

Using the Soil Washing and Stabilization Approach with Siderite Magnetic Biochar to Treat Soils Contaminated with Heavy Metals (As, Cd, Cr, and Pb). (Case Study: Highly Contaminated Soil Samples from West Azerbaijan Province, Iran)

Saeid Giti Pour¹, Mahsa Sanaei², Razyeh Lak³, Abdolreza Karbassi⁴

1. Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: gfitipour@ut.ac.ir
2. Corresponding author, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: mahsa.sanaei@ut.ac.ir
3. Research Institute for Earth Sciences, Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, Tehran, Iran, E-mail: lak@ries.ac.ir
4. Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: akarbasi@ut.ac.ir

Article Info

Article type:
Research Article

Keywords:

*Heavy metals,
Magnetic Biochar,
Pyrolysis,
Siderite,
Soil-washing.*

ABSTRACT

Objective: Magnetic biochar can be applied for heavy metal adsorption due to its low cost, high efficiency, large surface area, good thermal stability, and environmental friendliness. Due to porous structures and a larger specific surface area, magnetic biochar can serve as a very effective adsorbent during soil washing. The siderite magnetic biochar adsorbent predominantly consists of magnetite, a ferrimagnetic substance characterized by notable magnetic properties. Thus, this adsorbent suspension will get separated by using a simple magnet. The magnetic biochar composites serving as the adsorbent during soil washing were pyrolysed of siderite and sawdust under N₂ conditions. The characterizations indicated that magnetic biochar has been synthesized.

Method: By pyrolysing siderite and sawdust together, magnetic biochar adsorbent was synthesized. Soil samples with high contamination of considered heavy metals from previous research and area monitoring and sampling were prepared for soil-washing tests. The co-washing process of contaminated soil samples with magnetic biochar composites and weak acid elution was set up. The heavy metal adsorption on magnetic biochar during soil-washing remediation was conducted in a range of pH (2-8) and temperature (15-45 °C). After shaking for 10 hours and giving the rest time, solid-liquid phases were easily separated from the supernatant using a magnet. The analysis of heavy metal concentrations was conducted at the Geological Survey of Iran using inductively coupled plasma (ICP) methodology.

Results: The characterization results demonstrated that magnetic biochar possessed porous structures and exhibited an increased specific surface area. The siderite magnetic biochar adsorbent was determined to be primarily comprised of magnetite, a ferrimagnetic material recognized for its substantial magnetic properties. At a pH of 5 and a temperature of 45°C, maximum adsorption of the magnetic biochar was gained, which was 154.45 for Pb, 272.08 for Cr, 378.35 for As and 3.29 for Cd. The rapid adsorption process could likely be attributed to the active sites present on the biochar. Furthermore, it was concluded that the primary mechanism governing the adsorption of heavy metals onto magnetic biochar was chemisorption and surface complexation.

Conclusions: According to the results, the pyrolysis of magnetic biochar was proven to be a cost-effective, highly efficient, and environmentally sustainable approach for soil remediation. The co-washing technique applied to contaminated soil samples significantly decreased the bioavailability of cadmium (Cd), lead (Pb), arsenic (As), and chromium (Cr) without markedly altering the soil's chemical properties. Consequently, this washing method incurs minimal ecological risks. Owing to its straightforward synthesis process, affordability, enhanced adsorption capacity, ease of separation, and overall environmental compatibility, magnetic biochar emerges as an effective adsorbent for soil remediation.

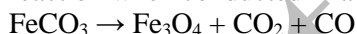
Introduction

Heavy metals are toxic and carcinogenic. They can lead to serious problems in the human body, cause diseases in children, and increase the risk of death (Lu et al., 2017; Gupta et al., 2011). Numerous sectors, including mining, textile dyeing, battery manufacturing, metal electroplating, gasoline combustion, and the fertilizer industry, discharge toxic heavy metals into the environment via wastewater and untreated wastes. Therefore, a high concentration of heavy metals in the soil of such areas is expected. For heavy metal-contaminated soil, soil washing is a quick and effective rehabilitation method (Feng et al., 2020). In recent years, biochar or biochar-based materials (Lu and Chen, 2018; Chen and Chen, 2009) have shown great potential in the removal of heavy metals from aqueous solutions due to their high surface area and good thermal stability. The adsorption of heavy metals onto magnetic biochar represents a cost-effective and efficient method, as evidenced by the studies conducted by Bairagi et al., (2011), Luo et al., (2019), and Godiya et al., (2019). Studies demonstrate that biochar interacts with environmental contaminants through ion exchange, electrostatic attraction, physical sorption, and precipitation. These studies showed that heavy metal prefers to be on the surface of metal oxyhydroxides and biochar (Beesley et al., 2010).

Siderite has been reported to convert into magnetic minerals (Xing et al., 2017) and exhibit a series of magnetic properties (Li et al., 2017a). Magnetic biochar has been engineered to facilitate the efficient separation of biochar from aqueous solutions. Several studies revealed that magnetic biochar achieved the purpose of recycling and greatly enhanced adsorption capacity (Han et al., 2016; Thines et al., 2017). To decrease preparation costs and enhance the accessibility of natural minerals, this study utilized natural siderite as the magnetic material for the synthesis of magnetic biochar. Recently, Guo et al., (2007), Guo et al., (2008), Zhang et al., (2018), and Li et al., (2017b) have done extensive studies on the removal of heavy metals from groundwater using siderite.

Method

Natural siderite was obtained from the Sangan Khaf mine. Also, natural sawdust, which was from a carpentry in Tehran, was first dried at 80°C in an oven. A sieve with the appropriate mesh was used to obtain siderite with particles between 0.075 and 0.150 mm. Then, siderite and sawdust were mixed in distilled water in a weight ratio of 1:2, and this suspension was stirred for 2 hours and then placed in an oven (Azmagostar Company) until completely dried. Then, this mixture was placed in a biochar pyrolysis reactor (customized and designed at Tehran Welding Center) for 0.5 hour in a furnace heated to 550°C under N₂ gas and vacuum conditions, and pyrolysis was performed. After cooling to room temperature, the prepared magnetic biochar granules were used for laboratory tests and adsorption. The pyrolysis of siderite proceeds as a single-step reaction when conducted in an inert atmosphere:



The magnetic biochar composites were synthesized from siderite and sawdust through a pyrolysis process. Soil samples with high contamination of considered heavy metals from previous research and area monitoring and sampling were prepared for soil-washing tests. The co-washing process of contaminated soil samples with magnetic biochar composites and weak acid elution was set up. The heavy metal adsorption on magnetic biochar during soil-washing remediation was conducted in a range of pH (2-8) and temperature (15-45 °C). After shaking for 10 hours and giving the rest time, solid-liquid phases were easily separated from the supernatant using a magnet. The analysis of heavy metal concentrations was conducted at the Geological Survey of Iran using the inductively coupled plasma (ICP) method.

Results

The adsorption isotherm results for lead showed that the Langmuir equation provided a better fit, indicating the adsorption process on magnetic biochar with a monolayer coating. The significant increase in the adsorption of heavy metals onto magnetic biochar at a pH range of 3 to 6 can be explained by the electrostatic interactions between the surface of the magnetic biochar with a negative charge and the heavy metal cations with a positive charge in the adsorption solution. However, at pH > 6, due to the formation of surface complex/reduction of heavy metal on magnetic biochar, the reduction in adsorption could be

attributed to the repulsive interactions between the negatively charged metal and the negatively charged magnetic biochar.

The results of the temperature effect indicated the spontaneity of the reaction, which increased with increasing temperature and confirmed a naturally endothermic adsorption process. It also indicated that the natural-mineral adsorbent had a tendency towards the contaminant ions present in the solution. This was probably related to competitive dissolution in aqueous solution.

The study of adsorption kinetics provided valuable insights into the rate of adsorption occurring at the interface between a solid phase and a liquid solution. Rapid adsorption was observed in the first 5 h and then slowly increased until the reaction equilibrium was reached. The initial phase of the adsorption process was likely attributable to the greater availability of active sites on the magnetic biochar. It confirmed the dominant mechanism of chemical adsorption/surface complexation (Wei et al., 2025) for adsorption on magnetic biochar. As inferred by the intra-particle diffusion model, the whole adsorption process was divided into three stages, which included the diffusion of lead from solution to the adsorbent surface, slow diffusion into the pores, and the final equilibrium state. The basis for the selection of the adsorbent amount was the information obtained from similar researches as well as the simpler calculations. The adsorption capacity was positively correlated with the quantity of the adsorbent utilized. Moreover, as the amount of adsorbent increased, there was a corresponding rise in the number of functional groups present on the surface of the magnetic biochar. As a result, more active sites were available to form complexes with heavy metals. Gradually, as the amount of magnetic biochar increased, the total amount of surface-active sites exposed for adsorption and surface saturation also increased. As a result, a lower amount of adsorbent couldn't perform properly.

The characterizations revealed that the magnetic biochar possessed a porous structure and a significantly larger specific surface area. Analysis revealed that the siderite magnetic biochar adsorbent predominantly consisted of magnetite, a ferrimagnetic substance known for its significant magnetic attributes. Consequently, the suspension of magnetic biochar could be efficiently separated with the application of an external magnetic field. Batch adsorption experiments demonstrated that the magnetic biochar composites exhibit pronounced adsorption capabilities towards heavy metal ions. The maximum adsorption capacity was recorded at a pH of 5 and a temperature of 45°C. The rapid adsorption process was likely attributed to the active sites present on the biochar. Furthermore, it was proven that chemisorption and surface complexation represented the predominant mechanisms involved in the adsorption of heavy metals onto magnetic biochar.

Conclusions

Pyrolysis of magnetic biochar is a low-cost, high effective, and environmentally friendly method. The co-washing procedure applied to contaminated soil samples resulted in a significant reduction in the bioavailability of cadmium (Cd), lead (Pb), arsenic (As), and chromium (Cr) in these soils, while maintaining stable soil chemical properties. Therefore, the washing incurred little ecological risk. Magnetic biochars are suitable remediation agents for soil contaminated by heavy metals. The adsorption experiments indicated that magnetic biochar composites have adsorption ability for heavy metals from aqueous solution, and the MB-Cation residues were easily separated from the solution by using an external magnetic field (magnet). These observations also demonstrated that magnetic biochar could be used as an alternative adsorbent in many environmental applications to reduce the risks of heavy metal contamination.

Author Contributions

All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Data Availability Statement

Data available on request from the authors.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Geological Survey of Iran (GSI) for their support in every aspect to finalize the present work.

Ethical considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Article in Press

استفاده از روش خاکشویی و تثبیت با بیوجار مغناطیسی سیدریت برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به فلزات

سنگین (آرسنیک، کادمیوم، کروم و سرب).

(مطالعه موردی: نمونه‌های خاک با آلودگی بالای استان آذربایجان غربی، ایران)

سعید گیتی‌پور^۱، مهسا سنایی^۲، راضیه لک^۳، عبدالرضا کرباسی^۴

۱. گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: gitipour@ut.ac.ir

۲. نویسنده مسئول، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: mahsa.sanaei@ut.ac.ir

۳. پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران، تهران، ایران. رایانامه: lak@ries.ac.ir

۴. گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: akarbasi@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	هدف: جذب فلزات سنگین با بیوجار مغناطیسی به دلیل هزینه کم و کارایی بالای آن و همچنین سطح بالای پایداری حرارتی، می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق، بیوجار مغناطیسی که به‌عنوان جاذب در طول خاکشویی عمل می‌کند، با پیرولیز سیدریت و خاک اره تهیه شدند. آنالیزهای آزمایشگاهی نشان داد که بیوجار مغناطیسی به خوبی سنتز شد. به دلیل ساختارهای متخلخل و سطح ویژه بزرگتر، بیوجار مغناطیسی می‌تواند به‌عنوان یک جاذب بسیار موثر در هنگام خاکشویی عمل کند. جاذب بیوجار مغناطیسی سیدریت عمدتاً از مگنتیت، که یک ماده فری‌مغناطیسی با ویژگی‌های مغناطیسی برجسته است، ساخته شده و همین ویژگی باعث می‌شود سوسپانسیون بیوجار مغناطیسی به‌سادگی با بهره‌گیری از یک میدان مغناطیسی خارجی (مانند مگنت) تفکیک گردد.
کلیدواژه‌ها: بیوجار مغناطیسی، پیرولیز، خاکشویی، سیدریت، فلزات سنگین.	روش پژوهش: نمونه‌های خاک با آلودگی بالا به فلزات سنگین که از پایش و نمونه‌برداری منطقه در نظر گرفته شده بود برای آزمایش‌های خاکشویی آماده شدند. آزمایش‌های شستشوی هم‌زمان نمونه‌های خاک آلوده با جاذب بیوجار مغناطیسی و شستشوی اسیدی ضعیف انجام شد. جذب فلزات سنگین بر روی بیوجار مغناطیسی در گستره‌ای از pH (۲-۸) و دما (۴۵-۰°C) انجام شد. (۱۵)
	یافته‌ها: به دلیل آن که بیوجار مغناطیسی ساختارهای متخلخل و سطح ویژه بزرگ تری دارد، راندمان جذب را بالا برده و به همین دلیل آزمایش‌های جذب ناپیوسته، خواص جذب بالایی را برای بیوجار مغناطیسی نسبت به یون‌های فلزات سنگین نشان دادند. مشخص شد که جذب شیمیایی/ ترکیب سطحی مکانیسم غالب برای جذب بر روی بیوجار مغناطیسی سیدریت است. حداکثر ظرفیت جذب در بیوجار مغناطیسی در $pH = 5$ و دمای $45^{\circ}C$ بود، که این مقدار برای سرب، $154/45$ و کروم، $272/08$ و آرسنیک، $378/35$ و کادمیوم، $3/29$ به‌دست آمد.
	نتیجه‌گیری: روش شستشوی هم‌زمان نمونه‌های خاک آلوده به‌طور مؤثری غلظت فلزات سنگین منتخب مانند کروم، کادمیوم، سرب و آرسنیک را در خاک کاهش داد و تأثیر زیادی بر ویژگی‌های شیمیایی خاک نداشت. از این‌رو، این شیوه شستشو خطرات محیطی کمی به همراه دارد. بیوجارهای مغناطیسی به‌عنوان جاذب‌های مناسب برای بهبود خاک‌های آلوده به فلزات سنگین عمل می‌کنند. این مشاهدات همچنین نشان داد که بیوجار مغناطیسی می‌تواند به‌عنوان جاذب جایگزین در بسیاری از کاربردهای محیطی برای کاهش خطرات آلودگی فلزات سنگین استفاده شود. با توجه به فرآیند سنتز ساده، هزینه کم، راندمان جذب بالا، سهولت جداسازی و سازگاری با محیط‌زیست، بیوجار مغناطیسی می‌تواند به‌عنوان یک جاذب برای جذب و کاهش فلزات سنگین از محیط‌زیست استفاده شود.

مقدمه

فلزات سنگین سمی و سرطان‌زا بوده و می‌توانند مشکلات جدی برای بدن انسان ایجاد کرده، باعث بیماری در کودکان شوند و خطر مرگ را افزایش دهند (Lu et al., 2017; Gupta et al., 2011). در این میان کروم، کادمیوم، آرسنیک و سرب از خطرناک‌ترین فلزات سنگین شناخته شده برای بشر و به‌طور کلی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست محسوب می‌شوند (Amiri-Yazani et al., 2019). صنایع مختلفی از جمله تولید باتری، رنگرزی نساجی، استخراج معدن، آبکاری فلزات، سوخت بنزین و تولید کود، فلزات سنگین و سمی را به محیط‌زیست از طریق فاضلاب و زباله‌های تصفیه‌نشده منتقل می‌کنند (Qu et al., 2024). در نتیجه غلظت بالایی از فلزات سنگین در خاک آن مناطق نشان داده می‌شود. برای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، خاکشویی یک روش توانبخشی سریع و موثر است (Feng et al., 2020).

پیرولیز یا فرایند بیوچار به قرار دادن مواد در دمای بسیار بالا در اتمسفرهای نسبتاً بی‌اثر یا خلاء به منظور تسهیل تجزیه حرارتی آنها گفته می‌شود که سبب ایجاد تغییر شیمیایی در مواد می‌شود. در سال‌های اخیر، بیوچار یا موادی مبتنی بر بیوچار (Lu and Chen, 2018; Chen and Chen, 2009) به دلیل سطح بالای پایداری حرارتی، پتانسیل بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی نشان داده‌اند. جذب فلزات سنگین با بیوچار مغناطیسی به دلیل هزینه کم و کارایی بالای آن قابل استفاده است (Bairagi et al., 2011; Luo et al., 2019; Godiya et al., 2019). تحقیقات نشان می‌دهند که بیوچار با آلودگی‌های محیطی از راه‌هایی مانند تبادل یون، نیروهای الکتروستاتیکی، جذب فیزیکی و ته‌نشینی تعامل دارد. همچنین، این تحقیقات نشان داده‌اند که فلزات سنگین تمایل دارند بر روی سطح هیدروکسیدهای فلزی و بیوچار قرار گیرند (Yu et al., 2025).

تحقیقات نشان داده است که سیدریت به کانی‌های مغناطیسی تبدیل می‌شود (Xing et al., 2017) و یک سری خواص مغناطیسی از خود نشان می‌دهد (Li et al., 2017a). بیوچار مغناطیسی برای جداسازی آسان بیوچار از محلول آبی ساخته شده و چندین مطالعه نشان داد که بیوچار مغناطیسی به هدف بازیافت دست یافته و ظرفیت جذب را به میزان زیادی افزایش داده است (Han et al., 2016; Thines et al., 2017). به منظور کاهش هزینه‌های آماده‌سازی و ترویج استفاده گسترده از مواد معدنی طبیعی، سیدریت طبیعی به‌عنوان ماده مغناطیسی برای تهیه بیوچار مغناطیسی در این مطالعه انتخاب شد.

مطالعات گسترده‌ای در مورد حذف فلزات سنگین از آب‌های زیرزمینی با استفاده از سیدریت انجام شده است (Zhang et al., 2018; Lee et al., 2017; Guo et al., 2008).

در این تحقیق با انجام آزمایشات ناپیوسته توسط جاذب طبیعی- معدنی و هزینه کم و بازدهی قابل قبول حذف فلزات سنگین انجام گرفت.

ادبیات موضوع و پیشینه پژوهش

۱. مطالعات داخلی

بیگ‌محمدی و همکاران (۱۴۰۳) مطالعه‌ای به شیوه متاآنالیز برای بررسی اثربخشی بیوچار در اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین در ایران در بازه زمانی ۱۳۹۵ تا ۱۳۹۹ انجام دادند و فاکتورهای موثر بر آن را تعیین نمودند. بر اساس نتایج به‌دست آمده اثربخشی بیوچار با pH بیوچار، درصد وزنی، زمان انکوباسیون، دمای پیرولیز و غلظت کربن در بیوچار، میزان سیلت و رس در خاک، EC خاک، CEC خاک و مواد آلی آن رابطه‌ای مثبت و معنادار داشتند، در حالی که با EC بیوچار، میزان شن و pH خاک، همبستگی منفی و معناداری وجود داشت. بالاترین ضرایب همبستگی برای CEC خاک و سیلت مشاهده شد. بنابراین، CEC و سیلت خاک به‌عنوان دو عامل کلیدی در تأثیرگذاری بیوچار بر تثبیت فلزات سنگین شناخته شدند و با بهبود عواملی که همبستگی مثبت دارند می‌توان اثر بخشی بیوچار را افزایش داد.

۲. مطالعات خارجی

اوروم ونس (۱۹۹۶) در چندین تحقیق بر روی کانی‌های معدنی کائولن، بنتونیت، ژئوتیت و ورمیکولیت، برای حذف فلزات سنگین استفاده نمود (Orumwense, 1996). بنجامین و همکاران (۱۹۸۲) در مطالعه‌ای نشان دادند که در فرآیند حذف و جذب فلزات سنگین به‌وسیله کانی‌های معدنی، درجه اکسیداسیون و غلظت فلز سنگین، نوع کانی و مقدار جاذب، pH و ... نقش دارند (Benjamin et al., 1982).

گریفیتز (۱۹۹۵) در مطالعه خود بیان داشت که خاکشویی روشی بسیار ساده است که در آن با استفاده از روش‌های فیزیکی/شیمیایی آلاینده‌ها را از خاک خارج می‌نمایند (Griffiths, R. A., 1995). کو و جونگ (۲۰۰۱) در پژوهش خود به این نتیجه رسیدند که ترسیب شیمیایی یک روش موثر و پرکاربرد برای حذف بسیاری از آلاینده‌های محلول می‌باشد. در ترسیب شیمیایی، مواد شیمیایی با یون‌های فلزات سنگین واکنش داده و رسوب‌های غیرمحلول تشکیل می‌دهند. سپس این رسوب با ته‌نشین‌سازی یا فیلتراسیون جدا می‌شود (Ku and Jung, 2001).

هویسمان و همکاران (۲۰۰۶) در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که ترسیب شیمیایی هیدروکسیدی به علت سادگی عملکرد و هزینه کمتر بیشترین کاربرد را دارد و هیدروکسیدهای فلزات مختلف در pHهای ۸ تا ۱۱ اکثراً به‌صورت نامحلول در می‌آیند و سپس می‌توان با روش لخته‌سازی و ته‌نشینی آنها را جدا نمود (Huisman et al., 2006).

فنگ لیان و کی (۲۰۱۱) در تحقیقات خود بیان داشتند که ترسیب شیمیایی هیدروکسیدی و ترسیب شیمیایی سولفیدی از دو نمونه روش‌های ترسیب شیمیایی مرسوم می‌باشند و همچنین جذب سطحی به‌عنوان یک تکنیک مؤثر برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده می‌باشد که انعطاف‌پذیری در طراحی و بهره‌برداری و کیفیت بالای آب خروجی از مزایای آن است. همچنین به علت برگشت‌پذیر بودن فرایند جذب در برخی موارد، می‌توان جاذب را بازتولید و مجدداً استفاده کرد (Fenglian and Qi, 2011).

روش‌شناسی پژوهش

۱. سنتز جاذب بیوچار مغناطیسی پیرولیز شده از خاک سیدریت طبیعی

سیدریت طبیعی از معدن سنگان خاف تهیه شد. خاک اره (طبیعی گرفته شده از یک کارگاه نجاری در تهران) ابتدا در فر در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای به‌دست آوردن سیدریت با ذرات بین ۰/۰۷۵ - ۰/۱۵۰ میلی‌متر از الک با مش مربوطه استفاده شد. سپس در آب مقطر، سیدریت و خاک اره را به نسبت وزنی ۱:۲ مخلوط شد؛ و این سوسپانسیون را به مدت ۲ ساعت هم زده و سپس در آون (شرکت آزماگستر) قرار داده تا کاملاً خشک شدند. سپس این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در داخل یک راکتور پیرولیز بیوچار (سفارش و طراحی داخلی در مرکز جوشکاری تهران) در کوره گرم شده با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و تحت گاز N₂ و شرایط خلاء قرار داده شد و پیرولیز صورت گرفت. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، گرانول‌های بیوچار مغناطیسی تهیه شده برای تست‌های آزمایشگاهی و جذب استفاده شدند.

واکنش پیرولیز سیدریت یک واکنش تک‌مرحله‌ای را در اتمسفر خنثی دنبال می‌کند:

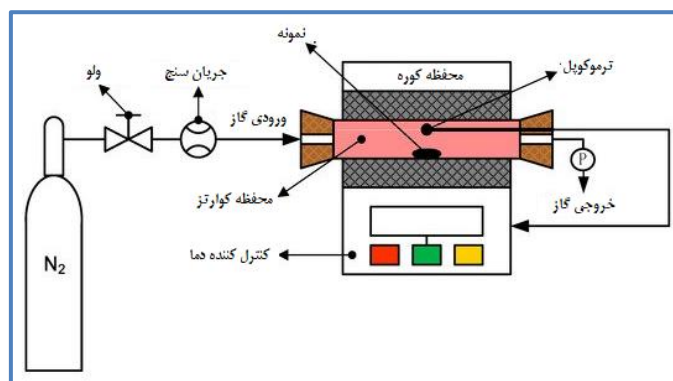


رابطه (۱)

تمام سیدریت پس از تجزیه در اثر حرارت به مگنتیت با ساختار متخلخل تبدیل شد. شدت مغناطیسی و حساسیت ویژه نیز به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت که این امر شرایط مطلوبی را برای بازیابی موثر جاذب پس از جذب ایجاد نمود (Zhang et al., 2017).



شکل ۱. راست) محفظه رآکتور پیرولیز بیوجار. چپ) کوره حرارتی جهت اعمال تغییرات دمایی و پیرولیز



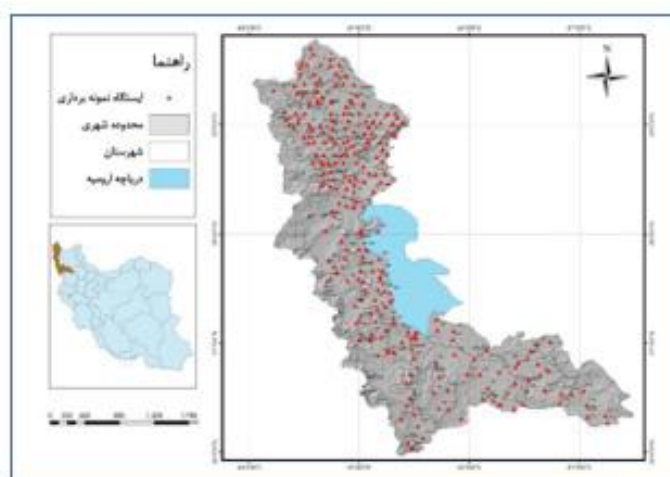
شکل ۲. طرحی از رآکتور پیرولیز بیوجار

۲. روش تحقیق مطالعه موردی

نمونه خاک‌های حاوی آلودگی فلزات سنگین مورد استفاده در آزمایشات جذب، حاصل نمونه‌برداری و پایش استان آذربایجان غربی در شمال غربی ایران بود. برای مشخص کردن ایستگاه‌های نمونه‌برداری، از نقشه زمین‌شناسی با مقیاس ۱:۲۵۰۰۰۰ منطقه کمک گرفته شد. سپس با استفاده از نقشه‌های کاربری اراضی، موقعیت رودخانه‌ها و موقعیت صنایع و معادن استان و سازندهای زمین‌شناسی هر منطقه و رویهم‌گذاری این نقشه‌ها در محیط نرم‌افزار ArcGIS توسط کارشناسان سازمان زمین‌شناسی موقعیت ایستگاه‌ها نهایی شدند (شکل ۳).

جهت انجام نمونه‌برداری در هر ایستگاه به صورت شعاعی یک نقطه مرکزی و ۵ نقطه در اطراف نقطه مرکزی نمونه‌برداری به وسیله آگر یا بیلچه پلاستیکی انجام شد. به منظور تعیین خصوصیات خاک از مجاور هر نقطه، نمونه‌هایی از لایه سطحی (صفر تا ۱۵ سانتی‌متر) تهیه شد. سپس نمونه‌های جمع‌آوری شده از ۶ نقطه برداشتی با هم به صورت همگن مخلوط شد و به عنوان یک نمونه واحد ایستگاه موردنظر در زیپ کیپ مربوطه برچسب‌گذاری شد.

پس از آزمایشات تعیین غلظت کل فلزات سنگین و تعیین نمونه‌های خاک با مقدار فلزات سنگین کروم، کادمیوم، سرب و آرسنیک بیشینه که ملاک انتخاب ایستگاه‌های نمونه‌برداری بود، نمونه‌های زیر ۶۳ میکرون آن نمونه‌های خاک به آزمایشگاه مربوطه در دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران انتقال داده شدند، سپس آزمایشات جذب و واجذب ناپیوسته بر روی این نمونه‌های واقعی خاک جهت تعیین میزان توانایی جذب آلودگی فلزی توسط جاذب انجام گرفت.



شکل ۳. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در استان آذربایجان غربی

۳. تست جاذب روی پساب خاکشویی

۳-۱. روش تفکیک شیمیایی تک‌مرحله‌ای - آزمایش هضم خاک

در این روش ۲ گرم از نمونه خاک خشک زیر ۶۳ میکرون را داخل بشر ریخته (اندازه‌گیری وزن توسط ترازوی مدل FH-303BM) و به آن ۱۵ سی‌سی اسید کلریدریک ۰/۵۳ نرمال اضافه شد. بشر را به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه شیکر (شرکت آزماگستر) قرار دادیم و سپس محلول داخل آن را فیلتر کردیم و به حجم ۵۰ سی‌سی رساندیم. غلظت قرائت شده توسط ICP-MS Varian 735-ES مدل ۱۰ درصد غلظت کل نشان‌دهنده میزان آلودگی فلزی بود. اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه ICP-OES مدل Varian 735-ES ساخت شرکت ULTIMA صورت گرفت.

۳-۲. آزمایش‌های جذب ناپیوسته

آزمایشات جذب برای جاذب معدنی طبیعی بیوپار مغناطیسی پیرولیز شده، به صورت ناپیوسته بررسی شد. در این راستا، محلول‌های سرریز آزمایش هضم خاک-روش تفکیک شیمیایی تک‌مرحله‌ای در بالن‌های ۵۰ سی‌سی به حجم رسانده شدند. سپس هر کدام به بشرهای برچسب‌گذاری شده با شرایط آزمایش مختلف و پارامترهای موثر در فرایند جذب مانند pH، دما، زمان تماس انتقال داده شدند و مقدار ۰/۱ گرم جاذب به هر بشر اضافه شد و بشرها روی شیکر قرار داده شدند تا به آرامی جاذب و فلز سنگین در محلول در تماس با هم قرار گیرند و فرایند جذب صورت گیرد.

برای بررسی تاثیر زمان تماس فرایند جذب، محلول‌هایی در دمای محیط برای مدت زمان‌های ۱، ۵ و ۱۰ ساعت قرار داده شد تا فرایند جذب صورت گیرد. برای بررسی تاثیر pH چند آزمایش در بازه pH بین ۲ تا ۸ صورت گرفت. برای بررسی تاثیر تغییرات دما بر فرایند جذب، محلول‌های کاملاً مشابه در pH=۵ در دماهای ۱۵ و ۳۰ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد تهیه و فرایند جذب بر روی آن‌ها انجام شد. محلول‌های ضعیف NaOH یا HCl در صورت نیاز برای تغییر pH محلول‌های آزمایش اضافه شد. همگی این مواد شیمیایی در گرید تجزیه‌ای و برند Sigma-Aldrich بودند. pH تمامی محلول‌ها توسط دستگاه pH متر مدل 691 شرکت متروهم سوئیس اندازه‌گیری شد.

سپس، به مدت ۳۰ دقیقه برای ته‌نشینی جاذب به محلول‌ها استراحت داده شد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، محلول سوسپانسیون جاذب بیوپار مغناطیسی به علت دارا بودن خاصیت مغناطیسی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) به راحتی جدا شد. سپس مایع روی آن را جدا کرده و فیلتر گردید. بعد از انجام آزمایش‌های جذب، جهت تعیین درصد جذب و حذف آلاینده فلزی توسط جاذب، تمامی محلول‌ها برای آنالیز ICP-OES شرکت ULTIMA مدل Varian 735-ES در

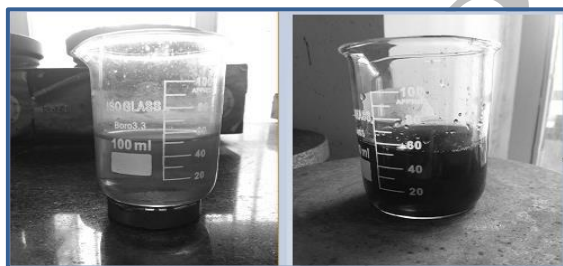
آزمایشگاه مرکز پژوهش های کاربردی، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از نتایج به دست آمده از هر آزمایش و معادله های ۲ و ۳، درصد حذف و ظرفیت حذف توسط جاذب محاسبه شد. بازدهی فرایند جذب با معادله ۲ محاسبه می شود:

$$\text{removal \%} = (C_i - C_e / C_i) \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

در این معادله C_i غلظت اولیه فلز سنگین در هر محلول و C_e غلظت در حالت تعادل است. ظرفیت جاذب برای جذب فلز سنگین q_e (mg/g) با معادله زیر محاسبه می شود:

$$q_e = (C_i - C_e / W) \times V \quad \text{رابطه ۳}$$

در این معادله W مقدار جاذب استفاده شده بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر می باشد. شکل ۴ الف، جاذب را در حال محلول سوسپانسیون و جذب فلز سنگین نشان می دهد و شکل ۴ ب، جاذب را پس از جذب فلز سنگین در حالی که توسط نیروی جاذبه مغناطیسی آهنربا ته نشین شده است نشان می دهد.



شکل ۴. الف) جاذب در حال جذب، ب) در حال ته نشین شدن

یافته های پژوهش

ویژگی های جاذب

آنالیزهای زیر برای تعیین ویژگی های جاذب و صحت سنتز جاذب صورت گرفت که در ادامه به نتایج این آنالیزها پرداخته می شود.

– آنالیز XRF

جدول ۱. آنالیز XRF سیدریت طبیعی (منبع: یافته های تحقیق)

Sample No	Unit	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃ *	FeO*	L.O.I*
۱	درصد وزنی	۰/۷۹	۱/۰۱	۹/۷۰	۰/۲۰	۰/۱۹	۰/۴۲	۶۴/۵۰	۱۴/۹۰	۸/۳۰

*: در آزمایشگاه شیمی تر انجام شده است.

مواد خام مورد استفاده در این مطالعه سیدریت طبیعی (معدن سنگان، خواف) و خاک اره بودند. بر اساس داده های به دست آمده از طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) که توسط دستگاه XRF (MAGIX-PRO) ساخت شرکت Shimadzu XRF-1800 انجام شد، ترکیب شیمیایی سیدریت شامل نسبت های عمده ای از FeO و Fe₂O₃ و همچنین ناخالصی های جزئی مانند SiO₂ و LOI بوده است، که در جدول ۱ نشان داده شده است.

– آنالیز CHNS Elemental Analyzer

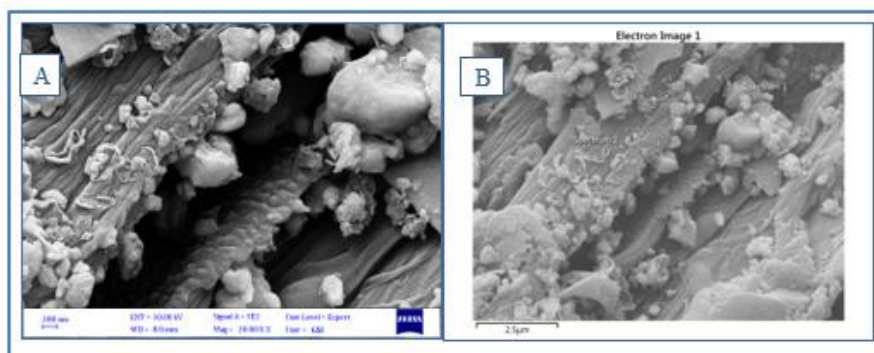
جدول ۲. ترکیب شیمیایی خاک اره / wt% (منبع: یافته‌های تحقیق)

chemical composition	O	C	H	N	S
mass fraction (%)	۳۹/۱۹	۳۶/۳۶	۵/۳۴	۰/۶۱	۰/۰۶۳

آنالیز CHNS توسط دستگاه CHNS Elemental Analyzer مدل FlashEA 1112 series ساخت شرکت Thermo Finnigan انجام گرفت، ترکیب شیمیایی خاک اره O (۳۹/۱۹ درصد وزنی)، C (۳۶/۳۶ درصد وزنی)، H (۵/۳۴ درصد وزنی)، N (۰/۶۱ درصد وزنی) و S (۰/۰۶۳ درصد وزنی)، طبق جدول ۳ بود. طبق جدول ۲ بیشترین عنصر در ترکیب شیمیایی خاک اره، اکسیژن و کربن می‌باشد که این از ماهیت لگنین و چوب مشخص است. و در طی فرایند پیرولیز بسیار مورد استفاده می‌باشد.

– آنالیز SEM-EDS

آنالیز SEM-EDS برای توصیف مورفولوژی بیوپچار مغناطیسی استفاده شد. که توسط دستگاه Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) / EDX Oxford UK ساخت شرکت میکروسکوپ زایس آلمان انجام گرفت. آنالیز SEM-EDS برای توصیف مورفولوژی بیوپچار مغناطیسی استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، نانوذرات گرانولی ریز روی سطح ساختار فیبری متخلخل چسبیده‌اند. نتایج EDS نشان می‌دهد که عناصر اصلی بیوپچار مغناطیسی C، O و Fe هستند. تصور می‌شود که این نانوذرات گرانولی Magnetite = Fe₃O₄ باشند.



شکل ۵. تصاویر SEM-EDS جاذب بیوپچار مغناطیسی سیدریت و خاک اره پیرولیز شده (منبع: یافته‌های تحقیق)

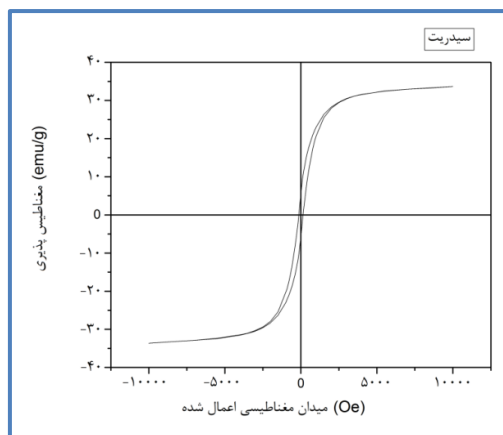
– آنالیز Magnetometer- Vibrating specimen magnetometer (VSM)

این آنالیز توسط دستگاه Magnetometer- Vibrating specimen magnetometer (VSM) مدل Vibrating specimen Magnetometer – LBKFB ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان انجام گرفت. لوپ یا حلقه هیستریز مغناطیسی بیوپچار مغناطیسی در دمای اتاق در شکل ۶ نشان داده شده است. حضور مغناطیس اشباع ویژه بیان می‌دارد که بیوپچار مغناطیسی پاسخ مغناطیسی بالایی را ارائه می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شد، محلول سوسپانسیون جاذب بیوپچار مغناطیسی به علت دارا بودن خاصیت مغناطیسی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) به راحتی جدا می‌شود. علاوه بر این، حساسیت مغناطیسی بالا نشان می‌دهد که بیوپچار مغناطیسی می‌تواند به راحتی و به سرعت در طول فرآیند جذب، جدا شود.

– آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

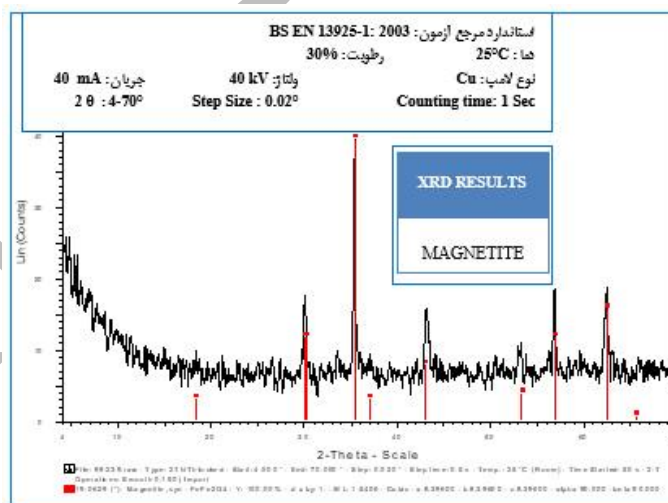
آنالیز پراش اشعه ایکس برای نمونه جاذب بیوپچار مغناطیسی سیدریت انجام شد. این آنالیز توسط دستگاه مدل X-Ray Diffractometer equipped with a rotation anode using Cu K α , radiation at 40 mA and 40 kV ساخت شرکت بروکر

آلمان انجام گرفت. نتایج آنالیز در شکل ۷ آورده شده است. فاز کریستالی و اطلاعات ساختاری جاذب بیوچار مغناطیسی با اندازه‌گیری XRD شناسایی شد. براساس این آنالیز معلوم شد که جاذب بیوچار مغناطیسی سیدریت به طور عمده از مگنتایت (Magnetite)، یک ماده فری‌مغناطیسی با ویژگی‌های قابل توجه مغناطیسی ساخته شده است که رنگ سیاه آن به وضوح این ویژگی‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۶. حلقه هیستریز مغناطیسی بیوچار مغناطیسی (منبع: یافته‌های تحقیق)

خواص مغناطیسی مواد به شدت به دما بستگی دارد. مواد آنتی‌فری‌مغناطیسی (سیدریت) در طی فرآیند پیرولیز به مواد فری‌مغناطیسی (مگنتیت) تبدیل می‌شوند. به همین دلیل تمام سیدریت پس از تجزیه در اثر حرارت به مگنتیت تبدیل شد و هیچ فاز معدنی دیگری مشاهده نشد.



شکل ۷. آنالیز پراش اشعه ایکس XRD جاذب بیوچار مغناطیسی سیدریت (منبع: یافته‌های تحقیق)

نتایج روش تحقیق مطالعه موردی

نتایج انجام آزمایشات تعیین غلظت کل فلزات سنگین و تعیین نمونه‌های خاک با مقدار فلزات سنگین کروم، کادمیوم، سرب و آرسنیک ماگزیمم در جدول ۳ آورده شده است. همچنین، نتایج آزمایشات بررسی میزان جذب توسط جاذب بیوچار مغناطیسی سنتز شده بر روی خاک آلوده به فلزات سنگین منطقه مطالعه موردی در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۳. نتایج آزمایشات تعیین غلظت کل بر روی خاک آلوده به فلزات سنگین منطقه مطالعه موردی (منبع: یافته‌های تحقیق)

شماره ایستگاه	mg/kg			
	As	Cd	Cr	Pb
۸۲			۱۳۱۴	
۹۶				۶۴۸
۹۸		۱۲/۹۰		
۲۰۰	۱۱۴۵			

جدول ۴. نتایج آزمایشات بررسی میزان جذب توسط جاذب بیوچار مغناطیسی سنتز شده بر روی خاک آلوده به فلزات سنگین منطقه مطالعه موردی (منبع: یافته‌های تحقیق)

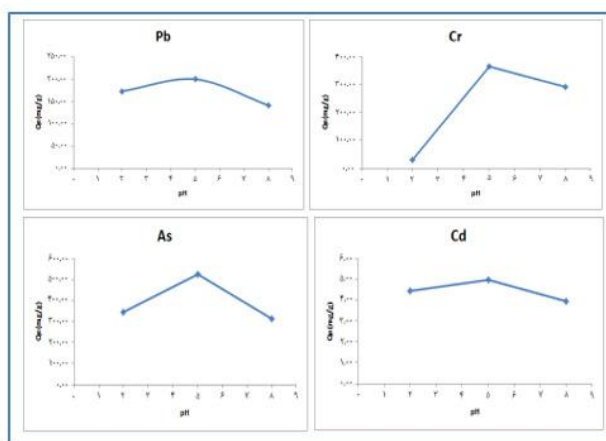
فلز سنگین		شرایط آزمایش								
		pH = ۲	pH = ۵	pH = ۸	دما ۱۵°C	دما ۳۰°C	دما ۴۵°C	زمان ۱ ساعت	زمان ۵ ساعت	زمان ۱۰ ساعت
Pb	Ce=Pb left (ppb)	۳۰۳/۷۴	۲۴۹/۸۶	۳۶۶/۵۷	۳۷۴/۶۷	۳۴۰/۳۳	۳۳۹/۱۰	۵۳۶/۵۸	۴۰۰/۰۷	۳۲۵/۰۱
	درصد حذف	۵۳/۱۳	۶۱/۴۴	۴۳/۴۳	۴۲/۱۸	۴۷/۴۸	۴۷/۶۷	۱۷/۲۰	۳۸/۲۶	۴۹/۸۴
	qe	۱۷۲/۱۳	۱۹۹/۰۷	۱۴۰/۷۲	۱۳۶/۶۷	۱۵۳/۸۴	۱۵۴/۴۵	۵۵/۷۱	۱۲۳/۹۷	۱۶۱/۵۰
Cr	Ce=Cr left (ppb)	۱۲۵۱/۹۵	۵۸۴/۹۵	۷۳۳/۵۴	۱۲۵۴/۲۳	۱۰۳۳/۷۵	۷۶۹/۸۵	۱۲۳۰/۴۴	۹۵۲/۵۰	۷۹۰/۸۷
	درصد حذف	۴/۷۲	۵۵/۴۸	۴۴/۱۸	۴/۵۵	۲۱/۳۳	۴۱/۴۱	۶/۳۶	۲۷/۵۱	۳۹/۸۱
	qe	۳۱/۰۲	۳۶۴/۵۲	۲۹۰/۲۳	۲۹/۸۹	۱۴۰/۱۳	۲۷۲/۰۸	۴۱/۷۸	۱۸۰/۷۵	۲۶۱/۵۷
As	Ce=As left (ppb)	۴۵۲/۸۷	۹۹/۰۰	۵۱۶/۰۲	۱۱۳۵/۲۵	۹۶۳/۵۶	۳۸۸/۳۰	۱۱۱۰/۱۹	۹۵۴/۰۰	۹۹/۰۰
	درصد حذف	۶۰/۴۵	۹۱/۳۵	۵۴/۹۳	۰/۸۵	۱۵/۸۵	۶۶/۰۹	۳/۰۴	۱۶/۶۸	۹۱/۳۵
	qe	۳۴۶/۰۷	۵۲۳/۰۰	۳۱۴/۴۹	۴/۸۸	۹۰/۷۲	۳۷۸/۳۵	۱۷/۴۰	۹۵/۵۰	۵۲۳/۰۰
Cd	Ce=Cd left (ppb)	۴/۰۰	۳/۰۰	۵/۰۰	۱۱/۵۰	۱۱/۰۵	۶/۳۱	۱۱/۹۳	۱۰/۳۹	۵/۸۶
	درصد حذف	۶۸/۹۹	۷۶/۷۴	۶۱/۲۴	۱۰/۸۷	۱۴/۳۴	۵۱/۰۶	۷/۵۵	۱۹/۴۶	۵۴/۶۱
	qe	۴/۴۵	۴/۹۵	۳/۹۵	۰/۷۰	۰/۹۲	۳/۲۹	۰/۴۹	۱/۲۶	۳/۵۲

نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

– اثر pH

با توجه به نمودارهای شکل ۸، افزایش قابل توجه جذب فلزات سنگین بر روی بیوچار مغناطیسی در pH ۳-۶ احتمالاً به برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین بارهای سطحی منفی بیوچار مغناطیسی و گونه‌های مثبت فلزات سنگین در محلول سوسپانسیون نسبت داده می‌شود. به دلیل واکنش پروتوناسیون^۱ $-ROH_{(surf)} + H^+_{(aq)} \leftrightarrow -ROH_2^+_{(surf)}$ روی سطح بیوچار مغناطیسی، سطح بیوچار مغناطیسی ممکن است در pH کم دارای بار مثبت شود. هنگامی که pH محلول افزایش می‌یابد، در نتیجه واکنش دپروتوناسیون^۲ $-ROH_{(surf)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrow -RO^-_{(surf)} + H_2O$ سطح بیوچار مغناطیسی دارای بار منفی با سایت‌های اتصالی (جذبی) فراوان می‌شود. بر این اساس، جذب افزایش یافته توسط بیوچار مغناطیسی در pH ۳-۶ تحت کنترل مکانیسم واکنش توسط برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک می‌باشد. اما در $pH > ۶$ احتمالاً با توجه به ایجاد ترکیب سطحی و احیای فلزات سنگین بر روی بیوچار مغناطیسی، جذب کاهش می‌یابد زیرا دافعه بین گونه‌های فلزی با بار منفی و بیوچار مغناطیسی که دارای بار منفی است، وجود دارد.

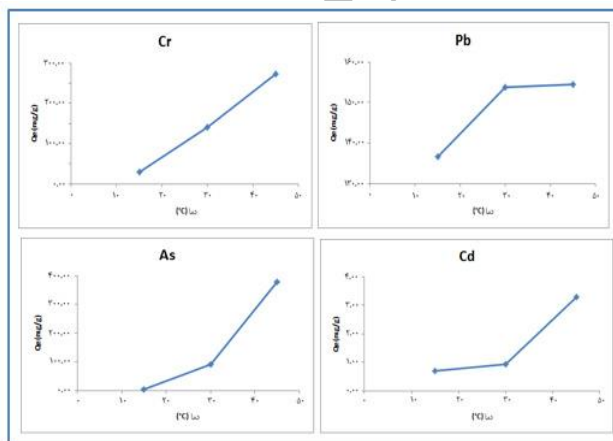
1. Protonation
2. Deprotonation



شکل ۸. نمودار تاثیر تغییرات pH بر فرایند جذب (منبع: یافته‌های تحقیق)

– اثر دما

نتایج اثر دما نشان داد که ظرفیت جذب فلزات سنگین بر روی بیوچار مغناطیسی در دمای 45°C بالاترین و در دمای 15°C کمترین مقدار بود. (شکل ۹). با توجه به داده‌های مقالات مشابه که در آنها جذب با بیوچار مقادیر مثبت ΔS^0 و مقادیر منفی ΔG^0 و در نتیجه خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد. و همین‌طور مقادیر مثبت ΔH^0 یک فرآیند جذب به‌طور طبیعی گرماگیر را تأیید می‌کند. نتایج اثر دما نشان می‌دهند که واکنش به‌طور خودبه‌خود اتفاق می‌افتد و با بالا رفتن دما، این واکنش بیشتر می‌شود. این موضوع تأیید می‌کند که یک فرآیند جذب به‌طور طبیعی گرماگیر است. علاوه بر این، نشان‌دهنده تمایل جاذب طبیعی و معدنی به سمت یون‌های آلاینده در محلول است که احتمالاً به انحلال رقابتی در آب مربوط می‌شود.



شکل ۹. نمودار تاثیر تغییرات دما بر فرایند جذب (منبع: یافته‌های تحقیق)

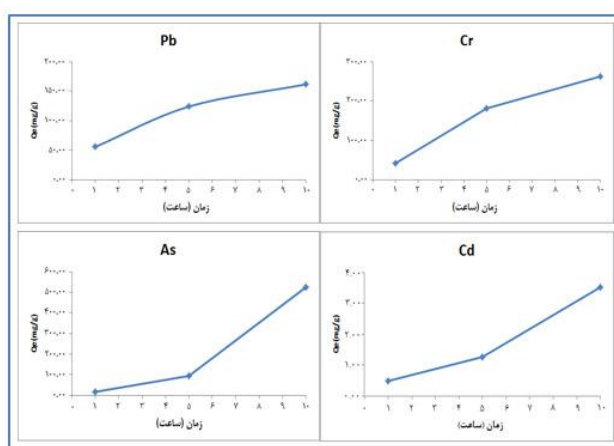
– اثر زمان تماس

نتایج اثر زمان تماس نشان می‌دهد که جذب بر روی بیوچار مغناطیسی با گذشت زمان به‌صورت افزایشی است و سپس به آرامی تا رسیدن به تعادل واکنش جذب، افزایش می‌یابد (شکل ۱۰). بررسی سینتیک جذب می‌تواند سرعت جذب را در سطح مشترک بین جامد و محلول به تصویر بکشد (Qu et al., 2024). همان‌طور که در شکل‌ها نشان داده شده است، جذب سریع را می‌توان در ۵ ساعت اول مشاهده کرد و سپس به آرامی تا رسیدن به تعادل واکنش افزایش می‌یابد. فرآیند جذب سریع در ابتدای امر احتمالاً به دلیل سایت‌های فعال بیشتر بیوچار مغناطیسی می‌باشد. مکانیسم غالب جذب شیمیایی / تشکیل ترکیب سطحی را برای جذب بر روی بیوچار مغناطیسی تأیید می‌کند. همان‌طور که توسط مدل انتشار درون-ذره‌ای استنباط می‌شود، کل فرآیند

جذب به سه مرحله تقسیم شده، که شامل انتشار سرب از محلول به سطح جاذب، نفوذ آهسته در منافذ و وضعیت تعادل نهایی می‌باشد.

– ایزوترم جذب

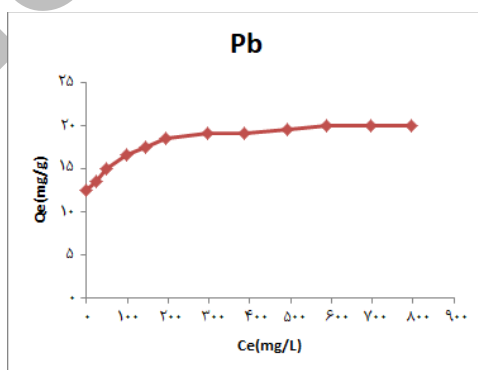
ایزوترم جذب نتایج آزمایشگاهی با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ منطبق هستند. ایزوترم جذب برای فلز سرب به‌عنوان نمونه از ۴ فلز صورت گرفته و نتایج برای فلز سرب نشان داد که معادله لانگمویر انطباق بهتری نسبت به مدل فروندلیچ ارائه می‌دهد که پیشنهاد می‌دهد که فرآیند جذب روی بیوچار مغناطیسی با پوشش تک‌لایه باشد (Li et al., 2019).



شکل ۱۰. نمودار تاثیر اثر زمان تماس بر فرآیند جذب (منبع: یافته‌های تحقیق)

جدول ۵. پارامترهای مدل لانگمویر و فروندلیچ (منبع: یافته‌های تحقیق)

Sample	Langmuir		Freundlich			
	qm (mg·g ⁻¹)	KL (L·mg ⁻¹)	R2	KF (mg·g ⁻¹)	1/n	R2
MB	۱۸/۵۲	۰/۲۳	۰/۹۸۲۶	۳/۲۵	۰/۰۳۵	۰/۸۶۸۷



شکل ۱۱. ایزوترم جذب سطحی (منبع: یافته‌های تحقیق)

بحث

نتایج ایزوترم جذب برای فلز سرب نشان داد که معادله لانگمویر انطباق بهتری ارائه می‌دهد که نشان می‌دهد فرآیند جذب روی بیوچار مغناطیسی با پوشش تک‌لایه باشد. افزایش قابل توجه جذب فلزات سنگین بر روی بیوچار مغناطیسی در pH ۳-۶ به دلیل برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین بارهای سطحی منفی بیوچار مغناطیسی و گونه‌های مثبت فلزات سنگین در محلول

سوسپانسیون می‌باشد. اما در $pH > 6$ با توجه به تشکیل ترکیب سطحی / احیای گونه‌های فلزات سنگین بر روی بیوچار مغناطیسی، کاهش جذب ناشی از برهم‌کنش دافعه‌ای بین گونه‌های فلزی منفی و بیوچار مغناطیسی با بار سطحی منفی می‌باشد. نتایج اثر دما نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن واکنش است که با افزایش دما تمایل به انجام واکنش بیشتر می‌شود و یک فرآیند جذب به‌طور طبیعی گرماگیر را تأیید می‌کند. همچنین نشان‌دهنده این است که تمایل جاذب طبیعی - معدنی به سمت یون‌های آلاینده موجود در محلول می‌باشد، که احتمالاً به انحلال رقابتی در محلول آبی مربوط می‌شود.

نتیجه‌گیری

فرآیند جذب برای حذف فلزات سنگین به‌عنوان روشی کارآمد محسوب می‌گردد. طراحی ساده و انعطاف‌پذیری روش، هزینه اولیه پایین، راحتی بهره‌برداری و عملیاتی بودن و قابلیت اجرا در غلظت‌های پایین فلز سنگین و همچنین عدم تولید مواد جانبی و باقی‌مانده خطرناک از مزایای این روش به حساب می‌آید. پارامترهای موثر بر روی فرآیند جذب، سطح ویژه جاذب، واکنش جاذب و جذب‌شونده، سرعت جذب شدن به جاذب، اندازه ذرات جاذب، دما، pH و زمان تماس هستند. حداکثر ظرفیت جذب در بیوچار مغناطیسی در $pH = 5$ و دمای $45^\circ C$ بود. این مقدار برای سرب $154/45$ و کروم $272/08$ و آرسنیک $378/35$ و کادمیوم $3/29$ به‌دست آمد. آزمایش‌های جذب نشان داده است که کامپوزیت‌های بیوچار مغناطیسی می‌توانند فلزات سنگین را از آب جذب کنند و به سادگی با کمک یک میدان مغناطیسی خارجی، مثل مگنت، از محلول جدا می‌شوند. این مشاهدات نشان می‌دهد که بیوچار مغناطیسی می‌تواند به‌عنوان یک جاذب جایگزین در بسیاری از کاربردهای محیط‌زیستی برای کاهش خطرات آلودگی فلزات سنگین در نظر گرفته شود.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این پژوهش علمی رعایت نموده‌اند و این موضوع مورد تأیید همه آنهاست.

مشارکت نویسندگان

جمع‌آوری داده‌ها: مهسا سنایی، راضیه لک، عبدالرضا کرباسی؛ تهیه گزارش پژوهش: مهسا سنایی؛ تحلیل داده‌ها: مهسا سنایی، نظارت بر مراحل انجام پژوهش: سعید گیتی‌پور

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

سپاسگزاری

از ریاست محترم پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران خانم دکتر راضیه لک به خاطر حمایت مالی / حمایت معنوی / همکاری در اجرای پژوهش حاضر سپاسگزاری می‌شود.

منابع

بیگ‌محمدی، فوزیه؛ سلگی، عیسی؛ سلیمانی، محسن و بسالت‌پور، علی‌اصغر. (۱۴۰۲). مرور سیستماتیک و متاآنالیز بر اثر بخشی بیوچار در اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین در ایران و تعیین فاکتورهای موثر. *دانش آب و خاک*. ۳۳ (۲)، ۱-۱۹. <https://doi.org/>

[10.22034/ws.2021.45774.2412](https://doi.org/10.22034/ws.2021.45774.2412)

References

- Amiri-Yazani, T., Zare-Dorabei, R., Rabbani, M., & Mollahosseini, A. (2019). Highly efficient ultrasonic-assisted pre-concentration and simultaneous determination of trace amounts of Pb (II) and Cd (II) ions using modified magnetic natural clinoptilolite zeolite: Response surface methodology. *Microchemical Journal*, 146, 498-508. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.050>
- Bairagi, H., Khan, M. M. R., Ray, L., & Guha, A. K. (2011). Adsorption profile of lead on *Aspergillus versicolor*: a mechanistic probing. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 756-764. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.064>
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., & Gomez-Eyles, J. L. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental pollution*, 158(6), 2282- 2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>
- Benjamin, M. M., Hayes, K. F., & Leckie, J. O. (1982). Removal of Toxic Metals from Power-Generation Waste Streams by Adsorption and Coprecipitation. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 54(11), 1472–1481. <http://www.jstor.org/stable/25041739>
- Chen, B., & Chen, Z. (2009). Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76(1), 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.004>
- Feng, W., Zhang, S., Zhong, Q., Wang, G., Pan, X., Xu, X., ... & Zhang, Y. (2020). Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment. *Journal of hazardous materials*, 381, 120997. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120997>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Godiya, C. B., Cheng, X., Li, D., Chen, Z., & Lu, X. (2019). Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater. *Journal of hazardous materials*, 364, 28-38. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.076>
- Griffiths, R. A. (1995). Soil-washing technology and practice. *Journal of Hazardous Materials*, 40(2), 175-189. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00064-N](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00064-N)
- Guo, H., Stüben, D., & Berner, Z. (2007). Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. *Journal of colloid and interface science*, 315(1), 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.035>
- Guo, H., Stüben, D., Berner, Z., & Kramar, U. (2008). Adsorption of arsenic species from water using activated siderite-hematite column filters. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 628-635. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.035>
- Gupta, V. K., Agarwal, S., & Saleh, T. A. (2011). Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.053>
- Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S. P., & Chen, J. (2016). Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, 145, 336-341. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.050>
- Huisman, J. L., Schouten, G., & Schultz, C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.017>
- Ku, Y., & Jung, I. L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water research*, 35(1), 135-142. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00098-1)
- Li, M., Liu, H., Chen, T., & Lin, W. (2017). Nano-hematite prepared by activation of natural siderite and its performance on immobilization of Eu (III). *Applied Geochemistry*, 84, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.06.010>
- Li, M., Sun, Y., Liu, H., Chen, T., Hayat, T., Alharbi, N. S., & Chen, C. (2017). Spectroscopic and modeling investigation of Eu (III)/U (VI) sorption on nanomagnetite from aqueous solutions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5493-5502. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.7b00829>

- Li, M., Liu, H., Chen, T., Dong, C., Sun, Y. (2019). Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium (VI) adsorption, *Science of the Total Environment*, 651, 1020-1028. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.259>
- Lu, S., Hu, J., Chen, C., Chen, X., Gong, Y., Sun, Y., & Tan, X. (2017). Spectroscopic and modeling investigation of efficient removal of U (VI) on a novel magnesium silicate/diatomite. *Separation and Purification Technology*, 174, 425-431. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.052>
- Lu, X., Ning, X. A., Lee, P. H., Shih, K., Wang, F., & Zeng, E. Y. (2017). Transformation of hazardous lead into lead ferrite ceramics: Crystal structures and their role in lead leaching. *Journal of hazardous materials*, 336, 139-145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.061>
- Lu, L., & Chen, B. (2018). Enhanced bisphenol A removal from stormwater in biochar-amended biofilters: Combined with batch sorption and fixed-bed column studies. *Environmental Pollution*, 243, 1539-1549. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.097>
- Luo, J., Sun, M., Ritt, C. L., Liu, X., Pei, Y., Crittenden, J. C., & Elimelech, M. (2019). Tuning Pb (II) adsorption from aqueous solutions on ultrathin iron oxychloride (FeOCl) nanosheets. *Environmental science & technology*, 53(4), 2075-2085. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.8b07027>
- Orumwense, F. F. (1996). Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 65(4), 363-369. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199604\)65:4<363::AIDJCTB435>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199604)65:4<363::AIDJCTB435>3.0.CO;2-3)
- Qu, J., Li, Y., Bi, F., Liu, X., Dong, Z., Fan, H., ... & Zhang, Y. (2024). Smooth vetch (*Vicia villosa* var.) coupled with ball-milled composite mineral derived from shell powder and Phosphate rock for remediation of Cadmium-polluted farmland: Insights into synergetic mechanisms. *ACS ES&T Engineering*, 4(8), 2054-2067. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.4c00177>
- Qu, J., Wang, S., Li, Z., Wei, S., Bi, F., Yan, S., ... & Zhang, Y. (2024). Highly efficient recovery of phosphate from water using cerium carbonate hydroxide-decorated magnetic biochar: a slow-release phosphate fertilizer for agricultural reuse. *ACS ES&T Engineering*, 4(12), 3045-3056, <https://doi.org/10.1021/acsestengg.4c00407>
- Thines, K. R., Abdullah, E. C., Mubarak, N. M., & Ruthiraan, M. (2017). Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 257-276. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.057>
- Wei, S., Tao, Y., Ma, M., Tong, W., Bi, F., Wang, L., ... & Zhang, Y. (2025). One-step microwave-assisted synthesis of MgO-modified magnetic biochar for enhanced removal of lead and phosphate from wastewater: Performance and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 354, 128936, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128936>
- Xing, B., Chen, T., Liu, H., Qing, C., Xie, J., & Xie, Q. (2017). Removal of phosphate from aqueous solution by activated siderite ore: Preparation, performance and mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 875-882. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.016>
- Yang, W., Lu, C., Liang, B., Yin, C., Lei, G., Wang, B., ... & Jing, Y. (2023). Removal of Pb (II) from aqueous solution and adsorption kinetics of corn stalk biochar. *Separations*. 10(8), 438. <https://doi.org/10.3390/separations10080438>
- Yu, M., Sun, Y., Shi, W., Wang, X., Zhang, C., & Ke, Q. (2025). Synthesis of high-performance magnetic biochar for adsorption of Ni²⁺ and Co²⁺ from spent lithium-ion battery effluent. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 100627, <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100627>
- Zhang, X., Han, Y., Li, Y., & Sun, Y. (2017). Effect of heating rate on pyrolysis behavior and kinetic characteristics of siderite. *Minerals*, 7(11), 211. <https://doi.org/10.3390/min7110211>
- Zhang, Z., Liu, H., Lu, P., Chen, T., & Ma, W. (2018). Nanostructured α -Fe₂O₃ derived from siderite as an effective Hg (II) adsorbent: Performance and mechanism. *Applied Geochemistry*, 96, 92-99. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.06.016>