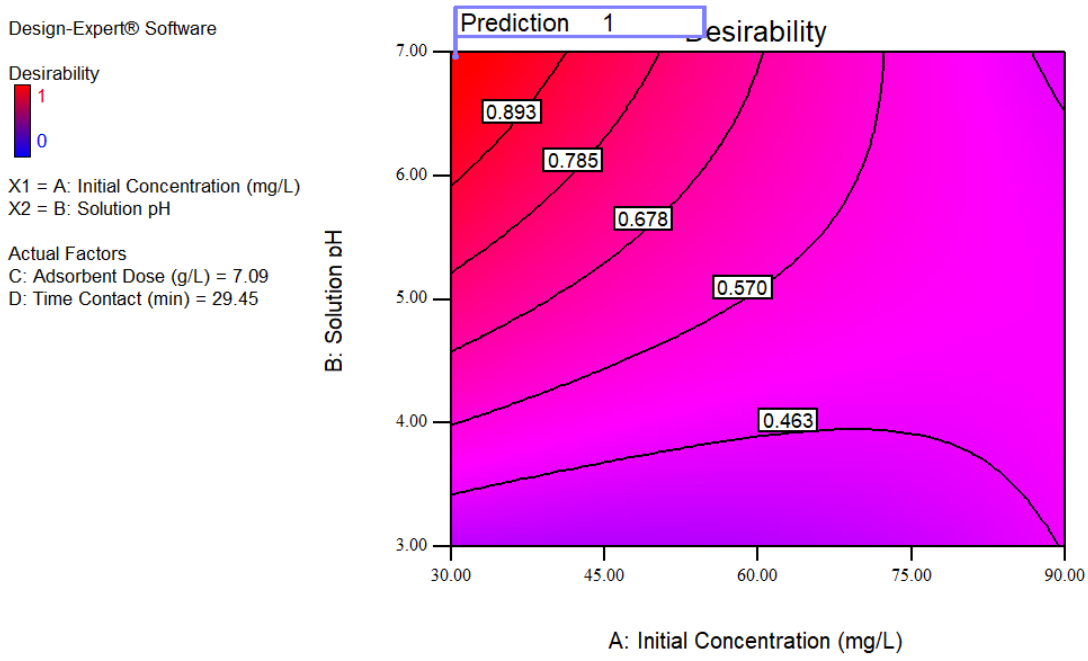


شکل ۳- اثرات متغیرهای مختلف (نمودارهای دو بعدی) بر حذف نیکل در حضور جاذب WB

۳-۳-بهینه‌سازی مدل

هدف مطالعه حاضر، طراحی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای حذف نیکل از محلول آبی با استفاده از دو جاذب RB و WB می‌باشد. در این مطالعه بهینه‌سازی با هدف دستیابی به مقادیر بهینه متغیرهای عملیاتی (غلظت اولیه نیکل، pH، دوز جاذب و زمان تماس) برای حداکثر کردن راندمان حذف نیکل، نیز انجام شد. نتایج نشان داد (شکل ۴) که حداکثر حذف نیکل در حضور جاذب WB

به میزان ۳۶/۸ درصد در شرایط غلظت اولیه نیکل ۳۰/۴۶ میلی گرم در لیتر، pH ۶/۹۶، دوز جاذب ۷/۰۹ گرم در لیتر و زمان تماس ۲۹/۴۵ دقیقه با میزان مطلوبیت ۱ (یعنی حداکثر راندمان قابل دستیابی) حاصل شده است.



شکل ۴- بهنیه سازی حذف نیکل در حضور جاذب WB

۴-نتیجه‌گیری

بیوچارهای مهندسی شده یا اصلاح شده، نمونه‌هایی از بیوچارها هستند که با تغییر ساختار فیزیکی و شیمیایی نمونه خام بیوچار، بهبود خواص جذبی از آلاینده‌های مختلف در محیط آب و خاک را به همراه دارند. این فرضیه قبل از انجام پروژه حاضر وجود داشت که اصلاح شیمیایی بیوچار با عصاره پوست گردو بتواند به نحو قابل قبولی، سبب افزایش حذف نیکل از محلول آبی شود. بدین منظور، بیوچار میوه سرو با استفاده از عصاره پوست گردو اصلاح شده و پس از بررسی برخی خصوصیات آن، اثربخشی آن در شرایط مختلف بر حذف نیکل از محلول آبی بررسی شد. یافته‌های حاصله، برخلاف انتظار اولیه، نشان داد که اصلاح شیمیایی سبب کاهش سطح ویژه و گروه‌های عاملی مؤثر در جذب نیکل در مقایسه با نمونه بیوچار خام شده است. آزمایشات حذف نیکل از محلول آبی، حاکی از آن بود که بیوچار خام کارایی بهتری در حذف نیکل از محلول آبی نسبت به بیوچار اصلاح شده دارد. این امر به طور واضح نشان می‌دهد که اصلاح شیمیایی با روش مذکور، کارایی جذب نیکل توسط بیوچار را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. بررسی دقیق عوامل موثر بر حذف نیکل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیکل، راندمان حذف نیکل کاهش می‌یافت، در حالی که با افزایش pH، دوز جاذب و زمان تماس، راندمان حذف نیکل افزایش می‌یافت. در این پژوهش، مدل سطح پاسخ به عنوان یک ابزار آماری کارآمد، به طور موثری حذف نیکل توسط هر دو جاذب را پیش‌بینی کرد. مطالعه حاضر نشان داد که علی‌رغم فرضیه های موجود در خصوص افزایش حذف عناصر سنگین به تبع اصلاح شیمیایی بیوچار برای حذف فلزات سنگین، این فرضیه ممکن است در شرایط مختلف صدق نکند. پیچیدگی فرآیندهای اصلاح، تنوع عوامل محیطی تاثیرگذار، و مسائل مربوط به حذف فلزات سنگین، چالش‌هایی را در برابر این فرضیه ایجاد می‌کنند. تنوع مکانیسم‌های جذب در سطوح مختلف شدت اصلاح، اثرات متغیر عوامل محیطی، و پایداری بلندمدت فلزات جذب شده، ابهاماتی را در مورد کارایی واقعی این روش ممکن است به وجود آورد. لذا، با توجه به نتایج پژوهش حاضر، انجام تحقیقات بیشتر برای بررسی دقیق رابطه بین اصلاح شیمیایی بیوچار و کارایی حذف فلزات سنگین در شرایط مختلف پیشنهاد می‌شود.

۵-منابع

1. Kumar, S., Prasad, S., Yadav, K. K., Shrivastava, M., Gupta, N., Nagar, S., and Malav, L. C., Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: Role of sustainable remediation approaches-A review. Environmental research, 2019. 179: p. 108792.
2. El-Naggar, A., Ahmed, N., Mosa, A., Niazi, N. K., Yousaf, B., Sharma, A., ... and Chang, S. X., Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar. Journal of hazardous materials, 2021. 419: p. 126421.
3. Yadav, M., Singh, G., and Jadeja, R. N., Physical and chemical methods for heavy metal removal. Pollutants and Water Management: Resources, Strategies and Scarcity, 2021. p. 377-397.
4. Zaimee, M. Z. A., Sarjadi, M. S., and Rahman, M. L., Heavy metals removal from water by efficient adsorbents. Water, 2021. 13(19): p. 2659.
5. Liu, Z., Xu, Z., Xu, L., Buyong, F., Chay, T. C., Li, Z., ... and Wang, X., Modified biochar: synthesis and mechanism for removal of environmental heavy metals. Carbon Research, 2022. 1(1): p. 8.
6. Qiu, B., Tao, X., Wang, H., Li, W., Ding, X., and Chu, H., Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021. 155: p. 105081.
7. Herrera, K., Morales, L. F., Tarazona, N. A., Aguado, R., and Saldarriaga, J. F., Use of biochar from rice husk pyrolysis: Part A: Recovery as an adsorbent in the removal of emerging compounds. ACS omega, 2022. 7(9): p. 7625-7637.
8. Xie, Y., Wang, L., Li, H., Westholm, L. J., Carvalho, L., Thorin, E., and Skreiberg, Ø., A critical review on production, modification and utilization of biochar. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022. 161: p. 105405.
9. Sharma, R. K., Singh, T. P., Mandal, S., Azad, D., and Kumar, S., Chemical treatments for biochar modification: opportunities, limitations and advantages. In Engineered Biochar: Fundamentals, Preparation, Characterization and Applications (pp. 65-84). 2022. Singapore: Springer Nature Singapore.
10. Vithanage, M., Rajapaksha, A. U., Zhang, M., Thiele-Bruhn, S., Lee, S. S., and Ok, Y. S., Acid-activated biochar increased sulfamethazine retention in soils. Environmental Science and Pollution Research, 2015. 22: p. 2175-2186.
11. Saffari, M., Optimization of nickel removal from aqueous solutions by physical-modified biochar. Iranian Journal of Health and Environment, 2023. 16(3) : p. 445-458.
12. Lizotte, D. J., Greiner, R., and Schuurmans, D., An experimental methodology for response surface optimization methods. Journal of Global Optimization, 2012. 53: p. 699-736.
13. Mahdi, Z., El Hanandeh, A., and Yu, Q. J., Preparation, characterization and application of surface modified biochar from date seed for improved lead, copper, and nickel removal from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. 7(5) : p. 103379.

14. Georgieva, V. G., Gonsalvesh, L., and Tavlieva, M. P., Thermodynamics and kinetics of the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biochar adsorbent made from agro-waste walnut shells. Journal of Molecular Liquids, 2020. 312: p. 112788.
15. Saffari, M., and Moazallahi, M. Assessing the efficiency of chemically modified biochars in removing nickel from aqueous solutions. Journal of Advances in Environmental Health Research.2024. Accepted.
16. Zama, E. F., Reid, B. J., Arp, H. P. H., Sun, G. X., Yuan, H. Y., and Zhu, Y. G., Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: a review. Journal of Soils and Sediments, 2018. 18: p. 2433-2450.
17. Shen, Z., Zhang, Y., McMillan, O., Jin, F., and Al-Tabbaa, A., Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. Environmental Science and Pollution Research, 2017. 24: p. 2809-12819.