



## Investigating the efficiency of hydrochar nanocomposite in removing cadmium from aqueous solution using response surface

Abolfazl Khademi Jolgenejad <sup>1</sup>✉ | Majid Fekri <sup>2</sup> | Majid Hejazi-Mehrizi <sup>3</sup>

1. Department of Soil Science, Agriculture Faculty, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran. E-mail: [AbolfazlKhademi@agr.uk.ac.ir](mailto:AbolfazlKhademi@agr.uk.ac.ir)

2. Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran. E-mail: [mfekri@uk.ac.ir](mailto:mfekri@uk.ac.ir)

3. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran. Email: [mhejazi@uk.ac.ir](mailto:mhejazi@uk.ac.ir)

### Article Info

**Article type:** Research Article

#### Article history:

**Received:** June. 14, 2024

**Revised:** Nov. 4, 2024

**Accepted:** Dec. 29, 2024

**Published online:** April. 2025

#### Keywords:

Aqueous Solution,  
Nanoparticle,  
Response Surface,  
Sodium Citrate.

### ABSTRACT

This study aims to synthesize and investigate the effect of hydrochar modified with zero-valence zinc nanoparticles and stabilized with sodium citrate (HC@nZVZ@SC) on removing cadmium from an aqueous solution under the influence of factors affecting the removal. For this purpose, the effective factors on removal include adsorbent dose, contact time, initial concentration, and pH using the response surface method (RSM) based on the central cube design (CCD) to optimize the removal of cadmium (Cd) ions by HC@nZVZ@SC from aqueous solutions. Also, SEM-EDX, FTIR, and XRD methods were used to check the successful loading of zero-valent zinc nanoparticles on hydrochar. SEM-EDX, FTIR, and XRD results showed that zero valence zinc nanoparticles were successfully loaded on hydrochar. The low P value (<0.0001) and high R<sup>2</sup> (0.98) showed that the prediction of cadmium removal from aqueous solution by the adsorbent was done well and with high accuracy by the CCD model. The results showed that the optimal removal of cadmium was achieved at pH = 7, the initial concentration was 75 mg/L, the contact time was 60 minutes, and the adsorbent dose was 1.5 g/L, which was 91.35%. In general, the results of this study showed that hydrochar modified with zero-valent zinc nanoparticles and stabilized with sodium citrate can be used as an inexpensive and high-efficiency adsorbent in removing heavy metals from wastewater. Also, the central cube design should be used as an efficient and low-cost method in modeling and optimizing the removal of pollutants from aqueous solution.

Cite this article: Khademi Jolgenejad, A., Fekri, M., & Hejazi-Mehrizi, M. (2025). Investigating the efficiency of hydrochar nanocomposite in removing cadmium from aqueous solution using response surface, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 56 (2), 483-501. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.378040.669732>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.



DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.378040.669732>

## EXTENDED ABSTRACT

### Introduction

Heavy metal pollution, including cadmium (Cd) pollution, is a global environmental problem due to its non-biodegradability and high accumulation ability. Adsorption is considered one of the most important and effective wastewater and control technologies because it provides an economical and efficient way to remove pollutants from wastewater. Among the common adsorbents, hydrochar (HC) has been considered a promising adsorbent for the removal of heavy metals from terrestrial ecosystems and water resources due to its advantages, such as cost-effectiveness and environmental compatibility. However, due to surface characteristics, heterogeneous nature, and low porous structures, the application of pristine hydrochar is limited. Deposition of metal nanoparticles on porous substrates such as hydrochar by increasing the number of adsorption sites and specific surface area, reaction mechanism, and thermal stability improves their properties and, at the same time, increases their resistance against oxidation. However, due to nanometals' surface energy and high activity, they tend to oxidize and accumulate quickly during loading, causing them to be unevenly dispersed on the surfaces of the substrates and thus lose their reactivity. Therefore, it is necessary to use a stabilizer to disperse and stabilize nanometals before modifying porous surfaces with metal nanoparticles. Therefore, this study aims to load nanoparticles of zero-valent zinc (nZVZ) on hydrochar obtained from pistachio pulp and stabilize the nanoparticles with sodium citrate (SC) to be used as an efficient adsorbent for the removal of cadmium from an aqueous solution.

### Methods and Materials

Pistachio pomace as biomass for biochar production was obtained from a pistachio processing terminal in Anar City, Kerman province. To prepare HC@nZVZ@SC nanocomposite, 1.1468 g of  $ZnCl_2$  was added to 940 ml of deionized water. Then 110 ml of sodium citrate solution (1 g per 100 ml) was added to it (the sodium citrate concentration in the system is 0.1 percent). After stirring for 30 min, 550 mg of hydrochar was added to the suspension. Then, dropwise, 50 ml of  $NaBH_4$  was added to deposit the nZVZ particles stabilized by sodium citrate on the hydrochar. After 23 hours of aging, it was smooth and dry. Several methods, including XRD, SEM, EDX, and FTIR, were used to check the characteristics of the prepared adsorbent. The cadmium adsorption experiments were carried out by hydrochar adsorbent modified with nZVZ and sodium citrate prepared in batch mode. The effect of effective parameters on the absorption process included the initial concentration of cadmium (concentrations of 25, 50, 75, 100, and 125  $mg L^{-1}$ ), contact time (20, 40, 60, 80, and 100 min), pH (3, 5, 7, 9, and 11), and adsorbent amount (0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5  $g L^{-1}$ ). The response surface method (RSM) based on the central cube design (CCD) was designed to optimize the removal of cadmium (Cd) ions by HC@nZVZ@SC from aqueous solutions.

### Results and Discussion

SEM-EDX, FTIR, and XRD results showed that zero valence zinc nanoparticles were successfully loaded on hydrochar. According to the results obtained after adding HC@nZVZ@SC, the percentage of cadmium removal from the aqueous solution was 73–92%. The variance (ANOVA) results were analyzed to evaluate the significance of the main parameters and their interaction effects through P and F values. P values smaller than 0.05 and high F values indicate the significance of the proposed model. To achieve the maximum removal of cadmium from the aqueous solution by HC@nZVZ@SC, the parameters effective in the removal were optimized. The obtained results showed that the maximum removal of cadmium was obtained at a pH of 7, a contact time of 60 minutes, an adsorbent dose of 1.5, and an initial concentration of 75  $mg L^{-1}$ .

### Conclusion

In this study, pistachio hydrochar was modified with zero-valent zinc nanoparticles and stabilized with sodium citrate. The adsorbent obtained was used to remove cadmium from an aqueous solution under the influence of pH, concentration, contact time, and adsorbent dose. The cadmium removal process was optimized using the response surface method and Design Expert software. The results showed that zinc nanoparticles (nZVZ) were successfully loaded on hydrochar. According to the values of P, F, and  $R^2$ , it can be concluded that the quadratic model was suitable for analyzing the data on cadmium removal by modified hydrochar. Also, according to the obtained results, the optimal conditions for cadmium removal by HC@nZVZ@SC were pH 7, adsorbent dose 1.5  $g L^{-1}$ , contact time 60 minutes, and concentration 75  $g L^{-1}$ .

### Authors Contributions

Abolfazl Khademi-Jolgenejad: Carried out the experiment and analyzed the data. Wrote the manuscript. Discussed the results and contributed to the final manuscript. Majid Fekri: Conceived of the presented idea. Supervised the project (supervisor). Edited and reviewed the manuscript. Contributed to the final version of

the manuscript. And discussed the results and contributed to the final manuscript. Majid Hejazi-Mehrzi: Helped advise and review the project. (advisor). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript. 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.

**Ethical considerations**

The study was approved by the Ethics Committee of the University of Shahid Bahonar University of Kerman. The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

**Conflict of interest**

The authors declare no conflict of interest.

## بررسی کارایی نانو کامپوزیت هیدروچار در حذف کادمیم از محلول آبی با استفاده از سطح پاسخ

ابوالفضل خادمی جلگه‌نژاد<sup>۱</sup> | مجید فکری<sup>۲</sup> | مجید حجازی مهریزی<sup>۳</sup><sup>۱</sup>. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران. رایانامه: [Abolfazlkhademi@agr.uk.ac.ir](mailto:Abolfazlkhademi@agr.uk.ac.ir)<sup>۲</sup>. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران. رایانامه: [mfekri@uk.ac.ir](mailto:mfekri@uk.ac.ir)<sup>۳</sup>. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران. رایانامه: [mhejazi@uk.ac.ir](mailto:mhejazi@uk.ac.ir)

## چکیده

## اطلاعات مقاله

هدف از این مطالعه سنتز و بررسی تأثیر هیدروچار اصلاح شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی و تثبیت با سیترات سدیم (HC@nZVZ@SC) در حذف کادمیم از محلول آبی تحت تأثیر فاکتورهای مؤثر بر حذف است. بدین منظور عوامل مؤثر بر حذف شامل مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه و pH با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بر اساس طرح مکعب مرکزی (CCD) برای بهینه‌سازی حذف یون کادمیم (Cd) توسط هیدروچار اصلاح شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی و تثبیت با سیترات سدیم از محلول‌های آبی طراحی شد. همچنین برای بررسی بارگذاری موفق نانوذره روی صفر ظرفیتی بر روی هیدروچار از روش‌های طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (EDX)، طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) و طیف‌سنج پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج EDX، SEM، FTIR و XRD نشان داد که نانوذره روی صفر ظرفیتی با موفقیت بر روی هیدروچار بارگذاری شد. مقدار P-value کمتر از ۰/۰۰۰۱ و  $R^2$  بالا (۰/۹۸) نشان داد. پیش‌بینی حذف کادمیم از محلول آبی توسط جاذب به خوبی و با دقت بالا توسط مدل طرح مکعب مرکزی انجام شد. نتایج نشان داد که حذف بهینه کادمیم در  $pH=7$ ، غلظت اولیه ۷۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱/۵ گرم در لیتر به دست آمد که ۹۱/۳۵ درصد بود. به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که هیدروچار اصلاح شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی و تثبیت با سیترات سدیم می‌تواند به‌عنوان یک جاذب ارزان قیمت و با کارایی بالا در حذف فلزات سنگین از پساب به کار برده شود. همچنین طرح مکعب مرکزی به‌عنوان یک روش کارآمد و کم‌هزینه در مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف آلاینده‌ها از محلول آبی استفاده شود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۳/۲۵

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۸/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۹

تاریخ انتشار: اردیبهشت ۱۴۰۴

## واژه‌های کلیدی:

نانوذره،

سیترات سدیم،

محلول آبی،

سطح پاسخ.

استناد: خادمی جلگه‌نژاد، ابوالفضل؛ فکری، مجید؛ و حجازی مهریزی، مجید (۱۴۰۴). بررسی کارایی نانو کامپوزیت هیدروچار در حذف کادمیم از محلول آبی با استفاده

از سطح پاسخ، مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۶ (۲)، ۴۸۳-۵۰۱. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.378040.669732>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.378040.669732>

## مقدمه

آلودگی فلزات سنگین، از جمله آلودگی کادمیم (Cd) به دلیل زیست تخریب ناپذیری و توانایی انباشتگی بالا، یک مشکل زیست محیطی جهانی است (Li et al., 2019). کادمیم بسیار سمی است که می‌تواند سلامت محیط‌زیست را تهدید کند (Li et al., 2021) و همچنین باعث بروز بیماری‌های مختلف در اندام‌های مختلف انسان (مانند خون و سیستم قلبی عروقی) شود (Henriques et al., 2019).

با توجه به اثرات خطرناک کادمیم، سازمان جهانی بهداشت<sup>۱</sup> مقدار ۰/۵ میکروگرم کادمیم در لیتر را برای حد بحرانی این فلز سنگین در آب آشامیدنی تعیین کرده است (Algethami et al., 2023; Karunanayake et al., 2018). بنابراین، حذف موثر کادمیم از ساختار آب ضروری می‌باشد. تاکنون، فناوری‌های مختلف تصفیه مبتنی بر رسوب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی و غیره برای حذف کادمیم از آب استفاده شده‌اند (Khalbe & Matsuura, 2018; Luo et al., 2017). جذب در مقایسه با سایر روش‌ها، مهم‌ترین و موثرترین فناوری در کنترل و تصفیه پساب تلقی می‌شود و از نظر اقتصادی روشی کارآمد برای حذف آلاینده‌ها از پساب می‌باشد (Li et al., 2019).

در میان جاذب‌های رایج مانند زئولیت، پودر استخوان، بقایای آلی، بیوجار و کربن فعال، هیدروچار<sup>۲</sup> به دلیل مزایایی از جمله مقرون به صرفه بودن و سازگار بودن با محیط زیست، به‌عنوان یک جاذب امیدوارکننده برای حذف فلزات سنگین از اکوسیستم‌های زمینی همراه با منابع آبی مورد توجه قرار گرفته است (Zhang et al., 2022). هیدروچار نوعی بیوجار است که از طریق کربن‌سازی هیدروترمال (HTC<sup>۳</sup>) زیست‌توده مرطوب سنتز می‌شود (H. Chen et al., 2021). کربن‌سازی هیدروترمال تحت فشارهای ۱۰-۲ مگاپاسکال، دماهای نسبتاً پایین (۳۵۰-۱۵۰ °C) و زمان‌های ماندگاری خاص (۲۴-۰/۵ ساعت) انجام می‌شود (Sharma et al., 2020). هیدروچار دارای گروه‌های عاملی فراوانی مانند کربوکسیل و هیدروکسیل است (Liu et al., 2021). گزارش شده است که هیدروچار در حذف آلاینده‌ها، از جمله آلاینده‌هایی که ماهیت آلی و معدنی دارند، کارایی عالی دارند (Ismadji et al., 2016; Meili et al., 2019). با این وجود، به دلایلی از جمله ویژگی‌های سطحی، ماهیت ناهمگن و ساختارهای متخلخل کم، کاربرد هیدروچار بکر را محدود می‌کند (Al-Swadi et al., 2023; Inyang et al., 2010; Yao et al., 2013). گزارش شده است که ترکیب هیدروچار با مواد دیگر مانند پلیمرها، اکسیدها، نانوذرات، اسیدها و ... باعث بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هیدروچار و همچنین افزایش ظرفیت جذب آلاینده‌ها توسط آن می‌شود (Inyang et al., 2010; M. Zhang et al., 2013).

در دهه‌های اخیر، نانوتکنولوژی توجه تحقیقاتی شدیدی را در زمینه اصلاح محیط‌زیست به خود جلب کرده است (Cai, Zhao, et al., 2019; Kabir et al., 2018). نانوذرات موادی با اندازه‌های ۱-۱۰۰ نانومتر هستند که عمدتاً شامل ذرات مبتنی بر فلز با اندازه نانو (فلز با ظرفیت صفر، اکسیدهای فلزی و نانوذرات حاوی فلز)، کانی‌های رسی، گرافن، کربن فعال و نانولوله‌های کربنی می‌شوند (Chen et al., 2019; Li et al., 2018). نانوذرات مبتنی بر فلز به دلیل سطح ویژه بزرگتر، مکان‌های جذب بیشتر، فعالیت‌های سطحی بالاتر و خواص مکانیکی عالی در مقایسه با سایر نانو ذرات فعالیت بیشتری نسبت به آلاینده‌های مختلف، به‌ویژه فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی دارند (Teow & Mohammad, 2019). بنابراین، نانوذرات فلزی با موفقیت به‌عنوان جاذب، احیاکننده، اکسیدان و کاتالیزور برای حذف انواع فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی و سایر آلاینده‌های معدنی از محلول‌های آبی و اصلاح خاک آلوده استفاده شده است (Jiang et al., 2016; Lu et al., 2017; Siddiqui et al., 2019; Zou et al., 2016). با این حال، نانوذرات فلزی به دلیل انرژی سطحی و واکنش‌پذیری بالا و پایداری ضعیف در مقیاس‌های بزرگ مستعد تجمع هستند (Rodriguez-Narvaez et al., 2019). از این‌رو، واکنش‌پذیری آنها به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد یا حتی از بین می‌رود (Tan et al., 2015).

برای کاهش تجمع نانوذرات فلزی، معمولاً باید روی بسترهایی متخلخل به‌عنوان تکیه‌گاه مانند بیوجار، هیدروچار، خاک رس، اکسید گرافن، سیلیس، کربن فعال حمایت شوند (Chen et al., 2018; Oh et al., 2017; Sui et al., 2018; Tang et al., 2021). رسوب نانوذرات فلزی بر روی بسترهای متخلخل با افزایش تعداد مکان‌های جذب و سطح ویژه، مکانیسم واکنش و پایداری حرارتی باعث بهبود ویژگی‌های آنها می‌شود و در عین حال مقاومت آنها را در برابر اکسیداسیون افزایش می‌دهد (Fang et al., 2015). از سوی دیگر استفاده از بستر مناسب برای تثبیت نانوذرات باعث افزایش تجمع، شستشو و غیرفعال‌سازی سطحی نانوذرات فلزی می‌شود (Lim et al., 2018; Vunain et al., 2016). بنابراین، این روش نه تنها پایداری نانوذرات را افزایش می‌دهد، بلکه مزایای مواد بستر و نانوذرات را نیز حفظ می‌کند (Yang et al., 2019).

با این وجود، در نتیجه انرژی سطحی و فعالیت بالای نانوفلزات، تمایل اکسیدن شدن و تجمع سریع در طول بارگذاری باعث می‌شود

1. WHO  
2. HC  
3. Hydrothermal carbonization

که آن‌ها به‌طور ناهموار روی سطوح بسترها پراکنده شوند و در نتیجه واکنش‌پذیری خود را از دست بدهند (Stefaniuk et al., 2016; Zhao et al., 2016). بنابراین، لازم است قبل از اصلاح سطوح متخلخل با نانوذرات فلزی از یک تثبیت‌کننده برای پراکندگی و تثبیت نانوفلزات استفاده شود (Wang et al., 2021a). تثبیت‌کننده‌های شیمیایی و عوامل کمپلکس‌کننده متفاوتی در تحقیقات اخیر مانند کربوکسی متیل سلولز (CMC) (Wan et al., 2019; Zhang et al., 2019)، سیترات سدیم (SC) (Zhou et al., 2020)، پلی آکریل آمید (Cirtiu et al., 2011) و EDTA (He et al., 2016) استفاده شده است. سیترات سدیم (SC) غیرسمی، قابل تجزیه و یک افزودنی غذایی و صنعتی پرکاربرد با خواص کمپلکس و تخریب میکروبی است (Zhou et al., 2022).

روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> (RSM) ترکیبی از روش‌های آماری و ریاضی است که برای توسعه، بهبود و بهینه‌سازی فرایندها و برای ارزیابی اهمیت نسبی پارامترهای مختلف فرایند در حضور تعاملات پیچیده استفاده می‌شود (Jain et al., 2011). RSM در شیمی، فیزیک، زیست‌شناسی و تصفیه آب استفاده شده است. جذب زیستی فلزات سنگین با استفاده از RSM به ما این امکان را می‌دهد که مدل‌های ریاضی را با داده‌های تجربی با استفاده از حداقل تعداد آزمایش برای بدست آوردن پارامترهای بهینه تطبیق دهیم. این با هدف تحقق تصفیه آب در زمان کمتر و با هزینه کم انجام شد (Asfaram et al., 2016; Varala et al., 2016). بنابراین، هدف از این مطالعه، بارگذاری نانوذرات روی صفر ظرفیتی (nZVZ) بر روی هیدروچار حاصل از تفاله پسته و تثبیت نانوذرات به وسیله سیترات سدیم (SC) است تا به‌عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف کادمیم از محلول آبی استفاده شود.

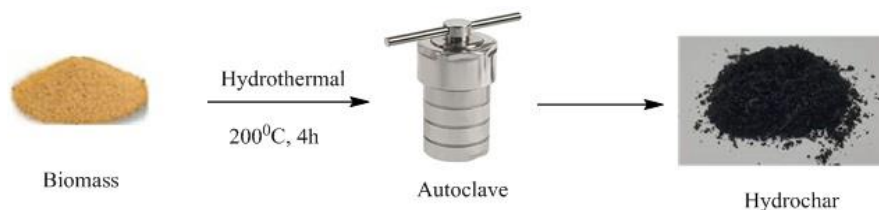
## مواد و روش‌ها

### تهیه مواد اولیه

تفاله پسته به‌عنوان زیست‌توده برای تهیه هیدروچار از یک ترمینال فراوری پسته در شهرستان انار در استان کرمان تهیه شد. زیست‌توده در ابتدا به‌منظور حذف نمک‌های محلول چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده سپس در آون خشک و سپس خرد و از الک ۱۰۰ مش عبور داده شد (Kong et al., 2017; Ramola et al., 2020).

### تهیه هیدروچار

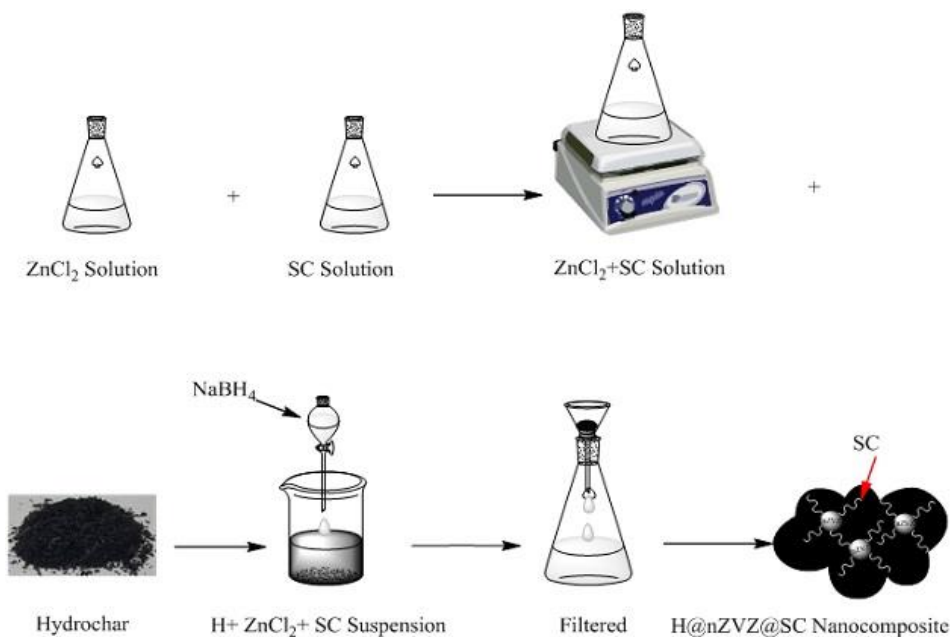
به منظور تهیه هیدروچار ابتدا ۵ گرم تفاله پسته آسیاب شده به همراه ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در اتوکلاو با دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد. محتویات مواد داخل اتوکلاو را از کاغذ صافی عبور داده و بخش جامد چندین مرحله با آب مقطر به طور کامل شست‌وشو و به آون منتقل و با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شد (شکل ۱) (Fang et al., 2015). پس از تهیه هیدروچار و عبور آن‌ها از الک ۲ میلی‌متری ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد.



شکل ۱. مراحل تهیه هیدروچار

### تهیه نانوکامپوزیت H@nZVZ@SC

برای تهیه نانوکامپوزیت H@nZVZ@SC از روش لیو و همکاران (Lyu et al., 2016) (۲۰۱۶) و وانگ و همکاران (Wang et al., 2021a) استفاده شد. ۱/۱۴۶۸ گرم  $ZnCl_2$  به ۹۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه و سپس ۱۱۰ میلی‌لیتر محلول سیترات سدیم ۰/۱ درصد (۱ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر) به آن اضافه شد. سپس ۵۵۰ میلی‌گرم هیدروچار و ۵۰ میلی‌لیتر  $NaBH_4$  به سوسپانسیون اضافه شد تا ذرات nZVZ تثبیت شده توسط سیترات سدیم روی هیدروچار رسوب کند. پس از ۲۳ ساعت استراحت به منظور رسوب، صاف و خشک شد (شکل ۲).



شکل ۲. مراحل تهیه نانو کامپوزیت H@nZVZ@SC

### ویژگی‌های جاذب‌های تهیه شده

جهت بررسی ویژگی‌های جاذب‌های تهیه شده از چندین روش از جمله BET، SEM، EDX، FTIR استفاده شد. از SEM و EDX برای بررسی مورفولوژی سطح، ساختار و شکل بلوری و نیز ترکیب شیمیایی عنصری نمونه‌ها استفاده شد. مطالعه گروه‌های عاملی یا پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FTIR انجام شد.

### بررسی تأثیر جاذب‌های مختلف بر ویژگی‌های جذب کادمیم در محلول آبی

در این مطالعه، به منظور بررسی تأثیر همزمان اثر متغیرهای محیطی بر روی مقدار جذب از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح مکعب مرکزی به وسیله نرم افزار Design - Expert ۷ استفاده شد. برای تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقدار ویژگی‌ها و در نهایت آنالیز داده‌های به دست آمده، از نرم افزار Design - Expert ۷ استفاده شد.

آزمایش‌های جذب کادمیم به وسیله جاذب H@NZVZ@SC تهیه شده در حالت ناپیوسته<sup>۱</sup> شد و تأثیر پارامترهای موثر بر فرایند جذب شامل غلظت اولیه کادمیم (غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه)، pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) و مقدار جاذب (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم بر لیتر) بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها محلول مادر حاوی ۱ mg L<sup>-1</sup> از نیترات کادمیم تهیه شد و غلظت‌های متفاوت با رقیق کردن مقادیر مشخصی از محلول مادر به دست آمد. آزمایش‌های جذب در لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری انجام شد (Singh et al., 2021). بعد از هر مرحله، عصاره جمع‌آوری شده و غلظت کادمیم با دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی قرائت گردید. تعیین شرایط بهینه حذف، با استفاده از روش سطح پاسخ انجام گرفت.

مقدار یون‌های کادمیم جذب شده به وسیله جاذب، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقی‌مانده با استفاده از معادله (۱) و درصد جذب یون‌ها با استفاده از معادله (۲) محاسبه می‌گردد (Zhan et al., 2016).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$\text{درصد جذب} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

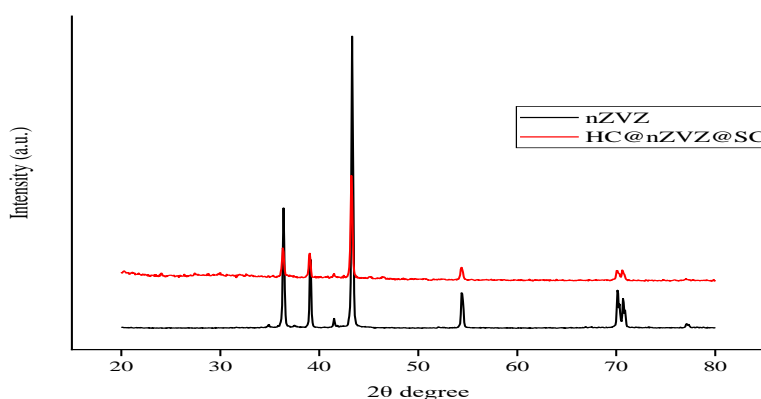
که در این معادلات C<sub>0</sub> و C<sub>e</sub> به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم مورد نظر در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول حاوی عنصر برحسب لیتر و m جرم جاذب برحسب گرم است

## نتایج و بحث

### ویژگی‌های nZVZ و HC@nZVZ@SC

#### آنالیز XRD

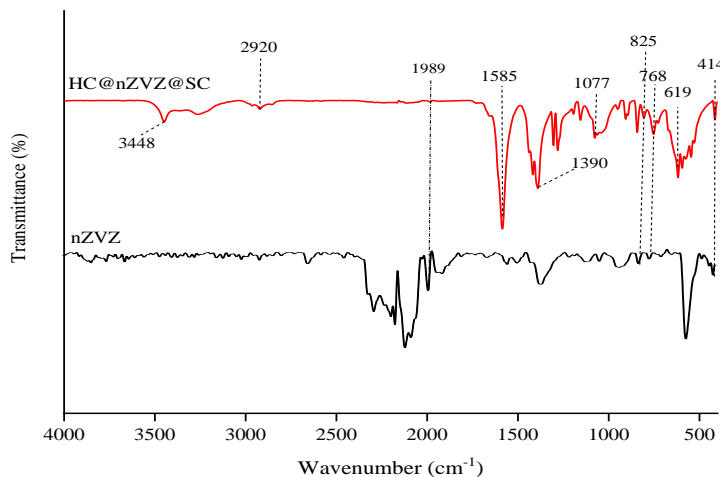
ساختار nZVZ و HC@nZVZ@SC از طریق تجزیه و تحلیل XRD مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳). قله‌های  $36/34^\circ$ ،  $39/06^\circ$ ،  $43/28^\circ$ ،  $54/36^\circ$ ،  $70/11^\circ$  و  $77/2^\circ$  مطابق با JCPDS number 00-004-0784 به نانوذرات روی نسبت داده می‌شود (Kumar et al., 2020; Shunmuga Sundaram et al., 2020; Mohan & Renjanadevi, 2016). 2018; که نشان می‌دهد نانوذرات روی صفر ظرفیتی با موفقیت بر روی هیدروچار بارگذاری شدند. همچنین مطابق با (شکل ۳) بعد از بارگذاری نانوذره بر روی هیدروچار شدت پیک‌های آن کاهش یافت.



شکل ۳. الگوی xrd نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZVZ) و هیدروچار اصلاح شده با نانوذره روی و سیترات سدیم (HC@nZVZ@SC)

#### آنالیز FTIR

به منظور بررسی گروه‌های عاملی HC@nZVZ@SC آنالیز FTIR انجام شد (شکل ۴). پیک‌های  $3448\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی OH نسبت داده شد (Liang et al., 2017; Wang et al., 2021a). پیک  $2920\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاش کششی C-H است (Lee & Shin, 2021; Reddy et al., 2021). پیک  $1585\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی C=C اختصاص داده شدند (Chen et al., 2020). پیک  $1390\text{ cm}^{-1}$  به پیوند کششی C=O اختصاص دارد (Faghihzadeh et al., 2016). پیک  $1077\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده گروه‌های C-O است (Van et al., 2021). پیک  $768\text{ cm}^{-1}$  به کشش C-O اختصاص دارد (Lin et al., 2017). حضور ترکیبات معطر و هتروآروماتیک در محدوده  $619\text{ cm}^{-1}$  تا  $414\text{ cm}^{-1}$  توسط ارتعاشات تکان‌دهنده C-H تأیید می‌شود (Yu et al., 2020). مطابق با شکل ۲ پیک‌های  $825\text{ cm}^{-1}$ ،  $768\text{ cm}^{-1}$  و  $414\text{ cm}^{-1}$  به Zn اختصاص دارند (Lupa et al., 2018; Rathod et al., 2017; Rauf et al., 2021) که بعد از بارگذاری بر روی هیدروچار شدت آن‌ها کاهش یافت. با توجه به نتایج به دست آمده نانوذره روی صفر ظرفیتی با موفقیت بر روی هیدروچار بارگذاری شد.

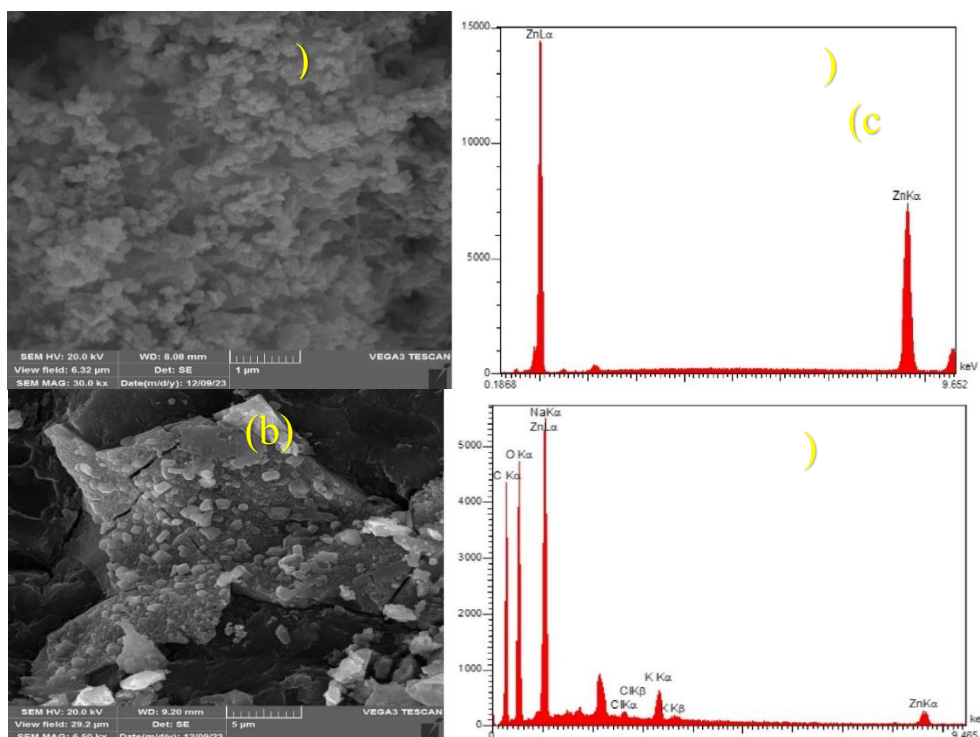


شکل ۴. آنالیز FTIR نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZVZ) و هیدروچار اصلاح شده با نانوذره روی و سیترات سدیم (HC@nZVZ@SC)



### آنالیز SEM-EDX

تجزیه و تحلیل SEM-EDX برای بررسی مورفولوژی سطح و ترکیب عنصری nZVZ و HC@nZVZ@SC انجام شد (شکل ۵). با توجه به شکل (۳.ب) مشخص می‌شود سطح HC@nZVZ@SC خشن‌تر، nZVZ به‌صورت ذرات کروی تجمع یافته و به‌طور ناهموار به سطح هیدروچار چسبیده است. از آنجایی که روی در اندازه نانو بسیار فعال به‌راحتی تجمع می‌یابد (Luna-Martínez et al., 2011) و سطح هیدروچار دارای بار منفی است (Yang & Jiang, 2014). بدیهی است که قابلیت پراکندگی nZVZ پس از تثبیت SC بهبود یافته است و مقدار زیادی از ساختارهای متراکم ورقه‌ای نانوفلز بر روی سطح هیدروچار تشکیل می‌شود که سطح ویژه‌ای را برای جذب کادمیم فراهم می‌کند (Gupta et al., 2020; Zhang et al., 2020; Noshirvani et al., 2017; Wang et al., 2021b). نتایج مشابهی در سایر مطالعات به‌دست آمد (Gupta et al., 2020; Zhang et al., 2020; Noshirvani et al., 2017; Wang et al., 2021b). نتایج EDX همچنین ثابت می‌کند که نانوذره روی صفر ظرفیتی با موفقیت بر روی هیدروچار بارگذاری شد که با نتایج SEM، XRD و FTIR مطابقت دارد.



شکل ۵. تصاویر SEM نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZVZ) (a)، هیدروچار اصلاح شده با نانوذره روی و سیترات سدیم (HC@nZVZ@SC) (b) و طیف EDX نانوذره روی صفر ظرفیتی (c)، هیدروچار اصلاح شده با نانوذره روی و سیترات سدیم (HC@nZVZ@SC) (d)

### حذف کادمیم از محلول‌های آبی

مدل‌سازی حذف کادمیم به وسیله HC@nZVZ@SC با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)

در بررسی حذف کادمیم از محلول آبی به وسیله HC@nZVZ@SC، پس از طراحی تعداد و نوع عوامل تأثیرگذار به وسیله مدل طراحی مرکب مرکزی (CCD) نتایج حاصل از حذف کادمیم در جدول ۱ آورده شده است. مطابق با نتایج به‌دست آمده پس از افزودن HC@nZVZ@SC درصد حذف کادمیم از محلول آبی ۹۲-۷۳ بود.

جدول ۲ نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) برای ارزیابی معنی‌دار بودن پارامترهای اصلی و اثرات برهمکنش آن‌ها از طریق مقدار P و F مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر P کوچکتر از ۰/۰۵ و F زیاد نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل پیشنهادی است. بر اساس نتایج تجزیه واریانس از مدل برازش شده بر مقدار حذف کادمیم به‌وسیله جاذب مورد مطالعه، F-value برابر ۷۴/۹۵ و P-value کوچکتر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل نهایی حذف کادمیم به‌وسیله HC@nZVZ@SC نشان داد که مدل برازش شده به‌منظور شبیه‌سازی و پیش‌بینی فرآیند حذف کادمیم از محلول آبی به‌وسیله HC@nZVZ@SC معنی‌دار است. همچنین مقدار ضریب تبیین  $(R^2)$  برابر ۰/۹۸۶ برای HC@nZVZ@SC نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی برای پیش‌بینی مقادیر تجربی است. علاوه بر این، مقادیر  $R^2$  مشاهده شده و  $R^2$  پیش‌بینی شده



نزدیک به یکدیگر هستند و همبستگی قابل قبولی بین مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده پشتیبانی می‌کنند.

جدول ۱. نتایج طراحی آزمایش‌های انجام شده مطابق روش مرکب مرکزی برای حذف کادمیم به وسیله HC-nZVZ-SC

Factors	Unit	Code	Levels				
			- $\alpha$	Low (-1)	Center (0)	High (+1)	+ $\alpha$
غلظت کادمیم	mg L <sup>-1</sup>	X <sub>1</sub>	۲۵	۵۰	۷۵	۱۰۰	۱۲۵
زمان تماس	min	X <sub>2</sub>	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰
pH	-	X <sub>3</sub>	۳	۵	۷	۹	۱۱
مقدار جاذب	g L <sup>-1</sup>	X <sub>4</sub>	۰/۵	۱	۱/۵	۲	۲/۵

Run	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Cd <sup>2+</sup> removal %
					HC-nZVZ-SC
۱	۱۰۰	۸۰	۹	۱	۸۶/۳
۲	۵۰	۴۰	۵	۲	۸۱/۵۷
۳	۵۰	۴۰	۹	۱	۸۶/۵۷
۴	۱۰۰	۴۰	۵	۲	۷۹
۵	۵۰	۸۰	۹	۲	۸۸/۸۶
۶	۱۲۵	۶۰	۷	۱/۵	۸۵/۱۲
۷	۵۰	۸۰	۵	۲	۸۵
۸	۱۰۰	۸۰	۹	۲	۸۴/۶۷
۹	۷۵	۶۰	۷	۱/۵	۹۰
۱۰	۲۵	۶۰	۷	۱/۵	۸۷
۱۱	۷۵	۶۰	۷	۱/۵	۸۹
۱۲	۷۵	۶۰	۷	-/۵	۸۸/۳۶
۱۳	۵۰	۸۰	۹	۱	۹۱
۱۴	۱۰۰	۴۰	۹	۱	۸۹
۱۵	۷۵	۶۰	۷	۱/۵	۹۲
۱۶	۱۰۰	۸۰	۵	۲	۷۹
۱۷	۱۰۰	۸۰	۵	۱	۸۴/۵۷
۱۸	۵۰	۴۰	۵	۱	۸۳/۵۴
۱۹	۷۵	۶۰	۷	۲/۵	۸۶/۶۸
۲۰	۷۵	۶۰	۷	۱/۵	۹۰/۴۲
۲۱	۷۵	۶۰	۱۱	۱/۵	۸۶
۲۲	۷۵	۶۰	۷	۱/۵	۹۰
۲۳	۷۵	۶۰	۷	۱/۵	۹۱/۳۵
۲۴	۷۵	۲۰	۷	۱/۵	۸۸
۲۵	۷۵	۱۰۰	۷	۱/۵	۸۹/۶۷
۲۶	۵۰	۴۰	۹	۲	۸۸/۱۶
۲۷	۱۰۰	۴۰	۵	۱	۸۱
۲۸	۷۵	۶۰	۳	۱/۵	۷۳
۲۹	۵۰	۸۰	۵	۱	۹۰
۳۰	۱۰۰	۴۰	۹	۲	۹۲

جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم کاهش یافته برای جذب کادمیم به وسیله HC@nZVZ@SC

HC-nZVZ-SC		
Source of variation	P-value	DF
A	<./...۱	۱
B	<./...۱	۱
C	<./...۱	۱
D	<./...۱	۱
AB	<./...۱	۱
AC	<./...۳۵۱	۱
AD	<./...۱۱۹	۱
BC	<./...۱	۱
BD	<./...۱	۱
CD	<./...۱۸۱	۱
A <sup>2</sup>	<./...۱	۱
B <sup>2</sup>	<./...۴۹	۱
C <sup>2</sup>	<./...۱	۱
D <sup>2</sup>	<./...۲۰	۱
Model	<./...۱	۱
Sum of square		۱۴۶/۱۶
Mean square		۳۶/۵۴
F-value		۷۴/۹۵
Lack of Fit		۰/۵۴۲۴
R <sup>2</sup>		۰/۹۸۶۳
Adjusted R <sup>2</sup>		۰/۹۷۳۶
Predicted R <sup>2</sup>		۰/۹۴۱۲
Std. Dev.		۰/۶۹۸۲
C.V. %		۰/۷۶۹۶
Adeq Precision		۳۷/۰۳

با توجه به نتایج، یک رابطه تجربی بین متغیرهای مستقل در واحدهای رمزگذاری نشده و راندمان حذف کادمیم برای HC@nZVZ@SC به دست آمد:

$$R_{\%} = 90/46 - 0/955 A + 0/495 B + 2/87 C - 0/711 D - 1/3425 AB + 0/87 AC - 1/1475 BC - 0/934 BD + 0/96 CD - 1/0735 A^2 - 2/713 C^2 - 0/708 D^2$$

که در آن A، B، C، و D به ترتیب غلظت کادمیم، زمان تماس، pH و مقدار جاذب هستند.

#### اثر عوامل مختلف بر حذف کادمیم به وسیله HC@nZVZ@SC

##### اثر متقابل غلظت اولیه کادمیم و زمان تماس

اثر متقابل غلظت اولیه کادمیم و زمان تماس در شکل (۶.a) نشان داده شده است. در سطوح بالای غلظت کادمیم با افزایش زمان تماس راندمان حذف کادمیم کاهش یافت. همچنین در زمان تماس‌های پایین با افزایش غلظت کادمیم درصد حذف افزایش و در زمان تماس‌های بالا با افزایش غلظت کادمیم درصد حذف کاهش یافت. این احتمالاً به این دلیل است که در ابتدای واکنش مکان‌های فعال خالی زیادی بر روی جاذب برای اتصال یون‌های کادمیم وجود داشت و درصد حذف زیاد است اما بتدریج با افزایش زمان به دلیل اینکه مکان‌های جذب توسط کادمیم اشغال شدند درصد حذف کاهش یافت. نتایج مشابهی توسط اقبال و همکاران (۲۰۲۱) به دست آمد (Iqbal et al., 2021). اما در سطوح پایین غلظت با افزایش زمان تماس درصد حذف افزایش پیدا کرد که احتمالاً به دلیل افزایش سطوح تماس موجود برای کادمیم است (Saffari, 2018).

### اثر متقابل غلظت اولیه کادمیم و pH

شکل (۶.ب) اثر متقابل غلظت اولیه کادمیم و pH را نشان می‌دهد. pH اولیه محیط از جمله عوامل کلیدی موثر بر عملکرد حذف توسط جاذب‌های زیستی است (Hammo et al., 2021). راندمان حذف کادمیم به تدریج با کاهش pH محلول کاهش یافت. این ممکن است به این دلیل باشد که گروه‌های عاملی سطح HC@nZVZ@SC در pH پایین پروتونیزه می‌شوند و دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های کادمیم آزاد و گروه‌های عاملی سطحی جاذب دارای بار مثبت ایجاد می‌کنند. همچنین، pH پایین محلول باعث رقابت برای مکان‌های جذب بین یون‌های کادمیم و یون‌های هیدروژن می‌شود که منجر به راندمان حذف پایین در pH‌های پایین است. نتایج مشابهی در سایر مطالعات به دست آمد (Deng et al., 2017; Ji et al., 2022; Shan et al., 2020; Wu et al., 2022; H. Zhang et al., 2020). با افزایش pH راندمان حذف کادمیم افزایش یافت. این افزایش حذف فلزات سنگین در مقادیر pH بالاتر را می‌توان به کاهش رقابت جذب بین یون‌های کادمیم و پروتون نسبت داد. از طرفی به دلیل پروتون‌زدایی گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک مقادیر pH بالاتر باعث افزایش بار منفی روی سطح جاذب و در نتیجه منجر به کاهش دافعه الکترواستاتیکی بین کادمیم و سطح جاذب می‌شود (Cai, Xu, et al., 2019). همچنین کاهش مجدد راندمان حذف در pH‌های بالا ممکن است به دلیل وجود بیش از حد یون‌های OH- باشد که مانعی برای انتشار یون‌های کادمیم با بار مثبت در pH بالاتر باشد (Yan et al., 2020).

### اثر متقابل غلظت اولیه کادمیم و مقدار جاذب

در شکل (۶.ج) اثر متقابل غلظت اولیه کادمیم و مقدار جاذب آورده شده است. از آنجایی که افزایش حذف آلاینده مستقیماً با تعداد محل‌های اتصال فعال جاذب متناسب است، مقدار جاذب زیستی تأثیر عمده‌ای بر فرآیند جذب زیستی دارد (Rahaman et al., 2021). نمودارها نشان می‌دهد که در غلظت‌های مختلف کادمیم با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین در مقادیر مختلف جاذب با افزایش غلظت کادمیم مقدار حذف در ابتدا افزایش یافت و سپس بعد از رسیدن به یک غلظت مشخص کاهش یافت. این افزایش در عملکرد راندمان حذف را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که به دلیل افزایش سطح زیست جاذب، مکان‌های اتصال بیشتری فراهم شده است (Zubair et al., 2008). از سوی دیگر، در توضیح کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب، می‌توان برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، تداخل بین گروه‌های عاملی، در دسترس بودن املاح و کاهش اختلاط در سطوح بالاتر جاذب اشاره کرد (Hammo et al., 2021).

### اثر متقابل pH و زمان تماس

شکل (۶.د) اثر متقابل pH و زمان تماس را بر راندمان حذف کادمیم نشان می‌دهد. در زمان تماس‌های مختلف با افزایش pH درصد حذف در ابتدا افزایش و سپس مقدار کمی کاهش یافت که این تغییرات در زمان‌های پایین‌تر ملموس‌تر بود. همچنین در pH مختلف با افزایش زمان تماس درصد حذف کادمیم کاهش یافت و این کاهش در pH‌های بالاتر واضح بود. اعتماد و همکاران (۱۳۸۸) نیز در مطالعات خود برای حذف فلزات سنگین مس و سرب از محلول‌های آبی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به عنوان جاذب بکار بردند و اثر بهینه پارامترهای زمان تماس و pH را بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار دادند که براساس نتایج نشان داده شده، بالاترین راندمان جذب در دمای ۲۵ °C، زمان ۱۰ دقیقه و pH = ۵ برای مس و pH = ۶ برای سرب به دست آمد که هر دو فلز مورد مطالعه از معادله سینتیک جذب نیز پیروی می‌کنند.

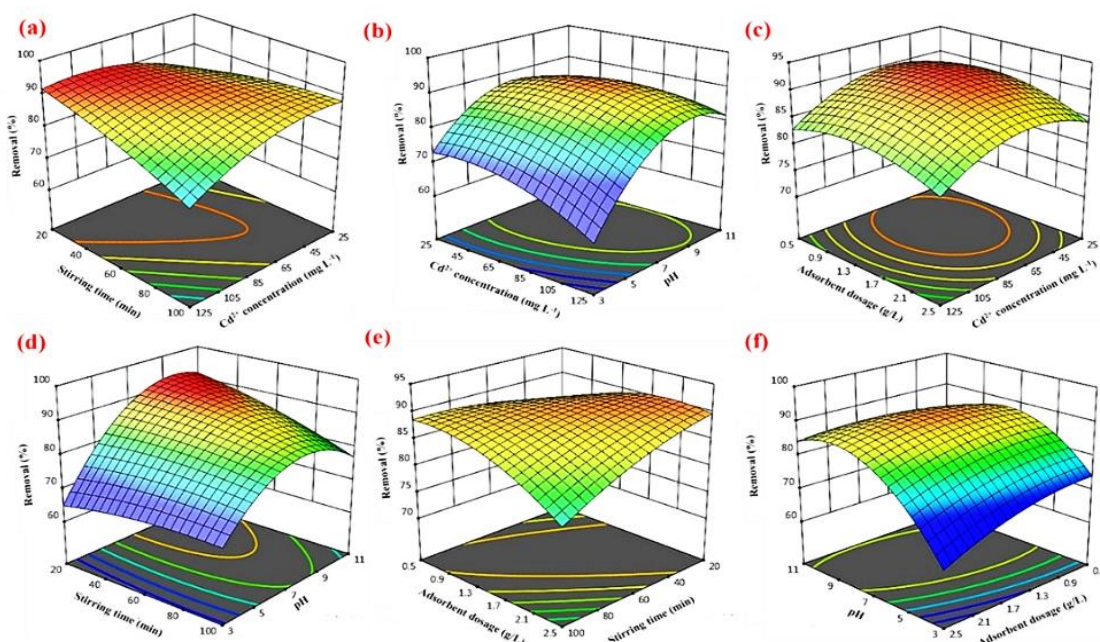
### اثر متقابل زمان تماس و مقدار جاذب

اثرات متقابل زمان تماس و مقدار جاذب بر حذف کادمیم در شکل (۶.ه) نشان داده شده است. در سطوح بالای مقدار جاذب با افزایش زمان راندمان حذف کادمیم کاهش یافت و در سطوح پایین مقدار جاذب برعکس بود. در واقع حداکثر حذف کادمیم در زمان تماس‌های بالا در کمترین مقدار جاذب و در زمان تماس‌های پایین در بیشترین مقدار جاذب اتفاق افتاد. در پژوهش بهرامی و همکاران (۱۳۹۱) نیز نشان داده شد که در زمان‌های اولیه سرعت جذب بسیار بالا بود، به طوری که در ۲ دقیقه اول بیش از ۳۰ درصد و پس از گذشت ۱۵ دقیقه، ۶۵ درصد کادمیم از محصول جدا و جذب گردید. بنابراین با گذشت زمان، ظرفیت جذب افزایش اما شدت جذب روند کاهشی داشت که پس از گذشت ۳۰ دقیقه ظرفیت جذب ثابت ماند.

### اثر متقابل pH و مقدار جاذب

شکل (۶.ف) اثر متقابل pH و مقدار جاذب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در pH پایین (pH=۳)، راندمان حذف با افزایش مقدار جاذب کاهش یافت، اما در pH بالا (pH=۱۱)، راندمان حذف در مقدارهای بالای جاذب افزایش یافت که ممکن است به این

دلیل باشد که مکان‌های جذب در دسترس جذب به طور کامل در مقدار جذب بالاتر در مقایسه با مقدار جذب کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین، ممکن است ظرفیت جذب با افزایش مقدار جذب کاهش یابد. علاوه بر این، افزایش مقدار جذب ممکن است باعث تجمع جذب شود و در نتیجه، مکان‌های جذب موجود به دلیل چگالی جذب کاهش یابد. در تحقیقات Anirudhan و Raji (1997) و Anirudhan و Krishnan (2003) در زمینه جذب کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده، نشان داده شد که در pHهای اسیدی محدوده ۳ و ۴ بار سطح جذب مثبت بدست آمد و سبب دفع یون‌های Cd شده و همچنین بین یون‌های  $H^+$  موجود در محیط و یون‌های Cd برای جذب شدن بر روی جذب رقابت ایجاد و موجب کاهش مقادیر جذب توسط جذب شد. علاوه بر آن در pHهای ۶ و ۷ نیز در نقطه صفر بار الکتریکی، بار مثبت ذرات کاهش می‌یابد و به دلیل ایجاد بار منفی در سطح جذب توسط گروه‌های عاملی، ظرفیت جذب کاتیون‌های  $Cd^{2+}$  روند افزایشی داشتند. در pHهای بالاتر از ۶ ابتدا بار نانوذره اصلاح شده مگنتیت در نقطه صفر بار الکتریکی خنثی شده و سپس با افزایش pH بار آن منفی می‌شود. همچنین آنیون  $OH^-$  محیط بیشتر شده و جهت واکنش با Cd با جذب رقابت می‌کند و مجموعه‌های هیدروکسیلی قابل حل  $Cd(OH)^-$  را تشکیل می‌دهد و باعث کاهش جذب کادمیم توسط جذب می‌گردد.



شکل ۶. نمودار سطح پاسخ برای اثر ترکیبی از: (a) غلظت  $Cd^{2+}$  ( $mg L^{-1}$ )، زمان هم زدن (min)، (b) غلظت  $Cd^{2+}$  ( $mg L^{-1}$ ) و pH و (c) مقدار جذب ( $g L^{-1}$ ) و غلظت  $Cd^{2+}$  ( $mg L^{-1}$ )، pH و زمان هم زدن (min)، (d) pH و زمان هم زدن (min) و مقدار جذب ( $g L^{-1}$ )، (e) زمان هم‌زدن (min) و مقدار جذب ( $g L^{-1}$ ) و مقدار جذب ( $g L^{-1}$ ) و pH و (f) مقدار جذب ( $g L^{-1}$ ) و مقدار جذب ( $g L^{-1}$ ) و pH.

### بهینه‌سازی مدل

از مهم‌ترین کاربردهای بهینه‌سازی مدل و توسعه مدل پیشبینی شاخص پاسخ، تعیین شرایط بهینه‌ای است که تحت تاثیر آن‌ها، مناسب‌ترین پاسخ به دست خواهد آمد. گرچه، دقت این پیشبینی مستقیماً به دقت مدل توسعه یافته بستگی دارد. در این مدل نرم‌افزار با استفاده از مدل و برخی محاسبات عددی، فهرستی از شرایط بهینه و پاسخ‌های پیشبینی شده متناظر را ارائه می‌دهد. به همین منظور برای رسیدن به حداکثر حذف کادمیم از محلول آبی توسط  $HC@nZVZ@SC$  پارامترهای مؤثر در حذف انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد حداکثر حذف کادمیم در  $pH=7$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جذب  $1/5$  گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۷۵ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. براساس نتایج پورپه‌الدینی زرنندی و همکاران (۱۳۹۸)، شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم‌افزار در  $pH$  برابر ۱۰ و نسبت جذب به فلز را ۴۰ گزارش دادند که این شرایط متناظر با سطوح پیشبینی شده از نمودار سه‌بعدی تاثیر متقابل این دو معیار نیز بود.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه هیدروچار پسته با نانوذره روی صفر ظرفیتی اصلاح و با سیترات سدیم تثبیت شد. جذب به دست آمده برای حذف کادمیم از محلول آبی تحت تاثیر فاکتورهای pH، غلظت، زمان تماس و مقدار جذب به کار برده شد. بهینه‌سازی فرایند حذف کادمیم توسط روش

سطح پاسخ و نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد. نتایج نشان داد که نانوذره روی (nZnVZ) با موفقیت بر روی هیدروچار بارگذاری شد. با توجه به مقادیر  $R^2$  و  $F, P$  می‌توان نتیجه گرفت که مدل درجه دوم برای تحلیل داده‌های حذف کادمیم توسط هیدروچار اصلاح شده مناسب بود. همچنین با توجه به نتایج به دست آمده شرایط بهینه برای حذف کادمیم به وسیله  $HC@nZnVZ@SC$  در pH برابر ۷، مقدار جاذب  $1/5$  گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت ۷۵ گرم در لیتر بود.

### "هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

### منابع

اعتماد، غلامرضا؛ باقری، روح اله و مرادی زانیانی، مرضیه (۱۳۸۸). مطالعه تجربی جداسازی یون‌های فلزات سنگین از محلول آبی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشانده شده با پلی (وینیل الکل). وزارت علوم، تحقیقات و فناوری - دانشگاه صنعتی اصفهان - دانشکده مهندسی شیمی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد.

بهرامی، مهدی؛ برومندنسب، سعید؛ کشکولی، حیدرعلی؛ فرخیان فیروزی، احمد و بابایی، علی اکبر (۱۳۹۱). حذف کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده. نشریه مهندسی منابع معدنی. دوره ۶(۳). ۲۲۱-۲۳۲.

پوربهاء‌الدینی زرنندی، مهلا؛ خوشدست، حمید؛ دره‌زرسکی، اسماعیل و وحیده شجاعی، وحیده (۱۳۹۸). حذف موثر کادمیم از محیط‌های آبی با کامپوزیتی از خاکستر سبک زغال سنگ و زیست سطح‌ساز رانولیبیدی. نشریه مهندسی منابع معدنی. دوره ۵(۳). ۱۰۷-۱۲۶.

### REFERENCES

- Algethami, J. S., Alhamami, M. A. M., Alqadami, A. A., Melhi, S., & Seliem, A. F. (2023). Adsorptive performance of a new magnetic hydrochar nanocomposite for highly efficient removal of cadmium ions from water: Mechanism, modeling, and reusability studies. *Environmental Technology & Innovation*, (32), 103404.
- Al-Swadi, H. A., Al-Farraj, A. S., Al-Wabel, M. I., Ahmad, M., Ahmad, J., Mousa, M. A., Rafique, M. I., & Usama, M. (2023). Kaolinite-composited biochar and hydrochar as low-cost adsorbents for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions. *Sustainability*, 15(22), 15978.
- Asfaram, A., Ghaedi, M., Ghezelbash, G. R., Dil, E. A., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Biosorption of malachite green by novel biosorbent *Yarrowia lipolytica* isf7: application of response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, (214), 249-258.
- Bahrami, M., Broumandnesb, S., Kashkouli, H.A., Farkhian Firouzi, A. and Babaei, A. A. (2011). Removal of cadmium from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. *Period* 6(3). 221-232. (inPersian)
- Bahrami, Mehdi; Borumandnasab, Saeed; Kashkouli, Haider Ali; Farkhian Firouzi, Ahmed and Babaei, Ali Akbar (2011). Removal of cadmium from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. *Journal of Mineral Resources Engineering*. Period 6(3). 221-232. (In Persian).
- Cai, C., Xu, J., Deng, N., Dong, X., Tang, H., Liang, Y., Jain, M., Garg, V. K., Kadirvelu, K., Sillanpa, M., Baltreanaite, J. K. E., Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Zhao, J. J., Shen, X. J., Domene, X., Alcañiz, J. M., Liao, X., ... Chang, J. J. (2019). Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions. *Scientific Reports*, 9(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46234-4>
- Cai, C., Zhao, M., Yu, Z., Rong, H., & Zhang, C. (2019). Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal (loid) contaminated sediments: A review. *Science of the Total Environment*, (662), 205-217.
- Chen, D., Wang, X., Wang, X., Feng, K., Su, J., & Dong, J. (2020). The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, (714), 136550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136550>
- Chen, H., Xu, J., Lin, H., Zhao, X., Shang, J., & Liu, Z. (2021). Arsenic removal via a novel hydrochar from livestock waste co-activated with thiourea and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, (419)(June), 126457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126457>
- Chen, Y., Liang, W., Li, Y., Wu, Y., Chen, Y., Xiao, W., Zhao, L., Zhang, J., & Li, H. (2019). Modification, application and reaction mechanisms of nano-sized iron sulfide particles for pollutant removal from soil and water: A review. *Chemical Engineering Journal*, (362), 144-159.

- Chen, Z., Wei, D., Li, Q., Wang, X., Yu, S., Liu, L., Liu, B., Xie, S., Wang, J., & Chen, D. (2018). Macroscopic and microscopic investigation of Cr (VI) immobilization by nanoscaled zero-valent iron supported zeolite MCM-41 via batch, visual, XPS and EXAFS techniques. *Journal of Cleaner Production*, (181), 745–752.
- Cirtiu, C. M., Raychoudhury, T., Ghoshal, S., & Moores, A. (2011). Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre-and post-grafted with common polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390(1–3), 95–104.
- Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., & Yan, Z. (2017). Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. *Journal of Colloid and Interface Science*, (506), 355–364. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.07.069>
- Etamed, Gholamreza; Bagheri, Ruholah and Moradi Zaniani, Marzieh (2008). Experimental study of separation of heavy metal ions from aqueous solution by magnetic iron oxide nanoparticles coated with poly(vinyl alcohol). Ministry of Science, Research and Technology - Isfahan University of Technology - Faculty of Chemical Engineering. Master's thesis. (*in Persian*) <https://elmmnet.ir/doc/10526626-85121>
- Faghihzadeh, F., Anaya, N. M., Schiffman, L. A., & Oyanedel-Craver, V. (2016). Fourier transform infrared spectroscopy to assess molecular-level changes in microorganisms exposed to nanoparticles. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, (1), 1–16.
- Fang, J., Gao, B., Chen, J., & Zimmerman, A. R. (2015). Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chemical Engineering Journal*, (267), 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>
- Fang, J., Gao, B., Chen, J., & Zimmerman, A. R. (2015). Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chemical Engineering Journal*, (267), 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>
- Gupta, S., Sireesha, S., Sreedhar, I., Patel, C. M., & Anitha, K. L. (2020). Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents. *Journal of Water Process Engineering*, (38)(May), 101561. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101561>
- Hammo, M. M., Akar, T., Sayin, F., Celik, S., & Akar, S. T. (2021). Efficacy of green waste-derived biochar for lead removal from aqueous systems: Characterization, equilibrium, kinetic and application. *Journal of Environmental Management*, (289)(January), 112490. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112490>
- He, D., Ma, X., Jones, A. M., Ho, L., & Waite, T. D. (2016). Mechanistic and kinetic insights into the ligand-promoted depassivation of bimetallic zero-valent iron nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 3(4), 737–744.
- Henriques, B., Coppola, F., Monteiro, R., Pinto, J., Viana, T., Pretti, C., Soares, A., Freitas, R., & Pereira, E. (2019). Toxicological assessment of anthropogenic Gadolinium in seawater: Biochemical effects in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Science of the Total Environment*, (664), 626–634.
- Inyang, M., Gao, B., Pullammanappallil, P., Ding, W., & Zimmerman, A. R. (2010). Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 101(22), 8868–8872.
- Iqbal, J., Shah, N. S., Sayed, M., Niazi, N. K., Imran, M., Khan, J. A., Khan, Z. U. H., Hussien, A. G. S., Polychronopoulou, K., & Howari, F. (2021). Nano-zerovalent manganese/biochar composite for the adsorptive and oxidative removal of Congo-red dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, (403)(May 2020), 123854. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123854>
- Ismadji, S., Tong, D. S., Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A., Yu, W. H., & Zhou, C. H. (2016). Bentonite hydrochar composite for removal of ammonium from Koi fish tank. *Applied Clay Science*, (119), 146–154.
- Jain, M., Garg, V. K., & Kadirvelu, K. (2011). Investigation of Cr (VI) adsorption onto chemically treated *Helianthus annuus*: optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 102(2), 600–605.
- Ji, Y., Zheng, N., An, Q., Sun, S., Wang, S., Li, X., Li, P., Hua, X., Dong, D., Zhao, C., Li, Z., & Zhang, W. (2022). The effect of carbonization temperature on the capacity and mechanisms of Cd(II)-Pb(II) mixtures adsorption by wood ear mushroom sticks derived biochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, (239)(January), 113646. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113646>
- Jiang, D., Zeng, G., Huang, D., Chen, M., Zhang, C., Huang, C., & Wan, J. (2018). Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. *Environmental Research*, (163), 217–227.
- Kabir, E., Kumar, V., Kim, K.-H., Yip, A. C. K., & Sohn, J. R. (2018). Environmental impacts of nanomaterials. *Journal of Environmental Management*, (225), 261–271.
- Karunanayake, A. G., Todd, O. A., Crowley, M., Ricchetti, L., Pittman Jr, C. U., Anderson, R., Mohan, D., &



- Mlsna, T. (2018). Lead and cadmium remediation using magnetized and nonmagnetized biochar from Douglas fir. *Chemical Engineering Journal*, (331), 480–491.
- Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2018). Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Applied Water Science*, (8), 1–30.
- Kong, X., Liu, Y., Pi, J., Li, W., Liao, Q. J., & Shang, J. (2017). Low-cost magnetic herbal biochar: characterization and application for antibiotic removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6679–6687. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8376-z>
- Krishnan KA, Anirudhan TS. (2003). Removal of cad - mium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar – cane ba - gasse pith: *kinetics and equilibrium studies*. *Water Research*.;29(2):147-56.
- Kumar, S., Sahare, P. D., & Kumar, S. (2018). Optimization of the CVD parameters for ZnO nanorods growth: Its photoluminescence and field emission properties. *Materials Research Bulletin*, (105), 237–245. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.002>
- Lee, H. S., & Shin, H. S. (2021). Competitive adsorption of heavy metals onto modified biochars: Comparison of biochar properties and modification methods. *Journal of Environmental Management*, (299)(August), 113651. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113651>
- Li, B., Guo, J., Lv, K., & Fan, J. (2019). Adsorption of methylene blue and Cd (II) onto maleylated modified hydrochar from water. *Environmental Pollution*, (254), 113014.
- Li, D., Cui, H., Cheng, Y., Xue, L., Wang, B., He, H., Hua, Y., Chu, Q., Feng, Y., & Yang, L. (2021). Chemical aging of hydrochar improves the Cd<sup>2+</sup> adsorption capacity from aqueous solution. *Environmental Pollution*, (287), 117562.
- Li, R., Wang, J. J., Gaston, L. A., Zhou, B., Li, M., Xiao, R., Wang, Q., Zhang, Z., Huang, H., & Liang, W. (2018). An overview of carbothermal synthesis of metal–biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon*, (129), 674–687.
- Liang, J., Li, X., Yu, Z., Zeng, G., Luo, Y., Jiang, L., Yang, Z., Qian, Y., & Wu, H. (2017). Amorphous MnO<sub>2</sub> Modified Biochar Derived from Aerobically Composted Swine Manure for Adsorption of Pb(II) and Cd(II). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(6), 5049–5058. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00434>
- Lim, J. Y., Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Nizamuddin, S., Khalid, M., & Inamuddin. (2018). Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (66), 29–44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.028>
- Lin, Q., Wang, K., Gao, M., Bai, Y., Chen, L., & Ma, H. (2017). Effectively removal of cationic and anionic dyes by pH-sensitive amphoteric adsorbent derived from agricultural waste-wheat straw. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (76), 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.010>
- Liu, Z., Wang, Z., Chen, H., Cai, T., & Liu, Z. (2021). Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: *A critical review*. *Environmental Pollution*, (268), 115910.
- Lu, H., Dong, H., Fan, W., Zuo, J., & Li, X. (2017). Aging and behavior of functional TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous environment. *Journal of Hazardous Materials*, (325), 113–119.
- Luna-Martínez, J. F., Hernández-Uresti, D. B., Reyes-Melo, M. E., Guerrero-Salazar, C. A., González-González, V. A., & Sepúlveda-Guzmán, S. (2011). Synthesis and optical characterization of ZnS–sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 566–570. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.021>
- Luo, X.-P., Fu, S.-Y., Du, Y.-M., Guo, J.-Z., & Li, B. (2017). Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101. *Microporous and Mesoporous Materials*, (237), 268–274.
- Lupa, L., Coheci, L., Pode, R., & Hulka, I. (2018). Phenol adsorption using Aliquat 336 functionalized Zn-Al layered double hydroxide. *Separation and Purification Technology*, (196), 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.003>
- Lyu, H., Gong, Y., Tang, J., Huang, Y., & Wang, Q. (2016). Immobilization of heavy metals in electroplating sludge by biochar and iron sulfide. *Environmental Science and Pollution Research*, (23), 14472–14488.
- Lyu, H., Gong, Y., Tang, J., Huang, Y., & Wang, Q. (2016). Immobilization of heavy metals in electroplating sludge by biochar and iron sulfide. *Environmental Science and Pollution Research*, (23), 14472–14488.
- Mazaheri, H., Ghaedi, M., Hajati, S., Dashtian, K., & Purkait, M. K. (2015). Simultaneous removal of methylene blue and Pb<sup>2+</sup> ions using ruthenium nanoparticle-loaded activated carbon: response surface methodology. *RSC Advances*, 5(101), 83427–83435.



- Meili, L., Lins, P. V., Zanta, C., Soletti, J. I., Ribeiro, L. M. O., Dornelas, C. B., Silva, T. L., & Vieira, M. G. A. (2019). MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Applied Clay Science*, (168), 11–20.
- Mohan, A. C., & Renjanadevi, B. (2016). Preparation of Zinc Oxide Nanoparticles and its Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction(XRD). *Procedia Technology*, (24), 761–766. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.078>
- Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Mokarram, R. R., Hashemi, M., & Coma, V. (2017). Preparation and characterization of active emulsified films based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing zinc oxide nano particles. *International Journal of Biological Macromolecules*, (99), 530–538. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.007>
- Oh, S.-Y., Seo, Y.-D., Ryu, K.-S., Park, D.-J., & Lee, S.-H. (2017). Redox and catalytic properties of biochar-coated zero-valent iron for the removal of nitro explosives and halogenated phenols. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19(5), 711–719.
- Pourbahadini Zarandi, M., Khoshdast, H., Derezarehski, A. and Vahidah Shojaei, V. (2018). Effective removal of cadmium from aqueous environments with a composite of light coal ash and rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Mineral Resources Engineering*. Fifth period, number (3), pages 107 to 126. (inPersian)
- Pourbahadini Zarandi, Mehla; Khoshdast, Hamid; Derezarehski, Ismail and Vahidah Shojaei, Vahidah (2018). Effective removal of cadmium from aquatic environments with a composite of light coal ash and rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Mineral Resources Engineering*. Period 5(3). 107-126. (In Persian).
- Rahaman, M. H., Islam, M. A., Islam, M. M., Rahman, M. A., & Alam, S. M. N. (2021). Biodegradable composite adsorbent of modified cellulose and chitosan to remove heavy metal ions from aqueous solution. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, (4), 100119. <https://doi.org/10.1016/J.CRGSC.2021.100119>
- Raji C, Anirudhan TS. (1997). Chromium (VI) adsorption by sawdust carbon: kinetics and equilibrium. *Indian Journal of Chemical Technology*;4(5):228-36.
- Ramola, S., Belwal, T., Li, C. J., Wang, Y. Y., Lu, H. H., Yang, S. M., & Zhou, C. H. (2020). Improved lead removal from aqueous solution using novel porous bentonite - and calcite-biochar composite. *Science of the Total Environment*, (709), 136171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136171>
- Rathod, V., Anupama, A. V., Kumar, R. V., Jali, V. M., & Sahoo, B. (2017). Correlated vibrations of the tetrahedral and octahedral complexes and splitting of the absorption bands in FTIR spectra of Li-Zn ferrites. *Vibrational Spectroscopy*, (92), 267–272. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.08.008>
- Rauf, N., Ilyas, S., Heryanto, H., Rahmat, R., Fahri, A. N., Rahmi, M. H., & Tahir, D. (2021). The Correlation between Structural and Optical Properties of Zinc Hydroxide Nanoparticle in Supports Photocatalytic Performance. *Optical Materials*, (112) (December 2020), 110780. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110780>
- Reddy, N. R., Bharagav, U., Shankar, M. V., Reddy, P. M., Reddy, K. R., Shetti, N. P., Alonso-Marroquin, F., Kumari, M. M., Aminabhavi, T. M., & Joo, S. W. (2021). Photocatalytic hydrogen production by ternary heterojunction composites of silver nanoparticles doped FCNT-TiO<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Management*, (286) (December 2020), 112130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112130>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2019). Biochar-supported nanomaterials for environmental applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (78), 21–33.
- Saffari, M. (2018). Response surface methodological approach for optimizing the removal of cadmium from aqueous solutions using pistachio residues biochar supported / non-supported by nanoscale zero-valent iron. (41), 167–181.
- Shan, R., Shi, Y., Gu, J., Wang, Y., & Yuan, H. (2020). Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(5), 1375–1383. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.02.012>
- Sharma, H. B., Sarmah, A. K., & Dubey, B. (2020). Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (123), 109761.
- Shunmuga Sundaram, P., Sangeetha, T., Rajakarthishan, S., Vijayalaksmi, R., Elangovan, A., & Arivazhagan, G. (2020). XRD structural studies on cobalt doped zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method: Williamson-Hall and size-strain plot approaches. *Physica B: Condensed Matter*, (595), 412342. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412342>



- Siddiqui, S. I., Naushad, M., & Chaudhry, S. A. (2019). Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation: A comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection*, (126), 60–97.
- Singh, E., Kumar, A., Mishra, R., You, S., Singh, L., Kumar, S., & Kumar, R. (2021). Pyrolysis of waste biomass and plastics for production of biochar and its use for removal of heavy metals from aqueous solution. *Bioresource Technology*, (320) (October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124278>
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., & Ok, Y. S. (2016). Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, (287), 618–632. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.11.046>
- Sui, X., Huang, X., Wu, Y., Ren, R., Pu, H., Chang, J., Zhou, G., Mao, S., & Chen, J. (2018). Organometallic precursor-derived SnO<sub>2</sub>/Sn-reduced graphene oxide sandwiched nanocomposite anode with superior lithium storage capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(31), 26170–26177.
- Sun, S., Yang, J., Li, Y., Wang, K., & Li, X. (2014). Optimizing adsorption of Pb (II) by modified litchi pericarp using the response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, (108), 29–35.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, (125), 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- Tang, H., Wang, J., Zhang, S., Pang, H., Wang, X., Chen, Z., Li, M., Song, G., Qiu, M., & Yu, S. (2021). Recent advances in nanoscale zero-valent iron-based materials: Characteristics, environmental remediation and challenges. *Journal of Cleaner Production*, (319), 128641.
- Teow, Y. H., & Mohammad, A. W. (2019). New generation nanomaterials for water desalination: A review. *Desalination*, (451), 2–17.
- Van, H. T., Vinh, N. D., Duong, T. M. H., Nguyen, T. B. H., Nguyen, T. T., Tran, T. N. H., Hoang, T. K., Tran, T. P., Nguyen, L. H., & Chu, M. N. (2021). Enhancement of exchangeable Cd and Pb immobilization in contaminated soil using Mg/Al LDH-zeolite as an effective adsorbent. *RSC Advances*, 11(28), 17007–17019.
- Varala, S., Dharanija, B., Satyavathi, B., Rao, V. V. B., & Parthasarathy, R. (2016). New biosorbent based on deoiled karanja seed cake in biosorption studies of Zr (IV): Optimization using Box–Behnken method in response surface methodology with desirability approach. *Chemical Engineering Journal*, (302), 786–800.
- Vunain, E., Mishra, A. K., & Mamba, B. B. (2016). Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, (86), 570–586. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>
- Wan, Z., Cho, D.-W., Tsang, D. C. W., Li, M., Sun, T., & Verpoort, F. (2019). Concurrent adsorption and micro-electrolysis of Cr (VI) by nanoscale zerovalent iron/biochar/Ca-alginate composite. *Environmental Pollution*, (247), 410–420.
- Wang, M., Hu, S., Wang, Q., Liang, Y., Liu, C., Xu, H., & Ye, Q. (2021a). Enhanced nitrogen and phosphorus adsorption performance and stabilization by novel panda manure biochar modified by CMC stabilized nZVI composite in aqueous solution: Mechanisms and application potential. *Journal of Cleaner Production*, (291)(xxxx). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125221>
- Wang, M., Hu, S., Wang, Q., Liang, Y., Liu, C., Xu, H., & Ye, Q. (2021b). Enhanced nitrogen and phosphorus adsorption performance and stabilization by novel panda manure biochar modified by CMC stabilized nZVI composite in aqueous solution: Mechanisms and application potential. *Journal of Cleaner Production*, (291)(xxxx), 125221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125221>
- Wang, M., Hu, S., Wang, Q., Liang, Y., Liu, C., Xu, H., & Ye, Q. (2021). Enhanced nitrogen and phosphorus adsorption performance and stabilization by novel panda manure biochar modified by CMC stabilized nZVI composite in aqueous solution: Mechanisms and application potential. *Journal of Cleaner Production*, (291)(xxxx). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125221>
- Wu, J., Wang, T., Shi, N., Min, F., & Pan, W. P. (2022). Hierarchically porous biochar templated by in situ formed ZnO for rapid Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> adsorption in wastewater: Experiment and molecular dynamics study. *Environmental Pollution*, (302), 119107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119107>
- Yan, L., Liu, Y., Zhang, Y., Liu, S., Wang, C., Chen, W., Liu, C., Chen, Z., & Zhang, Y. (2020). ZnCl<sub>2</sub> modified biochar derived from aerobic granular sludge for developed microporosity and enhanced adsorption to tetracycline. *Bioresource Technology*, (297), 122381.
- Yang, G.-X., & Jiang, H. (2014). Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from

- synthetic wastewater. *Water Research*, 48, 396–405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.050>
- Yang, J., Hou, B., Wang, J., Tian, B., Bi, J., Wang, N., Li, X., & Huang, X. (2019). Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
- Yao, Y., Gao, B., Chen, J., Zhang, M., Inyang, M., Li, Y., Alva, A., & Yang, L. (2013). Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, 138, 8–13.
- Yu, F., Wang, Y., Xie, Y., Zhang, W., Zhang, J., Meng, X., Xiao, J., & Yang, N. (2020). A microtubular direct carbon solid oxide fuel cell operated on the biochar derived from pepper straw. *Energy Technology*, 8(3), 1901077.
- Zhan, T., Zhang, Y., Yang, Q., Deng, H., Xu, J., & Hou, W. (2016). Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. *Chemical Engineering Journal*, 302, 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.073>
- Zhang, H., Xu, F., Xue, J., Chen, S., Wang, J., & Yang, Y. (2020). Enhanced removal of heavy metal ions from aqueous solution using manganese dioxide-loaded biochar: Behavior and mechanism. *Scientific Reports*, 10(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63000-z>
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., & Inyang, M. (2013). Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, 92(8), 1042–1047.
- Zhang, S., Lyu, H., Tang, J., Song, B., Zhen, M., & Liu, X. (2019). A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water. *Chemosphere*, (217), 686–694.
- Zhang, Y., Qu, J., Yuan, Y., Song, H., Liu, Y., Wang, S., Tao, Y., Zhao, Y., & Li, Z. (2022). Simultaneous scavenging of Cd (II) and Pb (II) from water by sulfide-modified magnetic pinecone-derived hydrochar. *Journal of Cleaner Production*, (341), 130758.
- Zhang, Y., Zhang, W., Zhang, H., & He, D. (2023). Nano-Zero-Valent Zinc-Modified Municipal Sludge Biochar for Phosphorus Removal. *Molecules*, 28(7). <https://doi.org/10.3390/molecules28073231>
- Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T., & Zhao, D. (2016). An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Research*, (100), 245–266.
- Zhou, H., Ye, M., Zhao, Y., Baig, S. A., Huang, N., & Ma, M. (2022). Sodium citrate and biochar synergistic improvement of nanoscale zero-valent iron composite for the removal of chromium (VI) in aqueous solutions. *Journal of Environmental Sciences (China)*, (115), 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.044>
- Zhou, H., Zhao, Y., Xiang, J., Huang, N., Ali Baig, S., & Hu, D. (2020). Facile improvement of nanoscale zero-valent iron activity with exceptional stability for reduction of Cr (VI). *Journal of Environmental Engineering*, 146(3), 4020006.
- Zhu, Y., Xu, F., Liu, Q., Chen, M., Liu, X., Wang, Y., Sun, Y., & Zhang, L. (2019). Nanomaterials and plants: Positive effects, toxicity and the remediation of metal and metalloid pollution in soil. *Science of the Total Environment*, (662), 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.234>
- Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T., & Wang, X. (2016). Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7290–7304.
- Zubair, A., Bhatti, H. N., Hanif, M. A., & Shafqat, F. (2008). Kinetic and equilibrium modeling for Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by *Citrus reticulata* waste biomass. *Water, Air, and Soil Pollution*, 191(1–4), 305–318. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9626-y>