



Optimization and Modeling of Nickel Removal from Aqueous Solutions Using Chitosan-Coated Cypress Cone Biochar

Reza Jazinizadeh^{*1}, Mahboub Saffari², Seyed Morteza Moosavirad

¹ Assistant Professor, Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

² Associate Professor, Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

Abstract

Contamination of water resources with heavy metals, particularly nickel, underscores the need to develop efficient and environmentally friendly adsorbents. In the present study, biochar derived from cypress cones was surface-modified using chitosan, a biopolymer rich in amino functional groups, in order to enhance its performance for the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions. To investigate the possible mechanisms involved in nickel removal, both raw biochar and chitosan-modified biochar were characterized using BET, FTIR, and FE-SEM analyses. BET results showed that chitosan coating increased the specific surface area of biochar from 13.2 to 5.75 m²/g and reduced the average pore diameter from 10.97 to 6.26 nm. FTIR spectroscopy confirmed the appearance of new peaks at 1620 cm⁻¹ (amide C=O group) and 3430 cm⁻¹ (N–H stretching vibration), verifying the successful incorporation of amino and amide groups onto the adsorbent surface. Nickel removal was optimized using response surface methodology based on a Box–Behnken design with four variables: initial nickel concentration, pH, adsorbent dose, and contact time. The reduced cubic model, with a high coefficient of determination (0.98), exhibited excellent agreement with the experimental data for both adsorbents. Under laboratory conditions, the chitosan-modified biochar achieved a nickel removal efficiency of 55%, whereas the raw biochar showed only 51% removal. This enhancement is attributed to the synergistic contribution of physical adsorption within the improved porous network, surface complexation with amino/amide functional groups, and ion-exchange interactions. The findings of this study indicate that although chitosan modification of cypress-cone biochar leads to a noticeable improvement in nickel adsorption capacity, further investigations are required to optimize the formulation and evaluate its performance in continuous-flow systems and real industrial wastewater.

Keywords: Biochar, Chitosan, Nickel removal, Response Surface Methodology, Box-Behnken.

*Corresponding Author: Reza Jazinizadeh

Email: r.jazinizadeh@kgut.ac.ir

Phone: 03433776611

Doi: 10.48306/juem.2026.581369.1152



بهینه‌سازی و مدل سازی حذف نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از بیوچار میوه سرو پوشش یافته با کیتوسان

رضا جزینی زاده^{۱*}، محبوب صفاری^۲، سید مرتضی موسوی راد^۲

^۱ استادیار گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران.

^۲ دانشیار گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران.

چکیده

آلودگی منابع آبی به فلزات سنگین، به‌ویژه نیکل، ضرورت توسعه جاذب‌های کارآمد و سازگار با محیط‌زیست را برجسته ساخته است. در پژوهش حاضر، بیوچار حاصل از میوه سرو با استفاده از کیتوسان به‌عنوان یک پلیمر زیستی غنی از گروه‌های آمینی، اصلاح سطحی شد تا عملکرد آن در حذف یون‌های نیکل (II) از محلول‌های آبی ارتقا یابد. به منظور بررسی مکانیسم‌های احتمالی حذف نیکل از محلول‌های آبی، جاذب بیوچار خام و بیوچار اصلاح‌شده با استفاده از آنالیزهای BET، FTIR و FE-SEM مشخصه‌یابی شدند. نتایج BET نشان داد که پوشش‌دهی کیتوسان، سطح ویژه بیوچار را از ۲/۱۳ به ۵/۷۵ m^2/g افزایش داده و قطر متوسط منافذ را از ۱۰/۹۷ به ۶/۲۶ nm کاهش داده است. طیف‌سنجی FTIR ظهور پیک‌های جدید در 1620 cm^{-1} (گروه آمیدی C=O) و 3430 cm^{-1} (ارتعاش کششی N-H) را تأیید کرد که مؤید تثبیت موفق گروه‌های آمینی و آمیدی بر سطح جاذب است. فرآیند حذف نیکل با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن (Box-Behnken) با چهار متغیر غلظت اولیه نیکل، pH، دوز جاذب و زمان تماس بهینه‌سازی گردید. مدل درجه سوم کاهش یافته (Reduced Cubic) با ضریب تعیین بالای ۰/۹۸ برای هر دو جاذب، تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی نشان داد. در شرایط آزمایشگاهی، بیوچار اصلاح‌شده با کیتوسان به حذف ۵۵ درصدی نیکل دست یافت، در حالی که بیوچار خام تنها ۵۱ درصد حذف را نشان داد. این بهبود عملکرد، حاصل هم‌افزایی سازوکارهای جذب فیزیکی در شبکه متخلخل توسعه‌یافته، کمپلکس‌سازی سطحی با گروه‌های آمینی/آمیدی، و تبادل یونی است. یافته‌های این مطالعه حاکی از آن است که اصلاح بیوچار میوه سرو با کیتوسان، به‌رغم ارتقای قابل قبول ظرفیت جذب نیکل، نیازمند مطالعات تکمیلی برای بهینه‌سازی فرمولاسیون و سنجش کارایی در سیستم‌های جریان پیوسته و پساب‌های صنعتی واقعی است.

کلمات کلیدی: بیوچار، کیتوسان، حذف نیکل، روش سطح پاسخ، باکس بنکن.

۱- مقدمه

توسعه‌ی شتابان صنعتی در دهه‌های اخیر، به‌رغم دستاوردهای اقتصادی، با تخلیه‌ی حجم فزاینده‌ای از پساب‌های حاوی فلزات سنگین به منابع آبی همراه بوده و تأمین آب سالم را به چالشی جهانی بدل ساخته است. در میان این آلاینده‌ها، نیکل (II) به دلیل پایداری شیمیایی بالا، تحرک زیاد در محیط‌های آبی، ماندگاری طولانی و قابلیت تجمع زیستی، از جمله فلزاتی است که نگرانی‌های ویژه‌ای را برانگیخته است [۱]. مواجهه با غلظت‌های بالای نیکل در آب آشامیدنی (بیش از حد مجاز ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر بر اساس رهنمودهای سازمان جهانی بهداشت) می‌تواند سلامت انسان را به‌طور جدی تهدید کند. این مواجهه با طیفی از اثرات زیان‌بار از جمله درماتیت تماسی (آلرژی پوستی)، فیبروز ریوی و افزایش خطر بروز سرطان‌های ریه و مجاری بینی همراه است [۲]. از این رو، حذف مؤثر یون‌های نیکل از پساب‌های صنعتی پیش از رهاسازی در محیط، نه یک انتخاب، بلکه الزامی انکارناپذیر است.

در میان روش‌های مختلف تصفیه مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، فرآیندهای غشایی و الکتروانفاد [۳]، جذب سطحی به دلیل سادگی کار، انعطاف‌پذیری بالا، تولید لجن اندک و امکان بازیابی جاذب، همواره به‌عنوان یک روش برتر مطرح بوده است [۴]. با این حال، مقرون‌به‌صرفه بودن این روش به هزینه و کارایی ماده‌ی جاذب بستگی دارد. کربن فعال تجاری با وجود ظرفیت جذب مناسب، به دلیل هزینه‌ی بالای تولید (به‌ویژه مواد اولیه و فعال‌سازی) و دشواری احیا، کاربرد گسترده‌ی آن را به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه محدود کرده است [۵]. این مسئله پژوهشگران را به سوی توسعه‌ی جاذب‌های ارزان، در دسترس و تجدیدپذیر بر پایه‌ی پسماندهای کشاورزی و جنگلی سوق داده است.

در همین راستا، بیوچار، که ماده‌ای متخلخل و کربنی است و از گرماکافت زیست‌توده در شرایط کمبود اکسیژن به دست می‌آید، در سال‌های اخیر به‌عنوان گزینه‌ای بالقوه برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مطرح شده است [۶]. سطح ویژه‌ی بالا، تخلخل زیاد، حضور گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (مانند کربوکسیل و هیدروکسیل) و ساختار پایدار کربنی، بیوچار را به بستری مناسب برای جذب یون‌های فلزی تبدیل کرده است [۶]. با این وجود، بیوچار خام (بیوچار اصلاح نشده)، به‌ویژه آنچه از زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی تهیه می‌شود، معمولاً بار سطحی منفی کافی یا چگالی لازم از جایگاه‌های فعال برای جذب اختصاصی کاتیون‌های فلزات واسطه مانند فلزات سنگین را ندارد و ظرفیت جذب آن محدود است [۷]. برای رفع این مشکل، اصلاح سطح با استفاده از پلیمرهای زیستی که سرشار از گروه‌های عاملی جاذب فلز هستند، به‌عنوان روشی کارآمد و سازگار با شیمی سبز مورد توجه قرار گرفته است [۸].

میوه سرو، یک زیست‌توده‌ی لیگنوسلولزی فراوان، ارزان و در دسترس است که در مناطق شهری و جنگلی ایران به‌عنوان پسماند یافت می‌شود. ساختار سخت و چوبی این میوه که سرشار از سلولز، همی سلولز و لیگنین است، آن را به ماده‌ی اولیه‌ای مناسب برای تولید بیوچار با محتوای کربن بالا و سطح ویژه‌ی مطلوب تبدیل می‌کند [۹]. در پژوهش‌های پیشین تیم تحقیقاتی حاضر، کارایی بیوچار و هیدروچار حاصل از میوه سرو در حذف نیکل از محلول‌های آبی و همچنین تثبیت این فلز در خاک‌های آهکی آلوده به‌طور موفقیت‌آمیزی ارزیابی شده است [۱۰-۱۱]. این مطالعات نشان دادند که بیوچار میوه سرو به‌خودی خود توانایی خوبی در جذب نیکل دارد، با این وجود، اصلاح شیمیایی سطح آن به‌منظور افزایش چشمگیرتر ظرفیت جذب، همچنان امری ضروری به نظر می‌رسد. در این زمینه، کیتوسان که یک پلیمر پلی‌ساکارید آمینی و مشتق از کیتین (دومین پلیمر زیستی فراوان در طبیعت) است، به‌عنوان یک جاذب زیستی بسیار مؤثر در حذف فلزات سنگین شناخته می‌شود [۱۲]. فراوانی گروه‌های آمین (NH_2) و هیدروکسیل (OH) در ساختار کیتوسان، امکان تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون‌های فلزی مانند Ni^{2+} را از طریق پیوندهای کئوردیناسیونی و جذب الکترواستاتیک فراهم می‌کند [۱۳]. با وجود این قابلیت بالا، استفاده‌ی مستقیم از کیتوسان با مشکلاتی مانند حل شدن در محیط‌های اسیدی، سطح ویژه‌ی بسیار کم و مقاومت مکانیکی ضعیف همراه است. تثبیت کیتوسان بر سطح یک بستر متخلخل و نامحلول مانند بیوچار، افزون بر ایجاد پایداری ساختاری و سهولت جداسازی، از تجمع زنجیره‌های پلیمری جلوگیری کرده و دسترسی به جایگاه‌های فعال جذب را افزایش می‌دهد [۱۴].

تاکنون پژوهش‌های مختلفی به ساخت کامپوزیت‌های بیوچار/کیتوسان برای جذب آلاینده‌های مختلف پرداخته‌اند و نتایج به‌خوبی نشان‌دهنده‌ی اثر هم‌افزایی این دو جزء است [۱۴-۱۸]. با این وجود، هیچ مطالعه‌ای درباره‌ی اصلاح بیوچار میوه سرو با کیتوسان برای حذف نیکل از محلول‌های آبی گزارش نشده است. همچنین، در مطالعات قبلی، بهینه‌سازی فرآیند جذب بیشتر با روش‌های مرسوم یک‌عاملی انجام شده که امکان بررسی هم‌زمان و اثرات متقابل چند متغیر را فراهم نمی‌کند. استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بر پایه‌ی طرح باکس بنکن (Box-Behnken) این مزیت را دارد که با تعداد آزمایش کمتر نسبت به سایر طرح‌های

چندعاملی، می‌توان تأثیر هم‌زمان متغیرهای عملیاتی و برهم‌کنش‌های میان آن‌ها را با دقت بالا ارزیابی کرده و شرایط بهینه‌ی حذف را تعیین نمود. چنین رویکرد نظام‌مندی هنوز برای سامانه‌ی جذبی بیوچار میوه‌ی سرو/کیتوسان به کار گرفته نشده است. بر این اساس، مطالعه حاضر با هدف پر کردن این خلأ پژوهشی و در ادامه مطالعات گذشته پیرامون کاربرد بیوچار میوه سرو در حذف نیکل از محلول‌های آبی طراحی گردید. در این راستا، یک جاذب کامپوزیتی جدید از طریق پوشش‌دهی بیوچار میوه سرو با کیتوسان (CB) به روشی ساده و سازگار با محیط‌زیست سنتز شد و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن با استفاده از FE-SEM، FTIR و BET مشخصه‌یابی گردید. سپس، فرآیند حذف نیکل (II) از محلول‌های آبی با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن مدل‌سازی شد و تأثیر هم‌زمان چهار متغیر عملیاتی شامل غلظت اولیه نیکل، pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های این پژوهش در پی آن است که رویکردی هدفمند از ترکیب یک پسماند گیاهی بومی با یک پلیمر زیستی را دنبال کند تا بتواند به توسعه جاذب‌های مؤثر برای تصفیه سبز پساب‌های صنعتی کمک شایانی نماید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌ها

کیتوسان (درجه خلوص آزمایشگاهی، وزن مولکولی متوسط) از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد. اسید استیک گلاسیال، سدیم هیدروکسید، اسید کلریدریک و نیترات نیکل شش‌آبه ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با خلوص بالا از منابع معتبر تجاری (مرک، آلمان) خریداری گردیدند. محلول مادر نیکل با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از حل کردن مقدار معینی از نیترات نیکل در آب مقطر دوبار تقطیر تهیه و سپس محلول‌های کاری با غلظت‌های مورد نظر از رقیق‌سازی آن ساخته شدند. سایر مواد شیمیایی مصرفی نیز دارای درجه خلوص تحلیلی بودند و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی به کار رفتند.

۲-۲- تهیه بیوچار خام میوه سرو

میوه‌های درخت سرو از سطح شهر کرمان جمع‌آوری و پس از انتقال به آزمایشگاه، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند تا گرد و غبار و آلودگی‌های سطحی پاک شوند. سپس، نمونه‌ها در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک شدند. زیست‌توده خشک‌شده در یک راکتور طراحی‌شده ویژه ساخت بیوچار (به ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر، قطر ۲۰ سانتی‌متر، مجهز به ورودی گاز بی‌اثر، سوپاپ اطمینان، المنت سرامیکی و سیستم کنترل دیجیتال دما) قرار گرفت. فرآیند گرماکافت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت و در شرایط بی‌هوازی با تزریق مداوم گاز نیتروژن (دبی ۱۰۰ میلی لیتر در دقیقه) انجام پذیرفت. پس از اتمام فرآیند، راکتور تحت جریان نیتروژن تا دمای اتاق خنک شد. بیوچار تولیدشده به آرامی از راکتور خارج و پس از آسیاب ملایم، از الک مش ۶۰ عبور داده شد تا توزیع اندازه ذرات یکنواختی حاصل شود. نمونه نهایی با عنوان بیوچار خام (RB) در ظروف دربسته و در محیط خشک نگهداری شد.

۲-۳- سنتز بیوچار اصلاح‌شده با کیتوسان

به منظور تهیه کامپوزیت بیوچار/کیتوسان، ابتدا ۳ گرم کیتوسان در ۱۸۰ میلی لیتر محلول اسید استیک ۲٪ (v/v) تحت هم‌زدن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه حل شد تا محلولی یکنواخت و شفاف حاصل آید. سپس، ۳ گرم از بیوچار خام به این محلول افزوده گردید و سوسپانسیون حاصل برای ۳۰ دقیقه در دمای اتاق روی هم‌زن مغناطیسی باقی ماند تا تماس کافی میان ذرات بیوچار و زنجیره‌های کیتوسان برقرار شود. در مرحله بعد، سوسپانسیون حاصل به‌طور قطره‌قطره با استفاده از یک قیف جداکننده به ۹۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۱/۲٪ (w/v) اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت به آرامی هم‌زده شد. پس از آن، مخلوط برای ۱۲ ساعت در دمای اتاق بدون هم‌زدن رها گردید تا فرآیند ژله‌ای شدن و تثبیت کیتوسان بر سطح بیوچار به طور کامل انجام پذیرد. در انتها، بخش جامد با استفاده از کاغذ صافی واتمن (شماره ۴۲) جدا شد و برای حذف سدیم هیدروکسید اضافی و ترکیبات جانبی، بارها با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده شد تا pH به حدود خنثی برسد. محصول جامد نهایی در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. وزن نهایی کامپوزیت حدود ۴ گرم ثبت شد که بیان‌گر کارایی بالای تثبیت کیتوسان بر بستر بیوچار بود. نمونه سنتز شده با عنوان بیوچار اصلاح‌شده با کیتوسان برای مطالعات بعدی به کار رفت.

۴-۲- مشخصه یابی جاذب ها

به منظور شناسایی ویژگی های فیزیکی-شیمیایی بیوچار خام و بیوچار اصلاح شده، از تکنیک های مختلف دستگاهی استفاده شد. ریخت شناسی سطح و ریز ساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN MIRA3 با ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ کیلوولت بررسی گردید. پیش از تصویربرداری، نمونه ها با لایه ای نازک از طلا پوشش داده شدند تا رسانایی الکتریکی سطح افزایش یابد. گروه های عاملی موجود بر سطح جاذب ها با استفاده از طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدول Bruker Tensor II در گستره ی عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} با استفاده از قرص های KBr ثبت شد. مساحت سطح ویژه و مشخصات تخلخل (حجم حفرات و میانگین قطر منافذ) از طریق جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین با دستگاه BET (BELSORP Mini II) اندازه گیری شد و پیش از آنالیز، نمونه ها برای گاززدایی در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس تحت خلأ قرار گرفتند.

۵-۲- آزمایش های جذب ناپیوسته و طراحی آزمایش

اثربخشی جاذب های تهیه شده در حذف یون نیکل از محلول های آبی در یک سامانه ناپیوسته (Batch) ارزیابی گردید. برای این منظور، متغیرهای مستقل شامل غلظت اولیه نیکل، pH محلول، مقدار جاذب و زمان تماس با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بر مبنای طرح باکس بنکن (Box-Behnken design) به صورت نظام مند طراحی و بهینه سازی شدند. سطوح انتخابی هر یک از عوامل در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- فاکتورهای مورد بررسی و سطوح به کار رفته در طراحی آزمایش به روش باکس بنکن			
سطح بالا (+1)	سطح مرکزی (۰)	سطح پایین (-1)	فاکتورهای مورد بررسی
۹۰	۶۰	۳۰	A: غلظت اولیه نیکل (ppm)
۷	۵	۳	B: اولیه محلول pH
۷/۵	۵	۲/۵	C: میزان جاذب (g/L)
۶۰	۴۰	۲۰	D: زمان تماس (دقیقه)

هر آزمایش بدین صورت انجام شد که ۲۵ میلی لیتر از محلول نیکل با غلظت معین (بر اساس ماتریس طراحی) در لوله های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته شد. pH محلول ها با افزودن قطره قطره محلول های ۰/۱ مولار NaOH یا HCl تنظیم گردید. سپس، مقدار مشخصی از جاذب مد نظر به هر لوله اضافه شد. لوله ها در یک شیکر اوربیتال با دمای کنترل شده 25 ± 2 درجه سلسیوس) با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت زمان تعیین شده تکان داده شدند. پس از اتمام زمان تماس، نمونه ها با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند تا فاز جامد کاملاً جدا گردد. مایع رویی با دقت با استفاده از سرنگ و فیلتر غشایی ۰/۴۵ میکرومتری صاف شد و غلظت باقی مانده نیکل در محلول شفاف با دستگاه طیف سنج جذب اتمی (شعله ای Varian SpectraAA-10) اندازه گیری گردید. کلیه آزمایش ها در دو تکرار انجام و مقادیر میانگین گزارش شد. درصد حذف نیکل (R%) با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد:

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{معادله ۱}$$

که در این معادله، C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی نیکل (mg/L) هستند. به منظور درک جامع اثرات اصلی و متقابل عوامل مؤثر و تعیین شرایط بهینه حذف نیکل، از روش سطح پاسخ (RSM) با طرح باکس بنکن بهره گرفته شد. طرح باکس بنکن برای چهار عامل، تعداد ۲۹ آزمایش شامل ۲۴ نقطه فاکتوریل و ۵ نقطه مرکزی ارائه می دهد که امکان مدل سازی پاسخ را با کمترین تعداد اجرا فراهم می آورد. طراحی ماتریس آزمایش ها و تحلیل های آماری با استفاده از نرم افزار Design-Expert نسخه ۷ انجام شد. از نقاط مرکزی (۵ تکرار در سطح صفر همه عوامل) برای برآورد خطای آزمایشگاهی و ارزیابی تکرارپذیری نتایج استفاده گردید. پس از انجام آزمایش ها و ثبت درصدهای حذف، یک مدل چندجمله ای درجه دوم برای

پیش‌بینی پاسخ (R^2) بر حسب عوامل کدبندی‌شده برازش داده شد. اعتبار مدل با تحلیل واریانس (ANOVA) و آماره‌های ضریب تعیین (R^2)، ضریب تعیین تعدیل یافته و نمودارهای تشخیصی (نمودار پراکنش باقی‌مانده‌ها و نمودار احتمال نرمال) مورد تأیید قرار گرفت. در نهایت، سطوح بهینه متغیرها برای دستیابی به حداکثر درصد حذف از طریق تابع مطلوبیت استخراج شد.

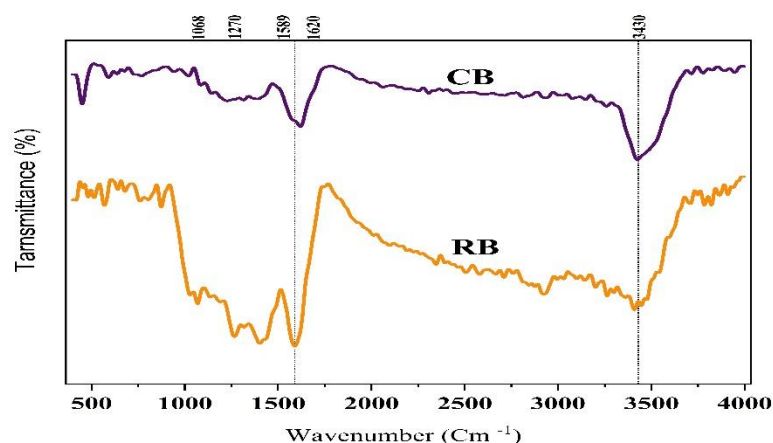
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های جاذب‌های مورد مطالعه

ویژگی‌های ساختاری جاذب‌ها شامل مساحت سطح ویژه، حجم و قطر حفرات با استفاده از آنالیز BET ارزیابی شد و نتایج آن در جدول ۲ ارائه گردیده است. بیوچار خام (RB) سطح ویژه‌ای معادل $2/13 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم منافذ $0/006 \text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین قطر حفرات $10/97 \text{ nm}$ را نشان داد که بازتابی از ساختار نسبتاً متخلخل ایجادشده طی تجزیه حرارتی اجزای لیگنوسلولزی میوه سرو است. فرآیند پیرولیز در دمای 500°C موجب تخریب سلولز و همی‌سلولز و تشکیل کانال‌ها و حفرات عروقی در ماتریکس کربنی می‌شود که افزایش سطح ویژه را در پی دارد. پس از اصلاح با کیتوسان (CB)، تغییرات نسبتاً چشمگیری در ویژگی‌های متخلخل جاذب مشاهده شد. سطح ویژه به $5/75 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافت که بیش از دو برابر سطح ویژه بیوچار خام است. این رفتار، بر خلاف انتظار عمومی که پوشش پلیمری کیتوسان موجب انسداد منافذ و کاهش سطح ویژه می‌شود، در این مطالعه رخ داد. افزایش سطح ویژه در نمونه CB را می‌توان به ساختار اولیه بیوچار خام نسبت داد؛ بیوچار میوه سرو به دلیل بافت چوبی خود دارای سطح ویژه نسبتاً پایینی است. در چنین شرایطی، کیتوسان نه به‌عنوان یک لایه مسدودکننده، بلکه به‌صورت پوششی متخلخل عمل کرده و سطح در دسترس را افزایش داده است. نتایج مشابهی توسط Shabani و همکاران و Ma و همکاران نیز گزارش شده است که در آن‌ها پوشش کیتوسان سطح ویژه بیوچار پایه را به‌طور معنی‌داری افزایش داد [۱۹-۲۰]. افزون بر این، میانگین قطر حفرات در CB به $6/26 \text{ nm}$ کاهش یافت که نشان‌دهنده تشکیل ساختار ظریف‌تر و توزیع یکنواخت‌تر حفرات در اثر تثبیت کیتوسان است. افزایش حجم منافذ به $0/009 \text{ cm}^3/\text{g}$ نیز مؤید توسعه شبکه متخلخل در این کامپوزیت می‌باشد.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی جاذب‌ها بر اساس آنالیز BET		
ویژگی ساختاری	بیوچار خام	بیوچار اصلاح شده
BET (m^2/g)	۲/۱۳	۵/۷۵
حجم منافذ (cm^3/g)	۰/۰۰۶	۰/۰۰۹
قطر متوسط حفرات (nm)	۱۰/۹۷	۶/۲۶

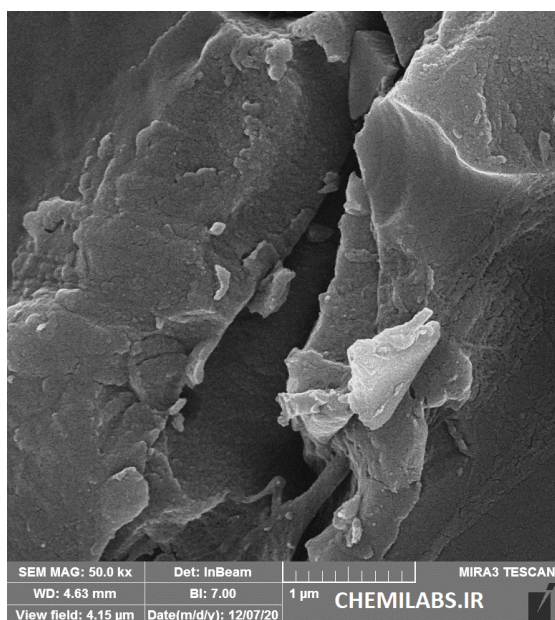
به منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطحی و بررسی تغییرات شیمیایی ناشی از اصلاح، طیف‌سنجی FTIR برای بیوچار خام و اصلاح‌شده انجام شد (شکل ۱).



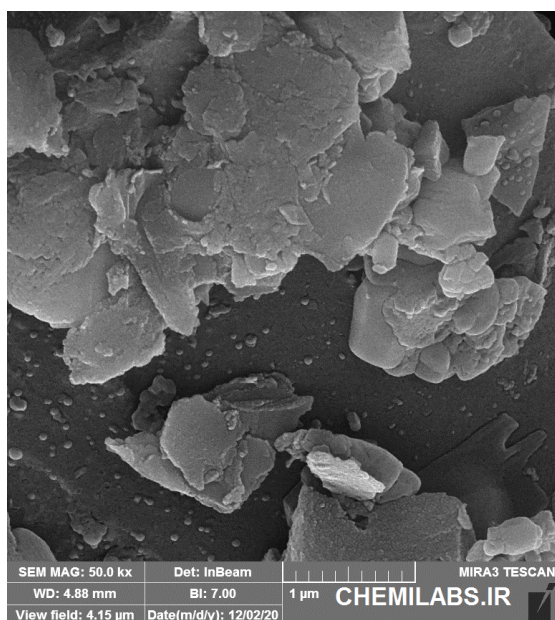
شکل ۱- طیف سنجی FTIR نمونه های RB و CB

در بررسی طیف FTIR بیوچار خام (RB)، پیک غالب در 1589 cm^{-1} به ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{C}$ در حلقه‌های آروماتیک و گروه‌های کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) نسبت داده می‌شود که بیانگر حضور ساختارهای گرافیتی و گروه‌های اکسیژن‌دار حاصل از تخریب حرارتی لیگنین است. پیک‌های 1270 cm^{-1} و 1068 cm^{-1} نیز به ترتیب به پیوندهای اتر آروماتیک و ارتعاش کششی $\text{C}-\text{O}$ مربوط هستند. پس از بارگذاری کیتوسان بر سطح بیوچار، شدت اغلب پیک‌های مذکور کاهش یافت که می‌تواند ناشی از پوشش سطحی و برهم‌کنش میان گروه‌های عاملی بیوچار و زنجیره‌های کیتوسان باشد. هم‌زمان، دو پیک جدید در 1620 cm^{-1} و 3430 cm^{-1} ظاهر شدند. پیک 1620 cm^{-1} به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{O}$ در گروه‌های آمیدی و پیک 3430 cm^{-1} به ارتعاشات کششی $\text{N}-\text{H}$ در آمین‌های نوع اول و دوم نسبت داده می‌شود. ظهور این دو پیک نشانگر استقرار موفق کیتوسان بر سطح بیوچار و معرفی گروه‌های عاملی آمینی و آمیدی در ساختار کامپوزیت است. وجود این گروه‌های حاوی نیتروژن می‌تواند نقش مؤثری در بهبود جذب کاتیون‌های فلزی از طریق تشکیل کمپلکس‌های سطحی ایفا کند. نتایج مشابه توسط Dewage و همکاران و Burk و همکاران در مطالعات بیوچارهای اصلاح‌شده با کیتوسان گزارش شده است [۲۱، ۲۲]. با وجود این، به دلیل ماهیت پوشش‌دهی سطحی کیتوسان و غالب بودن ساختار کربنی بیوچار در طیف، تغییرات کلی در شدت پیک‌ها نسبتاً محدود باقی مانده است.

به منظور بررسی تأثیر اصلاح سطح بر ریخت‌شناسی و ریزساختار جاذب‌ها، تصاویر FE-SEM از بیوچار خام و بیوچار اصلاح‌شده تهیه و در شکل ۲ ارائه گردید. بر اساس نتایج، بیوچار خام (RB) ساختاری ناهمگون با سطوحی زبر نشان می‌دهد که حاصل تجزیه حرارتی بافت لیگنوسلولزی میوه سرو است. در مقابل، بیوچار اصلاح‌شده با کیتوسان (CB) ریخت‌شناسی کاملاً متفاوتی را به نمایش می‌گذارد. در این نمونه، سطحی به مراتب یکنواخت‌تر، صاف‌تر و پوشش مسطح همراه با نواحی موجی مشاهده می‌شود که این نواحی می‌توانند به عنوان جایگاه‌های فعال جذب سطحی عمل کنند. ظهور چنین ساختار لایه‌ای و یکپارچه‌ای نشان‌دهنده پوشش موفق سطح بیوچار با کیتوسان و حفظ ساختار سالم پلیمر طی فرآیند سنتز است. این مشاهدات با یافته‌های Xiao و همکاران و Zhu و همکاران هم‌خوانی دارد که نشان داده‌اند ترکیب بیوچار و کیتوسان منجر به ایجاد ساختارهای نوین با قابلیت جذب بهبودیافته می‌گردد. افزایش سطح ویژه مشاهده‌شده در آنالیز BET با این تغییرات ریخت‌شناسی در تطابق کامل است [۱۵ و ۲۳].



CB

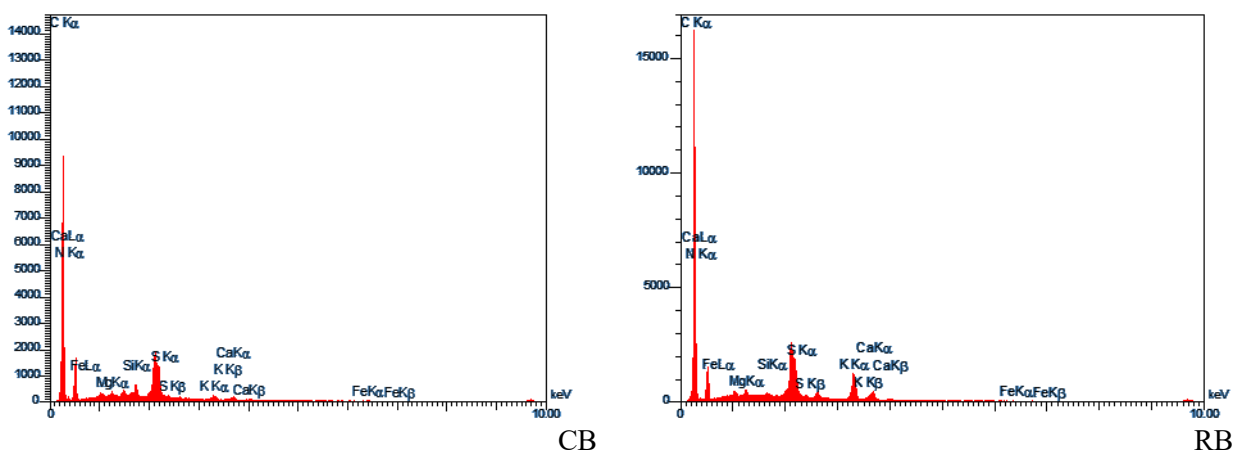


RB

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از جاذب‌های مورد مطالعه RB و CB

برای شناسایی ترکیب عنصری جاذب‌ها و ردیابی نشانه‌های پوشش‌دهی کیتوسان، آنالیز EDS روی هر دو نمونه RB و CB انجام شد (شکل ۳). در بیوچار خام (RB)، کربن با $74/54\%$ وزنی عنصر غالب بود و عناصر دیگری چون پتاسیم ($6/14\%$)، کلسیم ($2/17\%$)، منیزیم، سیلیسیم، گوگرد و همچنین نیتروژن ($4/06\%$) شناسایی شدند. حضور نیتروژن در بیوچار خام، که احتمالاً از ترکیبات

پروتئینی یا آلکالوئیدی موجود در میوه سرو به ارث رسیده، قابل انتظار است و نشان می‌دهد که صرف ظهور پیک نیتروژن در نمونه CB نمی‌تواند به عنوان گواه مستقل حضور کیتوسان تلقی شود. پس از اصلاح، درصد وزنی نیتروژن در CB به ۴/۸۹٪ افزایش یافت که می‌تواند بازتابی از مشارکت گروه‌های آمینی کیتوسان باشد. با این حال، به دلیل ماهیت نیمه کمی آنالیز EDS برای عناصر سبک، این افزایش به تنهایی برای اثبات پوشش کافی نیست و باید در پرتو ظهور پیک‌های جدید آمید و آمین در طیف FTIR تفسیر گردد که شواهد شیمیایی مستحکم‌تری برای تثبیت کیتوسان ارائه می‌دهند. همچنین، کاهش چشمگیر درصد پتاسیم (از ۶/۱۴٪ به ۱/۵۲٪) و کلسیم (از ۲/۱۷٪ به ۱/۲۷٪) در CB احتمالاً ناشی از خروج این کاتیون‌ها طی فرآیند اصلاح در محیط اسیدی و بازی است، هرچند مقادیر باقی‌مانده ممکن است در جذب نیکل از مسیر تبادل یونی ایفای نقش کنند.



شکل ۳- آنالیز EDS جاذب‌های مورد مطالعه RB و CB

۳-۲- بهینه‌سازی حذف نیکل از محلول آبی با روش سطح پاسخ

پس از اجرای ۲۹ آزمایش تصادفی شده در چارچوب طرح باکس بنکن، درصد حذف نیکل در حضور دو جاذب بیوچار خام (RB) و اصلاح‌شده با کیتوسان (CB) اندازه‌گیری و در جدول ۳ ثبت گردید. پیش از ورود به مدل‌سازی، یک مقایسه ساده میان عملکرد دو جاذب گویای آن است که اصلاح با کیتوسان به‌طور میانگین بازده حذف را بهبود بخشیده است. برای RB، میانگین حذف ۳۰٪، با کمینه ۱۴،۱۷٪ (اجرای ۱۷) و بیشینه ۵۱٪ (اجرای ۲۸) به‌دست آمد، در حالی که CB میانگین ۳۳/۸٪، کمینه ۱۶/۳۳٪ (اجرای ۶) و بیشینه ۵۵٪ (همان اجرای ۲۸) را نشان داد. بنابراین حتی در بدترین شرایط نیز CB عملکردی ضعیف‌تر از RB نداشت و بیشترین جهش در شرایط مطلوب (غلظت پایین، pH مناسب، دوز کافی و زمان تماس کافی) رخ داده است.

نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) حاصل از برازش مدل درجه سوم کاهش یافته بر داده‌های حذف نیکل نشان داد که این مدل برای هر دو جاذب RB و CB از نظر آماری بسیار معنی‌دار است (جدول ۴). مقدار آماره F برای بیوچار خام (RB) برابر با ۵۲/۴ و برای بیوچار اصلاح‌شده (CB) برابر با ۹۴ به‌دست آمد که در هر دو مورد P-value کمتر از ۰/۰۰۱ بود. ضریب تعیین (R^2) برای RB و CB به ترتیب ۰/۹۸ و ۰/۹۹ محاسبه شد که بیان‌گر توانایی مدل در توضیح ۹۸ و ۹۹ درصد از تغییرات پاسخ است. ضریب تعیین تعدیل‌شده ($Adj R^2$) نیز برای RB معادل ۰/۹۶ و برای CB معادل ۰/۹۸ بود که نشان می‌دهد حتی پس از تعدیل تعداد جملات، قدرت پیش‌بینی مدل همچنان بالاست. همچنین، عدم معنی‌داری آزمون Lack of Fit (P-value برابر با ۰/۳۷۳۳ برای RB و ۰/۷۵۶۰ برای CB) تأیید کرد که مدل با داده‌های آزمایشگاهی تطابق مناسبی دارد. مقادیر دقت کافی (Adequate Precision) بسیار بیشتر از حد مطلوب ۴، نیز نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز قوی و اعتبار مدل برای پیمایش فضای طراحی است.

پس از تأیید اعتبار مدل، معادلات رگرسیونی نهایی بر حسب متغیرهای کدبندی‌شده برای هر دو جاذب استخراج گردید (معادلات ۲ و ۳). در این معادلات، A، B، C و D به ترتیب نمایانگر غلظت اولیه نیکل، pH محلول، دوز جاذب و زمان تماس هستند. ضرایب

مثبت بیان گر اثر افزایشی و ضرایب منفی نشان دهنده اثر کاهشی بر درصد حذف نیکل می باشند. تطابق بالای مقادیر پیش بینی شده توسط مدل با داده های تجربی، مؤید توانایی معادلات در توصیف رفتار جذبی سیستم است.

جدول ۳- حذف نیکل در حضور جاذب های مورد مطالعه RB و CB متاثر از فاکتورهای مختلف در ساختار روش سطح پاسخ باکس-بنکن													
Run	متغیرهای مورد بررسی				حذف نیکل (%)		Run	متغیرهای مورد بررسی				حذف نیکل (%)	
	A	B	C	D	RB	CB		A	B	C	D	RB	CB
۱	۹۰	۳	۵	۴۰	۱۵/۲۲	۱۷/۱	۱۶	۶۰	۷۰	۲/۵	۴۰	۳۱/۵	۳۶/۱۶
۲	۶۰	۵	۲/۵	۶۰	۲۹/۶۷	۳۱/۳۳	۱۷	۶۰	۳	۲/۵	۴۰	۱۴/۱۷	۱۶/۳۳
۳	۳۰	۵	۵	۶۰	۳۶/۳۳	۴۱/۶۶	۱۸	۹۰	۵	۷/۵	۴۰	۲۷/۵۶	۳۱/۳۳
۴	۶۰	۵	۷/۵	۶۰	۳۱/۳۳	۳۵/۶۶	۱۹	۶۰	۷	۷/۵	۴۰	۳۹/۸۳	۴۳/۵
۵	۹۰	۵	۲/۵	۴۰	۲۲	۲۲	۲۰	۹۰	۷	۵	۴۰	۲۵	۲۸/۶۶
۶	۶۰	۳	۵	۲۰	۱۶/۱۷	۱۸/۱۶	۲۱	۳۰	۵	۲/۵	۴۰	۳۴	۳۷/۳
۷	۶۰	۳	۵	۶۰	۲۴/۴۵	۲۸	۲۲	۶۰	۵	۲/۵	۲۰	۲۱/۵	۲۲/۸۳
۸	۶۰	۳	۷/۵	۴۰	۲۷/۶۷	۳۲/۸۳	۲۳	۶۰	۷	۵	۲۰	۲۸	۳۲/۸۳
۹	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۳	۳۷/۵	۲۴	۳۰	۵	۵	۲۰	۳۶	۴۲/۶۶
۱۰	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۱/۵	۳۵/۶۶	۲۵	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۳/۵	۳۴/۵
۱۱	۶۰	۷	۵	۶۰	۴۶	۴۸/۸۳	۲۶	۳۰	۵	۷/۵	۴۰	۴۶	۴۹/۶۶
۱۲	۹۰	۵	۵	۲۰	۲۲	۲۷/۴۴	۲۷	۹۰	۵	۵	۶۰	۱۹/۷۸	۲۳/۸۸
۱۳	۶۰	۵	۵	۴۰	۲۹/۸۳	۳۴/۸۳	۲۸	۳۰	۷	۵	۴۰	۵۱	۵۵
۱۴	۶۰	۵	۷/۵	۲۰	۳۸	۳۹/۳۳	۲۹	۳۰	۳	۵	۴۰	۳۲/۶۷	۳۰
۱۵	۶۰	۵	۵	۴۰	۳۳	۳۷/۸۳	-	-	-	-	-	-	-

معادله (۲)

$$(RB) = (-0.21AC) - (0.23AB) + (2/63D) + (7/46C) + (26/39B) + (0/60A) - (72/87) = \text{درصد حذف نیکل توسط بیوچار خام (RB)}$$

$$- (1/06 \times 10^{-3}AD) - (0/25BC) - (0/76BD) - (0/074CD) - (2/16B^2) - (5/45 \times 10^{-3}D^2) - (0/026AB^2) + (0/082B^2D)$$

معادله (۳)

$$(CB) = (1/36AB) - (1/21D) + (5/53C) + (7/88B) + (8/33A) - (36/07) = \text{درصد حذف نیکل توسط بیوچار اصلاح شده (CB)}$$

$$- (0/21AC) - (0/64AD) - (2/29BC) + (1/54BD) - (3/04CD) + (0/45A^2) - (1/96B^2) - (1/60C^2) - (2/31D^2) - (2/35A^2D) - (3/48AB^2) + (5/25B^2D)$$

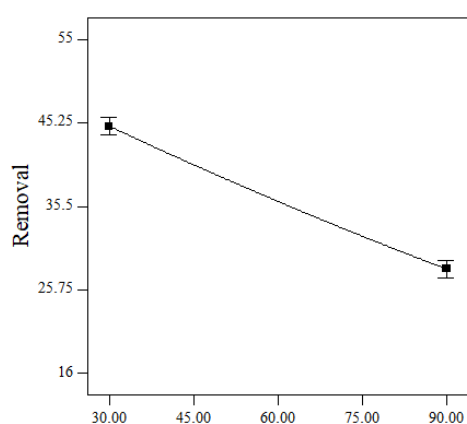
شکل ۴، اثرات مستقل متغیرهای عملیاتی را بر میزان حذف نیکل توسط جاذب CB نشان می دهد. با توجه به اینکه روند کلی تغییرات برای جاذب RB نیز مشابه بود، از ارائه نمودارهای متناظر آن خودداری گردید. بر اساس نتایج، pH اولیه محلول (B) مؤثرترین عامل در فرآیند جذب شناخته شد. الگوی پاسخ نسبت به این عامل، روندی افزایشی با تمایل به شکل نمایی را نشان داد، به گونه ای که با افزایش pH از ۳ به ۷، درصد حذف نیکل به طور پیوسته افزایش یافت و بیشترین مقدار در pH معادل ۷ ثبت گردید. این رفتار را می توان به کاهش تراکم یون های هیدروژن در رقابت بر سر جایگاه های فعال و نیز واپروتونه شدن تدریجی گروه های عاملی سطحی جاذب نسبت داد. در pH های اسیدی، گروه های آمینی کیتوسان پروتونه شده و از تشکیل کمپلکس با کاتیون های نیکل باز می مانند، حال آنکه با حرکت به سوی شرایط خنثی، این گروه ها قابلیت بیشتری برای جذب شیمیایی پیدا می کنند. ضریب مثبت و بزرگ B در معادله CB (۷/۸۸) نیز اهمیت این عامل را تأیید می کند.

جدول ۴ - تجزیه و تحلیل واریانس پاسخ درصد حذف نیکل در حضور جاذب‌های بیوچار خام RB و بیوچار اصلاح شده CB					
منابع تغییرات	جاذب RB (مدل Reduced Cubic)				
	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
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
R^2 : ۰/۹۸; Adj R^2 : ۰/۹۶; Pred R^2 : ۰/۸۹; Adeq Precision: ۲۹/۳۴					
منابع تغییرات	جاذب CB (مدل Reduced Cubic)				
	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
Model	۱۵۹/۱۴	۱۶	۲۵۴۶/۲۱	۹۴	< ۰/۰۰۰۱ significant
Lack of Fit	۱/۳۸	۸	۱۱/۰۱	۰/۵۹	۰/۷۵۶۰ not significant
R^2 : ۰/۹۹; Adj R^2 : ۰/۹۸; Pred R^2 : ۰/۹۴; Adeq Precision: ۳۹/۵۱					

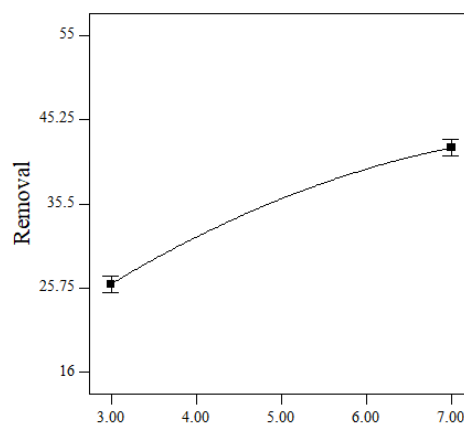
دومین عامل تأثیرگذار، غلظت اولیه نیکل (A) بود که رابطه‌ای معکوس و خطی با درصد حذف از خود نشان داد. با افزایش غلظت از ۳۰ به ۹۰ میلی گرم در لیتر، درصد حذف با شیبی نسبتاً ملایم کاهش یافت. این روند خطی که در ضریب منفی A (-۸/۳۳) برای CB بازتاب یافته، نشان دهنده آن است که در یک دوز ثابت از جاذب، افزایش تدریجی تعداد یون‌های نیکل به اشباع متناسب جایگاه‌های فعال می‌انجامد، بدون آنکه پدیده‌های پیچیده‌تری نظیر رسوب یا تغییر ناگهانی در ساختار جاذب دخالت داشته باشند.

دوز جاذب (C) نیز روندی افزایشی مشابه با pH، اما با شیبی ملایم‌تر و اندکی تمایل به شکل نمایی را به نمایش گذاشت. افزایش دوز از ۲/۵ به ۵ گرم در لیتر بهبود قابل توجهی در درصد حذف ایجاد کرد و این روند با شدت کمتری تا ۷/۵ گرم در لیتر ادامه یافت. غیاب یک نقطه بهینه مشخص و تداوم نسبی روند صعودی حاکی از آن است که در محدوده مطالعه‌شده، هنوز ظرفیت جذب اشباع نشده و افزودن جاذب بیشتر، هرچند با کارایی نزولی، همچنان به افزایش حذف می‌انجامد.

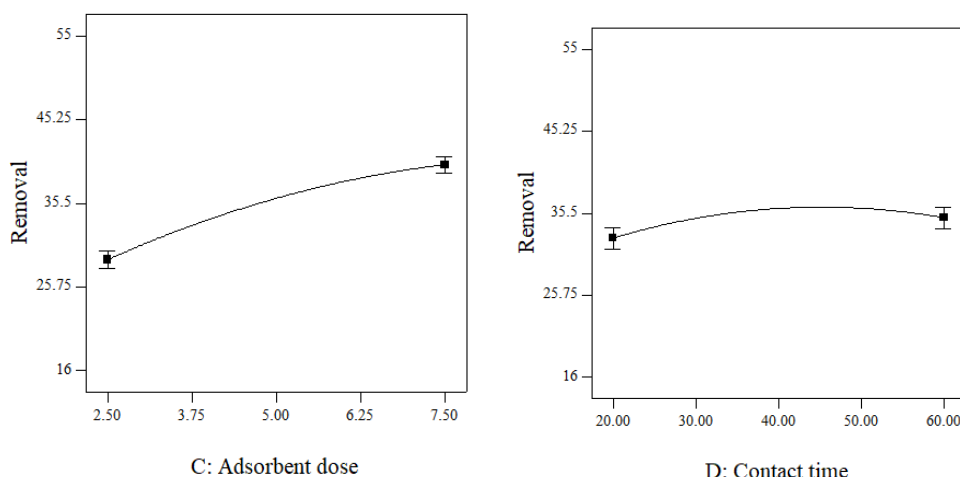
زمان تماس (D) الگویی متفاوت و کمّانی شکل از خود نشان داد، هرچند با شیبی بسیار اندک. درصد حذف از ۲۰ دقیقه شروع و در میانه بازه (حدود ۴۰ دقیقه) به یک اوج نسبی رسید، سپس در انتهای بازه (۶۰ دقیقه) اندکی کاهش یافت. این رفتار که به یک منحنی تقریباً مسطح با یک برآمدگی جزئی در میانه شبیه است، نشان دهنده آن است که فرآیند جذب در این سیستم عمدتاً در دقایق اولیه کامل می‌شود و افزایش بیشتر زمان تماس نه تنها سودمندی چندانی ندارد، بلکه احتمال واجذب جزئی در زمان‌های طولانی‌تر نیز وجود دارد.



A: Initial concentration



B: Solution pH



شکل ۴- اثرات متغیرهای مختلف بر حذف نیکل در حضور جاذب CB

۳-۳- بهینه سازی مدل

هدف اصلی طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح، بهینه سازی فرآیند برای دستیابی به حداکثر مقدار پاسخ جذب است. نتایج بهینه سازی بر اساس قرار گرفتن متغیرها در محدوده معمول و میزان حذف نیکل در بیشینه خود انجام شد، که بر این اساس، حداکثر حذف نیکل در حضور جاذب RB (۵۲ درصد) در غلظت اولیه نیکل $31/32 \text{ mg/L}$ ، $6/99 \text{ pH}$ ، دوز جاذب $5/1 \text{ g/L}$ و زمان تماس $43/78 \text{ min}$ ، با میزان مطلوبیت ۱ بدست آمد.

از سوی دیگر حداکثر حذف نیکل در حضور جاذب CB (۵۶/۲۷ درصد) به دست آمد که در این مطالعه، مقادیر بهینه برای متغیرهای انتخاب شده توسط نرم افزار به شرح زیر محاسبه گردید: غلظت $30/60 \text{ mg/L}$ ، زمان تماس $43/47 \text{ min}$ ، مقدار جاذب $7/09 \text{ g/L}$ و $6/79 \text{ pH}$ برابر برای ارزیابی صحت نتایج به دست آمده از مدل های پیشنهادی، مقادیر بهینه سازی شده در شرایط آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصل از ارزیابی پارامتر حذف، نشان دهنده دقت مناسب مدل در پیش بینی میزان حذف فلز نیکل بود.

۳-۴- مکانیسم ها و روند حذف نیکل توسط جاذب های مورد مطالعه

برتری بیوچار اصلاح شده با کیتوسان (CB) نسبت به بیوچار خام (RB) را باید نتیجه مجموعه ای از تغییرات هم افزا در ساختار فیزیکی، شیمیایی و الکترواستاتیکی جاذب دانست که هر یک نقشی مستقل اما مکمل در فرایند حذف ایفا می کنند. در نخستین گام، نتایج BET نشان داد که پوشش دهی با کیتوسان، برخلاف انتظار متداول، موجب افزایش سطح ویژه شده است. این پدیده را می توان به ماهیت اولیه بیوچار حاصل از میوه سرو نسبت داد؛ زیرا ساختار چوبی و کم تخلخل آن بستر چندان گسترده ای فراهم نمی کند و لایه های کیتوسان به جای مسدود کردن منافذ، به صورت ساختارهایی متخلخل و ناهمگن بر دیواره ها رسوب کرده و ریزحفره هایی جدید در ابعاد نانومتری ایجاد می کنند. این شبکه متخلخل توسعه یافته، علاوه بر افزایش تعداد جایگاه های جذب فیزیکی، مسیر نفوذ یون های نیکل به درون ماتریکس جاذب را نیز تسهیل می کند. با این حال، جذب فیزیکی به تنهایی قادر به توضیح بهبود نسبی بازده حذف نیست. حلقه دوم، که بی تردید سهم عمده ای در عملکرد CB دارد، تغییرات شیمی سطح است که طیف FTIR به روشنی آشکار کرد. ظهور پیک های جدید مربوط به گروه های آمینی و آمیدی در طیف CB نشان دهنده معرفی گروه های نیتروژن داری است که جفت الکترون های آزاد نیتروژن را برای تشکیل پیوندهای کئوردیناسیونی با اوربیتال های خالی یون Ni^{2+} فراهم می کنند. این فرایند به تشکیل کمپلکس های سطحی پایدار و جذب شیمیایی قوی منجر می شود؛ سازوکاری که در RB حضور ندارد و همین تفاوت، در جهش بازده جذب میان دو جاذب کاملاً مشهود است. نتایج EDS نیز حضور نیتروژن را تأیید کرده و علاوه بر آن، وجود کاتیون هایی نظیر پتاسیم و کلسیم را نشان می دهد که می توانند در مسیر کمکی تبادل یونی مشارکت کنند؛ مسیری که طی آن، یون های Ni^{2+} با تمایل بالاتر در محل کاتیون های سبک جایگزین می شوند. تمام این سازوکارها تحت تأثیر مستقیم pH عمل می کنند؛ عاملی که نقش کلید تنظیم کننده را بر عهده دارد. گروه های آمینی کیتوسان در محیط اسیدی پروتونه شده و ضمن کسب بار مثبت (که دافع یون های

نیکل است)، جفت الکترون‌های خود را برای تشکیل کمپلکس از دست می‌دهند. با افزایش pH و ورود به محدوده خنثی، این گروه‌ها واپروتونه شده و توانایی کمپلکس‌سازی مجدداً فعال می‌شود. در همین حال، یونیزه شدن تدریجی گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل، بار منفی سطح را افزایش داده و یک میدان الکترواستاتیک جاذب برای کاتیون‌ها ایجاد می‌کند. هم‌زمانی بهینه این دو فرآیند؛ جذب الکترواستاتیک و کمپلکس‌سازی شیمیایی، در pH های میانی، همان نقطه اوجی است که نتایج RSM نیز به‌خوبی آن را ثبت کرده است. در مجموع، برتری CB نه از یک مکانیسم منفرد، بلکه از برآیند هم‌افزای چندین فرآیند ناشی می‌شود: شبکه متخلخل توسعه‌یافته انتقال جرم را تسهیل می‌کند، گروه‌های نیتروژن‌دار ظرفیت جذب شیمیایی را افزایش می‌دهند، کاتیون‌های سبک امکان تبادل یونی را فراهم می‌آورند، و pH بهینه این مسیرها را به‌صورت هماهنگ فعال می‌سازد. این تعامل چندوجهی، CB را به جاذبی کارآمدتر نسبت به RB تبدیل کرده است.

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، بیوچار تهیه‌شده از میوه سرو با استفاده از کیتوسان به‌عنوان یک پلیمر زیستی ارزان و در دسترس، تحت یک روش ساده و سازگار با محیط‌زیست، اصلاح سطحی شد و عملکرد آن در حذف یون‌های نیکل (II) از محلول‌های آبی در مقایسه با بیوچار خام مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج مشخصه‌یابی نشان داد که اصلاح با کیتوسان به‌طور هم‌جهت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب را بهبود بخشیده است: سطح ویژه از ۲/۱۳ به ۵/۷۵ m²/g افزایش یافت، گروه‌های عاملی آمینی و آمیدی جدیدی بر سطح تثبیت شدند و ساختاری یکنواخت‌تر با قابلیت دسترسی بیشتر برای یون‌های فلزی ایجاد گردید. این تحولات ساختاری مستقیماً به بهبود عملکرد جذبی انجامید، به‌گونه‌ای که در شرایط بهینه (غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۷، دوز جاذب ۵ g/L و زمان تماس ۴۰ دقیقه)، بیوچار اصلاح‌شده با کیتوسان به ۵۵ درصد حذف نیکل دست یافت، در حالی که بیوچار خام تنها ۵۱ درصد حذف را نشان داد. مدل‌سازی فرآیند با روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن نیز با ضریب تعیین ۰/۹۹ تطابق بسیار خوبی میان داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی‌شده آشکار ساخت و کارایی این رویکرد را در بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی تأیید نمود. به‌طور کلی، این پژوهش نشان داد که تثبیت کیتوسان بر بستر بیوچار میوه سرو، راهکاری مؤثر و هم‌راستا با اصول شیمی سبز برای ارتقای ظرفیت حذف نیکل از محلول‌های آبی است. با این حال، برای نزدیک‌تر شدن به کاربرد صنعتی، پژوهش‌های آتی باید بر ارزیابی عملکرد این کامپوزیت در سیستم‌های جریان پیوسته، بهینه‌سازی چرخه‌های احیا و بازیابی جاذب، و همچنین امکان‌سنجی تصفیه پساب‌های واقعی حاوی چندین آلاینده متمرکز شوند.

۵- تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از اعتبارات پژوهشی پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است و نویسندگان از این حمایت مالی صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند.

۶- حمایت مالی

این پژوهش با استفاده از اعتبارات پژوهشی- پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است.

۷- تضاد منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند هیچ‌گونه تضاد منافع در این پژوهش وجود ندارد.

۸- تأییدیه اخلاقی

این مقاله شامل هیچ‌گونه مطالعه‌ای بر روی انسان یا حیوان نیست که نیاز به اخذ مجوز اخلاقی داشته باشد.

۹-دسترسی به داده‌ها

داده‌های این پژوهش بنا به درخواست منطقی از نویسنده مسئول قابل دسترسی است.

۱۰-منابع

1. Das, K. K., Reddy, R. C., Bagoji, I. B., Das, S., Bagali, S., Mullur, L., and Biradar, M. S., Primary concept of nickel toxicity—an overview. *Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology*, 2019. 30(2): p. 141-152. [Doi: 10.1515/jbcpp-2017-0171](https://doi.org/10.1515/jbcpp-2017-0171).
2. Siddiqui, M. N., Ali, I. and Asim, M., Quick removal of nickel metal ions in water using asphalt-based porous carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. 308: p. 113078. [DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113078](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113078).
3. Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M. and Ansarpour, M., Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews*, 2017. 4(1): p. 37-59. [DOI: 10.1002/cben.201600010](https://doi.org/10.1002/cben.201600010).
4. Vakili, M., Rafatullah, M., Yuan, J., Zwain, H. M., Mojiri, A., Gholami, Z. and Yu, G., Nickel ion removal from aqueous solutions through the adsorption process: A review. *Reviews in Chemical Engineering*, 2021. 37(6): p. 755-778. [DOI: 10.1515/revce-2019-0047](https://doi.org/10.1515/revce-2019-0047).
5. Ali, I., The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. *Separation and Purification Reviews*, 2010. 39(3-4): p. 95-171. [DOI: 10.1080/15422119.2010.527802](https://doi.org/10.1080/15422119.2010.527802).
6. Shakoor, M. B., Ali, S., Rizwan, M., Abbas, F., Bibi, I., Riaz, M. and Rinklebe, J., A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water. *International Journal of Phytoremediation*, 2020. 22(2): p. 111-126. [DOI: 10.1080/15226514.2019.1647405](https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1647405).
7. Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W. and Huang, H., An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of the Total Environment*, 2021. 763: p. 144-204. [DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204).
8. Verma, A. K., Singh, T., Noumani, A., Singh, S., Ergunova, O. and Sharma, N. R., Engineered biochar composites for improved adsorption stability and remediation of the wastewater. *Discover Civil Engineering*, 2026. 3(1): p. 61. [DOI: 10.1007/s44290-026-00454-6](https://doi.org/10.1007/s44290-026-00454-6).
9. Akacha, I., Merzougui, A., Bouzid, K. and Benaoune, S., Cypress cones solid waste derived biochar for efficient uptake of paracetamol from synthetic wastewater: characterization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2025. 15(16): p. 22901-22918. [DOI: 10.1007/s13399-025-06787-z](https://doi.org/10.1007/s13399-025-06787-z).
10. Saffari, M. and Moazallahi, M., Comparative evaluation of nickel ions removal from aqueous solutions using hydrochar and biochar of cypress cones. *International Journal of Global Warming*, 2022. 27(3): p. 247-270. [DOI: 10.1504/IJGW.2022](https://doi.org/10.1504/IJGW.2022).
11. Saffari, M. and Moazallahi, M., Nickel behavior as affected by various physical-chemical modified biochars of cypress cones in a calcareous nickel-spiked soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2023. 69(6): p. 981-998. [DOI: 10.1080/03650340.2022.2047945](https://doi.org/10.1080/03650340.2022.2047945).

12. Zia, Q., Tabassum, M., Gong, H. and Li, J., A review on chitosan for the removal of heavy metals ions. *Journal of Fiber and Bioengineering and Informatics*, 2019. 12(3): p. 103-128. DOI: [10.3993/jfbim00301](https://doi.org/10.3993/jfbim00301).
13. Aranaz, I., Alcántara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A. and Acosta, N., Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers*, 2021. 13(19): p. 3256. DOI: [10.3390/polym13193256](https://doi.org/10.3390/polym13193256).
14. Bąk, J., Thomas, P. and Kołodźńska, D., Chitosan-modified biochars to advance research on heavy metal ion removal: roles, mechanism and perspectives. *Materials*, 2022. 15(17): p. 6108. DOI: [10.3390/ma15176108](https://doi.org/10.3390/ma15176108).
15. Xiao, F., Cheng, J., Cao, W., Yang, C., Chen, J. and Luo, Z., Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019. 540: p. 579-584. DOI: [10.1016/j.jcis.2019.01.068](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.068).
16. Ngo, H. H., Guo, W., Nguyen, T. H., Luong, T. M. L., Nguyen, X. H., Phan, T. L. A. and Nguyen, M. K., New chitosan-biochar composite derived from agricultural waste for removing sulfamethoxazole antibiotics in water. *Bioresource Technology*, 2023. 385: p. 129384. DOI: [10.1016/j.biortech.2023.129384](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129384).
17. Chin, J. F., Heng, Z. W., Teoh, H. C., Chong, W. C. and Pang, Y. L., Recent development of magnetic biochar cross-linked chitosan on heavy metal removal from wastewater—modification, application and mechanism. *Chemosphere*, 2022. 291: p. 133035. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2021.133035](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133035).
18. Afzal, M. Z., Sun, X. F., Liu, J., Song, C., Wang, S. G. and Javed, A., Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. *Science of the Total Environment*, 2018. 639: p. 560-569. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.05.129](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.129).
19. Shabani, H., Delavar, M. A. and Taghavi Fardood, S., Sorption of Cd(II) ions by chitosan modified peanut shell biochar from aqueous solution. *Advances in Environmental Technology*, 2019. 5(4): p. 203-211. DOI: [10.22104/aet.2020.4332.1220](https://doi.org/10.22104/aet.2020.4332.1220).
20. Ma, X., Zhang, X., Li, Y., Xiong, Q., Wu, H., Mei, J. and Zhang, Z., Preparation of chitosan coated fly ash-supported biochar sphere for enhanced removal of Cr(VI) from polluted water and soil. *Journal of Water Process Engineering*, 2024. 68: p. 106294. DOI: [10.1016/j.jwpe.2024.106294](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106294).
21. Dewage, N. B., Fowler, R. E., Pittman, C. U., Mohan, D. and Mlsna, T., Lead (Pb²⁺) sorptive removal using chitosan-modified biochar: batch and fixed-bed studies. *RSC Advances*, 2018. 8(45): p. 25368-25377. DOI: [10.1039/C8RA04600J](https://doi.org/10.1039/C8RA04600J).
22. Burk, G. A., Herath, A., Crisler, G. B., Bridges, D., Patel, S., Pittman, C. U. and Mlsna, T., Cadmium and copper removal from aqueous solutions using chitosan-coated gasifier biochar. *Frontiers in Environmental Science*, 2020. 8: p. 541203. DOI: [10.3389/fenvs.2020.541203](https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.541203).
23. Zhu, C., Lang, Y., Liu, B. and Zhao, H., Ofloxacin adsorption on chitosan/biochar composite: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2019. DOI: [10.1080/10406638.2018.1464039](https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1464039).