



Investigating the efficiency of pistachio pulp biomass and the produced biochar at two different temperatures in removing cadmium from aqueous solution

Abolfazl Khademi Jolgenejad ¹ | Majid Fekri ² |

1. Corresponding Author, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran.

E-mail: Abolfazlkhademi@agr.uk.ac.ir

2. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran. E-mail: mfekri@uk.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Apr. 2, 2023

Revised: July. 26, 2023

Accepted: Aug. 5, 2023

Published online: Sep. 23, 2023

Keywords:

Aqueous Solution,
Biochar,
Cadmium,
Pistachio Pomace,
Pyrolysis Temperature.

ABSTRACT

Considering the environmental problems caused by heavy metals in surface and underground water, surface adsorption can be considered as a promising alternative to reduce heavy metal ions in water resources. In this study, cadmium absorption by pistachio pulp biomass and their produced biochars at 300 and 500 °C in 1401-1402 at Shahid Bahonar University of Kerman was investigated. The properties of biomass and the produced biochars were determined. The effect of pH (2-7), contact time (5-1440 minutes) and different initial concentrations (200-10 mg L⁻¹) on cadmium absorption was evaluated. In addition, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models as well as Freundlich and Langmuir isotherm models were evaluated. The obtained results showed that the percentage of carbon increased and the percentage of hydrogen, nitrogen and sulfur decreased with pyrolysis of pistachio pulp biomass. SEM images showed that the surface of biochar is more irregular and rough than the biomass. Also, the optimal pH was 5 and the solution reached equilibrium in 120 minutes. Adsorption of cadmium by adsorbents showed a better fit with pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isothermal model. The maximum cadmium absorption capacity by pistachio pulp biomass, biochar 300 and biochar 500 was 40.5, 58.2 and 72.5 mg g⁻¹, respectively. The results of this study showed that the amount of cadmium absorption increased with the increase of pyrolysis temperature and pistachio pulp biochar has a high capacity to adsorb cadmium from aqueous solution.

Cite this article: Khademi Jolgenejad, A., & Fekri, F. (2023). Investigating the efficiency of pistachio pulp biomass and the produced biochar at two different temperatures in removing cadmium from aqueous solution, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54 (7), 1115-1129. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.357290.669475>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.357290.669475>



بررسی کارایی زیست توده تفاله پسته و بیوجار حاصل از آن در دو دمای مختلف در حذف کادمیم از محلول آبی

ابوالفضل خادمی جلگه نژاد^۱ | مجید فکری^۲۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران. رایانامه: Abolfazlkhademi@agr.uk.ac.ir۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران. رایانامه: mfekri@uk.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	با توجه به مشکلات زیست محیطی ناشی از فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی، جذب سطحی می‌تواند به‌عنوان یک جایگزین امیدوارکننده برای کاهش یون‌های فلزات سنگین در منابع آبی مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه، جذب کادمیم توسط زیست‌توده تفاله پسته و بیوجارهای حاصل از آن در دو دمای 300°C و 500°C در سال ۱۴۰۱-۱۴۰۲ در دانشگاه شهید باهنر کرمان مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های زیست‌توده و بیوجارهای حاصل از آن تعیین شد. تاثیر pH (۲-۷)، زمان تماس (۱۴۴۰-۵ دقیقه) و غلظت‌های اولیه مختلف (۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بر جذب کادمیم ارزیابی شد. علاوه بر آن مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و نیز مدل‌های همدمای فروندلیچ و لانگمویر مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد با پیرولیز زیست‌توده تفاله پسته درصد کربن افزایش و درصد هیدروژن، نیتروژن و گوگرد کاهش یافت. تصاویر SEM نشان داد که سطح بیوجار نسبت به زیست‌توده نامنظم‌تر و خشن‌تر است. همچنین pH بهینه ۵ بود و محلول در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید. جذب کادمیم توسط جاذب‌ها با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل همدمای لانگمویر برازش بهتری نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب کادمیم توسط زیست‌توده تفاله پسته، بیوجار ۳۰۰ و بیوجار ۵۰۰ به ترتیب ۴۰/۵، ۵۸/۲ و ۷۲/۵ میلی‌گرم بر گرم بود. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش دمای پیرولیز مقدار جذب کادمیم افزایش یافت و بیوجار تفاله پسته ظرفیتی بالایی برای جذب کادمیم از محلول آبی دارد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱/۱۳	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۵/۴	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۵/۱۴	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۷/۱	
واژه‌های کلیدی:	
بیوجار،	
تفاله پسته،	
دمای پیرولیز،	
کادمیم،	
محلول آبی.	

استناد: خادمی جلگه نژاد، ابوالفضل و فکری، مجید (۱۴۰۲). بررسی کارایی زیست‌توده تفاله پسته و بیوجار حاصل از آن در دو دمای مختلف در حذف کادمیم از محلول آبی،

مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۴ (۷)، ۱۱۲۹-۱۱۱۵. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.357290.669475>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.357290.669475>

مقدمه

با توسعه سریع فعالیت‌های صنعتی، حجم زیادی از پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین به آب‌های سطحی و زیرزمینی رها می‌شود که منجر به مشکلات زیست‌محیطی متعددی شده است (Wang *et al.*, 2015). فاضلاب صنعتی معمولاً حاوی چندین آلاینده از جمله فلزات سنگین (HMs) مانند مس (Cu)، کادمیم (Cd)، سرب (Pb)، کروم (Cr)، آرسنیک (As) و جیوه (Hg) است (Nkoh *et al.*, 2022). فلزات سنگین به دلیل زیست‌تخریب ناپذیری، تجمع زیستی مداوم و سمیت بالایشان خطرناک هستند و به راحتی در موجودات زنده متمرکز می‌شوند و از طریق زنجیره غذایی آسیب‌های طولانی‌مدت به انسان و سایر گونه‌ها وارد می‌کنند و خطر ابتلا به بیماری‌های مختلف انسانی را افزایش می‌دهند (John *et al.*, 2009). بنابراین حذف یون‌های خطرناک فلزات سنگین از آب‌های آلوده برای بهبود محیط‌زیست و سلامت انسان ضروری است. تا به امروز، انواع روش‌های مرسوم و پیشرفته، از جمله رسوب شیمیایی (Meunier *et al.*, 2006)، عملیات الکتروشیمیایی (Peydayesh *et al.*, 2019)، استخراج با حلال (Shariful *et al.*, 2018)، تبادل یونی (Nekouei *et al.*, 2019)، فیلتراسیون غشایی (Shariful *et al.*, 2018)، اسمز معکوس (Vital *et al.*, 2018) و جذب (Li *et al.*, 2003) برای اصلاح آب آلوده استفاده شده‌اند. در بین آن روش‌ها، جذب سطحی به دلیل سازگاری خوب، سهولت کار و هزینه نسبتاً کم، روشی جذاب و موثر محسوب می‌شود (Xiao *et al.*, 2020). بسیاری از مواد کاربردی معمولی از جمله مواد معدنی طبیعی و نانو مواد مصنوعی، به‌طور گسترده در خالص‌سازی فلزات سنگین استفاده شده‌اند. بنابراین، توسعه جاذب‌های مقرون به صرفه و پایدار همچنان چالش اصلی برای هدف کلی امنیت محیط زیست آب است (Xiao *et al.*, 2020).

بیوپچار به دلیل مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا، گروه‌های عاملی سطحی فراوان به‌عنوان یک جاذب بالقوه ارزان، سازگار با محیط‌زیست و پایدار قابلیت بالایی برای جذب فلزات سنگین دارد (Mohan *et al.*, 2014). بیوپچار یک محصول جانبی غنی از کربن و پایدار است که از تجزیه ترموشیمیایی زیست‌توده در شرایط اکسیژن محدود تولید می‌شود (Qambrani *et al.*, 2017). بیوپچار را می‌توان از طیف گسترده‌ای از مواد اولیه از جمله کاه برنج (Y. Li *et al.*, 2018)، کاه گندم (Cao *et al.*, 2019; Y. Li *et al.*, 2018)، قارچ (Cui *et al.*, 2016)، کود گاوی (Zhang *et al.*, 2019)، بیوپاتیت (Shen *et al.*, 2018) و لجن (Lu *et al.*, 2012) و غیره تولید کرد. بنابراین، مجموعه قابل توجهی از تحقیقات نشان می‌دهد که بیوپچار در حال حاضر به‌طور گسترده به‌عنوان اصلاح‌کننده آب، خاک و جاذب آلاینده استفاده می‌شود (Inyang *et al.*, 2015; Cui, Fang, *et al.*, 2016). به‌عنوان مثال، اینیانگ و همکاران (۲۰۱۲) از بیوپچارهای مشتق‌شده از زیست‌توده ضایعات لبنی و چغندر قند برای جذب مخلوطی از چهار فلز سنگین مانند سرب، مس، نیکل و کادمیم استفاده کرد (M. Inyang *et al.*, 2012). به‌علاوه، چندین مطالعه حذف کادمیوم از محلول آبی را با استفاده از بیوپچار تولید شده از علف، پوسته بادام زمینی، کود دامی و چوب گزارش کردند (Kołodyńska *et al.*, 2012; Regmi *et al.*, 2012). خواص فیزیکی و شیمیایی بیوپچارها تحت تأثیر خواص مواد اولیه و شرایط پیرولیز مانند دما و زمان ماندن در کوره است (Downie *et al.*, 2009). دما یک عامل کلیدی در خواص بیوپچار مانند مساحت سطح خاص، تخلخل و پایداری است (Kloss *et al.*, 2012; García-Jaramillo *et al.*, 2015). یانگ و همکاران (۲۰۱۰) دما را به‌عنوان مهمترین ویژگی بیوپچار در اصلاح خاک آلوده عنوان کردند (Yang *et al.*, 2010). چن و همکاران (۲۰۰۸) در تحقیقات خود نشان دادند که دمای پیرولیز می‌تواند توسط بیوپچار چوب کاج بر روی تغییر مکانیسم و نرخ جذب آلاینده‌های آلی تأثیرگذار باشد (Chen, Zhou and Zhu, 2008). وانگ و همکاران (۲۰۱۰) مشاهده کردند مقدار جذب علف‌کش تربوتیل‌ازین توسط بیوپچار تولید شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نسبت به دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به‌مقدار قابل توجهی بالاتر بود (Wang *et al.*, 2015). استان کرمان یکی از مهمترین قطب‌های تولیدکننده پسته در کشور است و سالیانه مقدار زیادی ضایعات تفاله پسته را به محیط‌زیست وارد می‌کند. پژوهش‌های بسیاری کارایی بالای بیوپچار ضایعات پسته را در حذف فلزات سنگین از محلول آبی تایید کردند (Kilic *et al.*, 2013; Komnitsas *et al.*, 2015; Jalayeri and Pepe, 2019; Mireles *et al.*, 2019). فراوان در استان کرمان می‌توانند به منظور حذف فلزات سنگین به‌کار گرفته شوند. بنابراین با توجه به مطالب بیان شده، هدف از این پژوهش بررسی تأثیر دمای پیرولیز بر ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی بیوپچارها و کارایی زیست‌توده تفاله پسته و بیوپچار حاصل از آن در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس بر جذب کادمیم از محلول آبی است. همچنین عوامل موثر بر جذب مانند pH و زمان تماس بر جذب کادمیم و مدل‌های سینتیکی و هم‌دماهای جذب مورد مطالعه قرار گرفت.



مواد و روش‌ها

تهیه مواد اولیه و مواد شیمیایی

این مطالعه در سال ۱۴۰۱-۱۴۰۲ در دانشگاه شهید باهنر کرمان انجام شد. تفاله پسته به‌عنوان زیست‌توده برای تولید بیوجار از یک ترمینال فرآوری پسته در شهرستان انار استان کرمان تهیه شد. زیست‌توده در ابتدا به‌منظور حذف نمک‌های محلول چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده، سپس در آن خشک و خرد و از الک ۱۰۰ مش عبور داده شد (Kong *et al.*, 2017; Ramola *et al.*, 2020). همچنین برای تهیه محلول استاندارد کادمیم از نمک نترات کادمیم ($Cd(NO_3)_2$) با خلوص بالا استفاده شد. به این صورت که ابتدا یک محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آن با استفاده از آب مقطر یک بار تقطیر ساخته و سپس محلول‌های مورد نیاز با غلظت‌های مشخص (۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از آن تهیه شد. جهت تنظیم pH بر روی (۲ و ۷) از اسید نیتریک (HNO_3) و سدیم هیدروکسید (NaOH) شد.

تهیه بیوجار

زیست‌توده در کوره الکتریکی در شرایط محدودیت اکسیژن در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس با نرخ افزایش ۵ درجه در دقیقه به مدت ۳ ساعت پیرولیز آهسته شد (Cantrell *et al.*, 2012). پس از تهیه بیوجار و عبور آن‌ها از الک ۲ میلی‌متری ویژگی‌های آن‌ها به شرح زیر اندازه‌گیری شد.

تعیین ویژگی‌های زیست‌توده و بیوجار

درصد عملکرد بیوجار با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (Cui *et al.*, 2020):

$$Y = \frac{W_B}{W_{RB}} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه؛ Y، WB و WRB به ترتیب عملکرد بیوجار (%، وزن بیوجار (گرم)، وزن آن خشک شده زیست‌توده اولیه در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس (گرم) است.

برای تعیین pH و EC زیست‌توده، بیوجار از نسبت ۱:۱۰ آب مقطر به وزن ماده خشک استفاده شد (Peiris *et al.*, 2019). مقدار کل کربن، هیدروژن و نیتروژن نمونه‌ها با استفاده از دستگاه CHN-Analyzer تعیین شد و جهت بررسی ویژگی‌های زیست‌توده و بیوجار از دستگاه‌های آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد.

تأثیر pH اولیه محلول بر جذب کادمیم

به‌منظور تعیین pH بهینه جذب، مقدار ۰/۰۳ گرم از هر کدام از جاذب‌ها را در لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و سپس ۳۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم با pHهای مختلف ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ اضافه و به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر تکان داده شد و بعد از سانتریفیوژ محلول، غلظت کادمیم توسط دستگاه جذب اتمی قرائت و هر تیمار در ۳ تکرار بررسی شد.

بررسی تأثیر مدت زمان تماس و سینتیک جذب کادمیم

برای بررسی تأثیر زمان تماس و انجام آزمایش‌های سینتیک جذب کادمیم، ۰/۰۳ گرم از هر کدام از جاذب‌ها به ۳۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم افزوده و در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه به‌طور جداگانه بر روی شیکر در دمای اتاق و pH بهینه که در مرحله قبل تعیین شد با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه تکان داده شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. غلظت کادمیم در محلول‌های رویی توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد. برای بررسی سینتیک فرایند جذب کادمیم از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (به ترتیب معادلات ۲ و ۳) استفاده شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \log \left(\frac{k_1 t}{2.303} \right) \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{رابطه ۳}$$

که در این معادلات q_t ، k_1 ، q_e ، k_2 و t به ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t (mg g^{-1})، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg g^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول (min^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم (mg min^{-1}) و زمان (min) است.

بررسی هم‌دمای جذب کادمیم

به منظور بررسی جذب کادمیم، $0.3/0$ گرم از هر کدام از جاذب‌ها به همراه 30 میلی‌لیتر محلول کادمیم با غلظت‌های 10 ، 30 ، 50 ، 100 ، 150 و 200 میلی‌گرم بر لیتر به لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی منتقل شد. سپس در دمای اتاق و pH بهینه به مدت 24 ساعت با سرعت 1800 دور بر دقیقه تکان داده و سپس به مدت 10 دقیقه سانتریفیوژ شد. غلظت کادمیم در محلول رویی با استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین گردید.

برای توصیف داده‌های جذب کادمیم توسط جاذب‌ها از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر (معادله ۴) و فروندلیچ استفاده شد (معادله ۵).

$$q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad \text{رابطه ۴}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{رابطه ۵}$$

در این معادلات q_e : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_{\max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (mg g^{-1})، C_e : غلظت تعادلی محلول (mg L^{-1})، K_L : ثابت تعادل لانگمویر (L mg^{-1})، K_F : ثابت معادله فروندلیچ (L mg^{-1})، n : فاکتور شدت جذب است.

در تمام آزمایش‌ها مقدار یون‌های کادمیم جذب شده به وسیله جاذب‌ها، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول با استفاده از معادله ۶ تعیین شد (Zhan et al., 2016).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{رابطه ۶}$$

در این معادله C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم در محلول (mg L^{-1})، V حجم محلول حاوی کادمیم (L) و m جرم جاذب (mg) بر حسب گرم استفاده شد.

خطای استاندارد (Error Standard) از رابطه (۷) محاسبه شد:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum(Y_o - Y_p)^2}{N - 2}} \quad \text{رابطه ۷}$$

در این رابطه Y_o مقدار فلز اندازه‌گیری شده و Y_p مقدار فلز برآورد شده از مدل و N تعداد مشاهده‌ها است.

نتایج و بحث

جدول (۱) ویژگی‌های بقایای تفاله پسته، بیوجار 300 و بیوجار 500 را نشان می‌دهد. با افزایش دمای پیرولیز از 300 به 500 درجه سلسیوس درصد عملکرد بیوجار از $59/45$ به $50/39$ درصد کاهش یافت. این کاهش احتمالاً به دلیل تجزیه ترکیباتی مانند سلولز، همی‌سلولز و لیگنین و از دست رفتن CH_4 ، CO و H_2 در اثر حرارت است. یانگ و همکاران (۲۰۰۷) گزارش کردند که همی‌سلولز در دمای $220-315$ درجه سلسیوس تجزیه می‌شود، سلولز در دمای $315-400$ درجه سلسیوس تجزیه می‌شود و تجزیه لیگنین در محدوده دمایی وسیع $150-900$ درجه سلسیوس رخ می‌دهد (Yang et al., 2007). نتایج مشابهی در سایر مطالعات، در رابطه با عملکرد تجزیه در اثر حرارت بیوجار تولید شده از چندین ضایعات کشاورزی دیگر، از جمله پوسته بادام زمینی، پوسته اسپند، ذرت و بستر طیور در محدوده دمایی مشابه گزارش شده است (Antal and Grønli, 2003; Lehmann and Joseph, 2012). با تبدیل بیومس به بیوجار و افزایش دمای پیرولیز pH افزایش یافت که این افزایش احتمالاً به دلیل تولید کربنات‌های معدنی و نمک‌های قلیایی (مانند MgCO_3 ، CaCO_3 ، KOH ، NaOH) در بخش خاکستر است (Ippolito et al., 2019). EC بقایای پسته خام به میزان قابل توجهی از EC بیوجار کمتر بود و با افزایش دمای پیرولیز مقدار آن افزایش یافت که با نتایج سایر مطالعات مطابقت داشت (Komnitsas et al., 2015; Mireles et al., 2019). افزایش EC را می‌توان به افزایش مقدار نمک محلول و کاهش گروه‌های عاملی اسیدی در بیوجار تفاله پسته با افزایش دما نسبت داد (Azargohar et al., 2014). مقدار EC را می‌توان به عنوان مبنایی برای ارزیابی مقدار نمک و محتوای کاتیون‌های قلیایی محلول بیوجار استفاده کرد (Irfan et al.,

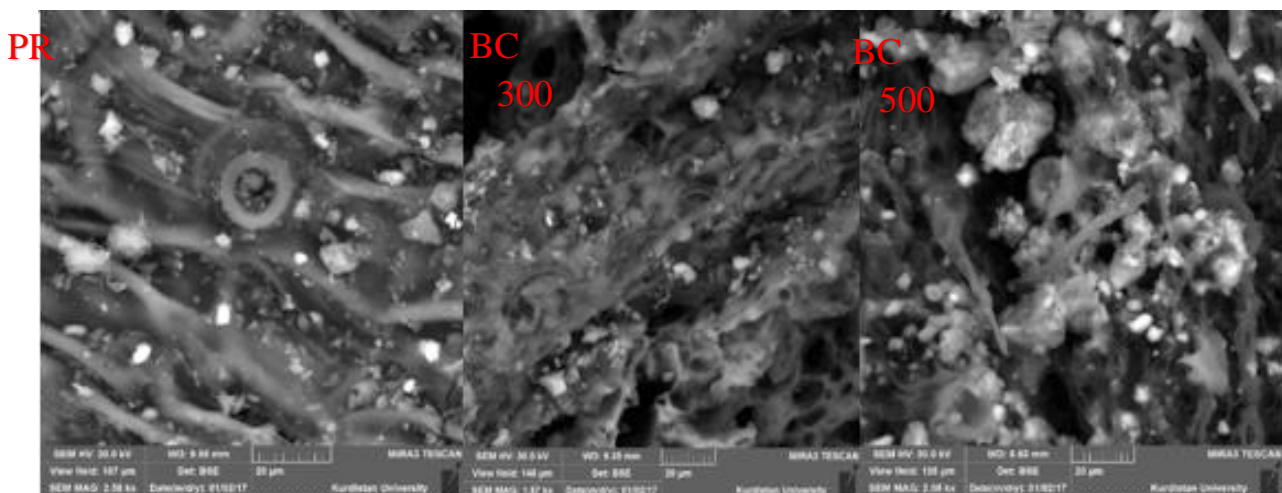
2016). همچنین درصد کربن با تبدیل بیومس به بیوجار و افزایش دمای پیرولیز از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس افزایش و درصد نیتروژن، هیدروژن و گوگرد کاهش یافت. با افزایش دمای پیرولیز و تجزیه مواد، دی اکسید کربن منتشر شده باعث کاهش مقدار کربن می‌شود که مشابه نتایج تحقیقات کریمی و همکاران (۱۳۹۸) و نیز خواجوی شجاعی و همکاران (۲۰۲۰) بوده اما مخالف بررسی‌های حاصل از نتایج Wei و همکاران ۲۰۱۹ (Wei *et al.*, 2019) است. کاهش مقدار نیتروژن در اثر حرارت احتمالاً به دلیل تجزیه مواد آلی در اثر پیرولیز است (Sun *et al.*, 2021). تانگ و همکاران (۲۰۱۹) کشف کرد که با افزایش دمای پیرولیز، برخی از مواد نیتروژنی فرار ($\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$) از بین می‌روند (Tang *et al.*, 2019). کاهش درصد H با افزایش دمای پیرولیز احتمالاً به دلیل تبخیر و از دست رفتن آب در اثر حرارت است (Ji *et al.*, 2022a).

جدول ۱. ویژگی‌های زیست‌توده تفاله پسته و بیوجارهای تهیه شده در دماهای مختلف

بیوجار ۵۰۰	بیوجار ۳۰۰	بقایای تفاله پسته	ویژگی‌ها
۵۰/۴۵	۵۹/۳۵	-	عملکرد (%)
۱۰/۱۲	۸/۴۵	۷/۷۰	pH
۷/۲۳	۴/۹۶	۳/۸۴	EC (ds/m)
۶۴/۳۰	۵۵/۲۵	۴۶/۲	C (%)
۱/۴۵	۱/۹۰	۲/۴۵	N (%)
۳/۴۲	۳/۷۴	۴/۹۱	H (%)
۰/۳۴	۰/۴۰	۰/۴۳	S (%)

آنالیز SEM

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بقایای تفاله پسته و بیوجارهای حاصل از آن را نشان می‌دهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی یک روش بالقوه برای مطالعه مورفولوژی ذرات جامد است. سطح بقایای تفاله پسته صاف و منظم است و آثار لیاف روی آنها مشخص است اما با تبدیل بقایای پسته به بیوجار و همچنین افزایش دمای پیرولیز از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس لیاف روی آنها ناپدید و سطح بیوجارها نامنظم و متخلخل شد که احتمالاً به دلیل آزاد شدن مواد فرار در طی فرآیند پیرولیز است که باعث افزایش جذب یون‌های فلزات سنگین می‌شود (Ji *et al.*, 2022a).

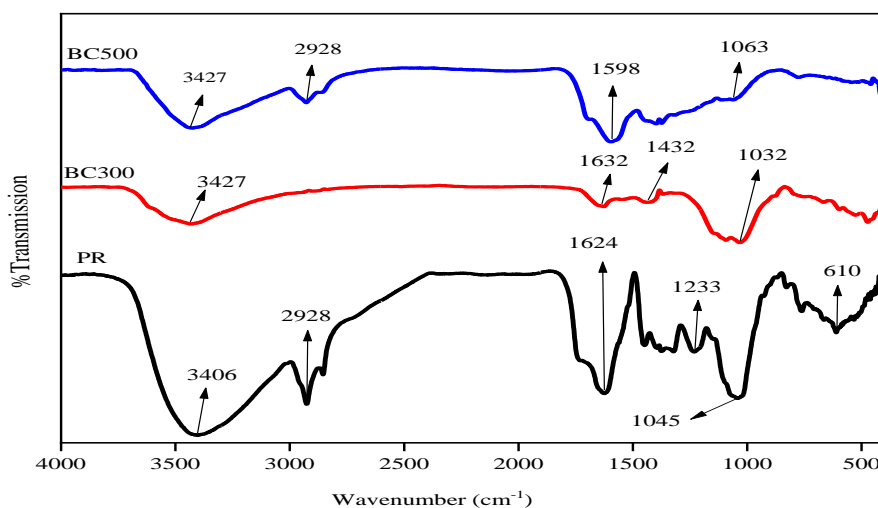


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی زیست‌توده تفاله پسته (PR)، بیوجار ۳۰۰ (BC300) و بیوجار ۵۰۰ (BC500)

آنالیز FT-IR

طیف‌های $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های OH هیدروکسیلی (Mireles *et al.*, 2019)، طیف‌های $2885 - 2970 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های C-H آلیفاتیک (Komnitsas *et al.*, 2015)، طیف 1738 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O در گروه کربونیل یا وجود پیوندهای کربوکسیلیک اختصاص داده می‌شود (Komnitsas *et al.*, 2015)، طیف‌های 1632 ، 1624 و 1598 cm^{-1} به دلیل وجود کشش حلقه

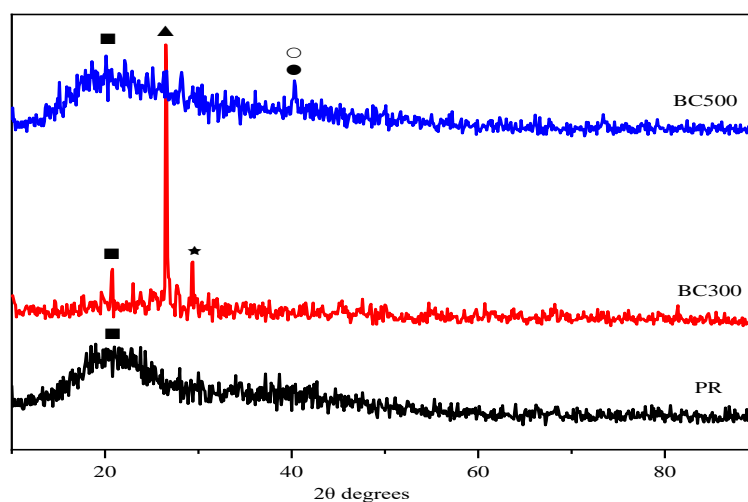
آروماتیک C=O (احتمالاً COOH) یا کشش C=C گروه‌های معطر در لیگنین هستند که نشان دهنده وجود لیگنین باقی‌مانده پس از تجزیه است (Komnitsas *et al.*, 2015). طیف 1432 cm^{-1} مربوط به کشش حلقه آروماتیک C=O (Komnitsas *et al.*, 2015)، طیف 1233 cm^{-1} مربوط به کشش C=C (Mireles *et al.*, 2019) این نوارها با تبدیل بیومس به بیوجار کاهش یافت و با افزایش دما از 300 به 500 تقریباً ناپدید شد، پیک‌های 1063 ، 1045 و 1032 cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن C-O-C (Lin *et al.*, 2017) و پیک 610 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی C-H (Komnitsas *et al.*, 2015) نسبت داده می‌شود.



شکل ۲. طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR) زیست‌توده تفاله پسته و بیوجارهای تهیه شده در دماهای مختلف. زیست‌توده تفاله پسته (PR)، بیوجار 300 (BC300) و بیوجار 500 (BC500)

آنالیز XRD

شکل (۳) الگوهای XRD تفاله پسته و بیوجارهای گرفته شده از آن را نشان می‌دهد. پیک وسیع $20/7^\circ$ و پیک 23° مربوط به سلولز (Cui *et al.*, 2016)، پیک $26/7^\circ$ مربوط به گرافیت (Cui *et al.*, 2016)، $29/4^\circ$ مربوط به کلسیت (Liang *et al.*, 2017; Ahmed *et al.*, 2021) و پیک $40/4^\circ$ مربوط کوارتز یا سیلویت (Zhang *et al.*, 2020) است.

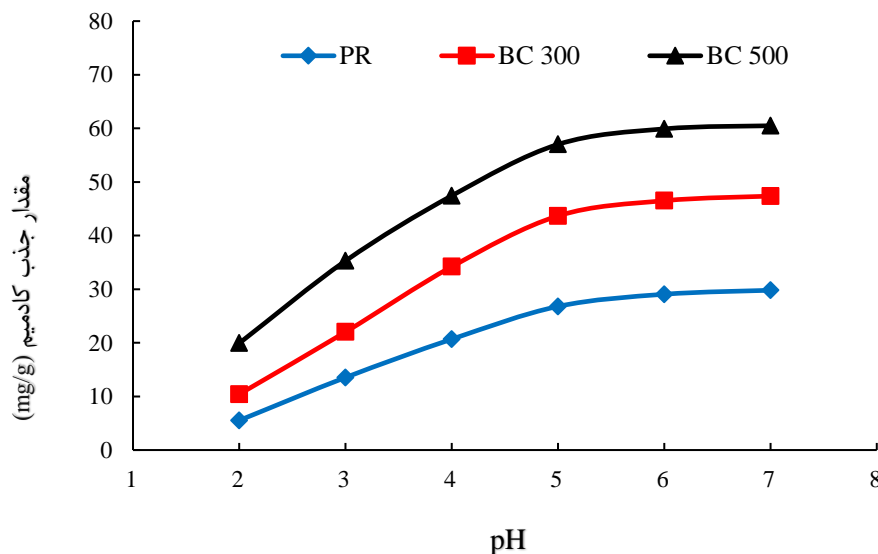


شکل ۳. طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) زیست‌توده تفاله پسته و بیوجار تهیه شده (BC) در دماهای مختلف (■ سلولز، ▲ گرافیت، ★ کلسیت، ● کوارتز و ○ سیلویت).

تأثیر pH بر جذب کادمیم

pH محلول به‌عنوان یک پارامتر مهم در سیستم، می‌تواند بر ویژگی‌های بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون و تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جاذب‌ها تأثیر بگذارد (Yu et al., 2022). در این مطالعه، تأثیر pH محلول (۲-۷) را بر جذب یون‌های کادمیم توسط زیست‌توده تفاله پسته، بیوچار ۳۰۰ و بیوچار ۵۰۰ بررسی شد (شکل ۴). pH محلول تأثیر قابل توجهی بر جذب کادمیم بر روی همه جاذب‌ها داشت. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب کادمیم با افزایش pH از ۲ به ۷ افزایش یافت. این ممکن است به دلیل pH پایین گروه‌های عاملی سطح جاذب‌ها پروتونیزه شده و موجب می‌شود تا دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های کادمیم و گروه‌های عاملی سطح جاذب‌ها با بار مثبت ایجاد کنند. همچنین، pH پایین محلول باعث رقابت برای مکان‌های جذب بین یون‌های کادمیم و یون‌های هیدروژن می‌شود که منجر به ظرفیت‌های جذب پایین کادمیم برای همه جاذب‌ها در pH=۲ شد. کاهش ظرفیت جذب برای یون‌های فلزات سنگین در مقادیر pH پایین توسط سایر محققین گزارش شده است (Zhou et al., 2017; Zhang et al., 2020; Wang et al., 2021; Ji et al., 2022b; Yu et al., 2022). مقدار جذب بیوچارها به‌طور قابل توجهی بیشتر از بقایای تفاله پسته است و ظرفیت جذب کادمیم توسط بیوچار ۵۰۰ از بیوچار ۳۰۰ بیشتر است.

با افزایش pH، درجه پروتون‌گیری گروه‌های عاملی کاهش می‌یابد که منجر ایجاد بار منفی در سطح جاذب‌ها می‌شود و باعث کاهش دافعه الکترواستاتیکی بین کادمیم و سطح بیوچار و در نتیجه افزایش جذب می‌شود. در pH بالاتر از ۵ مقدار جذب تغییر محسوسی نکرد و هیدروکسید کادمیم $Cd(OH)_2(s)$ شروع به رسوب در محلول می‌کند، واقعیتی که توسط Wang و Qin (۲۰۰۵) (Wang and Qin, 2005) تایید شده است که مطالعه پدیده جذب را غیرممکن می‌کند. بنابراین بالاتر از این pH، جذب و رسوب مسئول حذف کادمیم در محلول‌ها هستند (Boulaiche, Hamdi and Trari, 2019). بنابراین در این مطالعه، pH=۵ به عنوان pH بهینه انتخاب و برای ادامه آزمایشات استفاده شد.

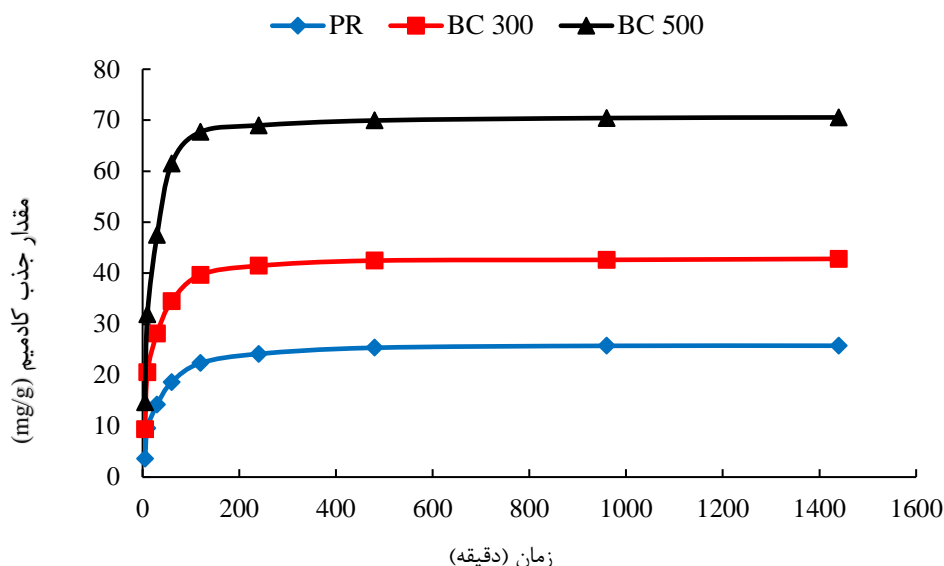


شکل ۴. تأثیر pH بر جذب کادمیم توسط جاذب‌های مختلف. زیست‌توده تفاله پسته (PR)، بیوچار ۳۰۰ (BC300) و بیوچار ۵۰۰ (BC500)

سینتیک جذب

سینتیک جذب یک روش مفید برای بررسی فرآیند جذب است. برای درک فرآیند جذب کادمیم بر روی بقایای تفاله پسته، بیوچار ۳۰۰ و بیوچار ۵۰۰، مطالعات سینتیکی به عنوان تابعی از زمان سپری شده (شکل ۵) انجام شد. همانطور که مشاهده می‌شود سینتیک جذب شامل دو مرحله سریع و آهسته بود. در ۶۰ دقیقه اول سرعت جذب کادمیم توسط همه جاذب‌ها سریع بود و سپس این سرعت کاهش یافت تا اینکه در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید. افزایش سریع راندمان جذب مرحله اول ناشی از دسترس بودن و فراوانی مکان‌های جذب در سطح جاذب‌ها است، در حالی که مرحله جذب کند به دلیل کاهش تعداد مکان‌های جذب به دلیل اشغال آنها توسط کادمیم و نبود مکان‌های آزاد روی جاذب‌ها و در نتیجه رسیدن به تعادل است. همچنین با توجه به شکل (۵) ظرفیت جذب کادمیم توسط بیوچار ۵۰۰ نسبت به بیوچار ۳۰۰ و بقایای تفاله پسته بیشتر است. طبق نتایج سایر مطالعات، دمای حرارت بالا منجر به بهبود سطح و تخلخل در مقایسه با مواد زیستی اصلی و بیوچار با دمای پایین‌تر می‌شود. سطح و تخلخل بالاتر می‌تواند جذب یون‌های فلزی را افزایش دهد (Tan et al., 2016).

دمای بالاتر پیرولیز همچنین غلظت مواد معدنی (مانند پتاسیم، کلسیم، منیزیم و فسفر) را در سطوح جاذب افزایش می دهد تا برای تبادل یون های فلزات سنگین استفاده شود (Hossain et al., 2011; Subedi et al., 2016; Zhao et al., 2019)



شکل ۵. تاثیر مدت زمان های مختلف بر جذب کادمیم توسط جاذب های مختلف. زیست توده تفاله پسته (PR)، بیوچار ۳۰۰ (BC300) و بیوچار ۵۰۰ (BC500)

در این مطالعه، مدل های شبه مرتبه اول (PFO) و شبه مرتبه دوم (PSO) برای برازش داده های سینتیک جذب استفاده شدند. پارامترهای مدل ۲ نشان داده شده است. مدل های PFO و PSO فرض می کنند که نرخ فلزات جذب شده روی سطح جاذبها متناسب با تعداد مکان های اشغال نشده است. مدل شبه مرتبه اول فرض می کند که جذب توسط جذب فیزیکی کنترل می شود و مدل شبه مرتبه دوم برای توصیف جذب شیمیایی به کار می رود (C. Li et al., 2018; Kumar et al., 2021).

جدول ۲. پارامترهای مدل های سینتیک جذب کادمیم بر روی جاذب های مختلف

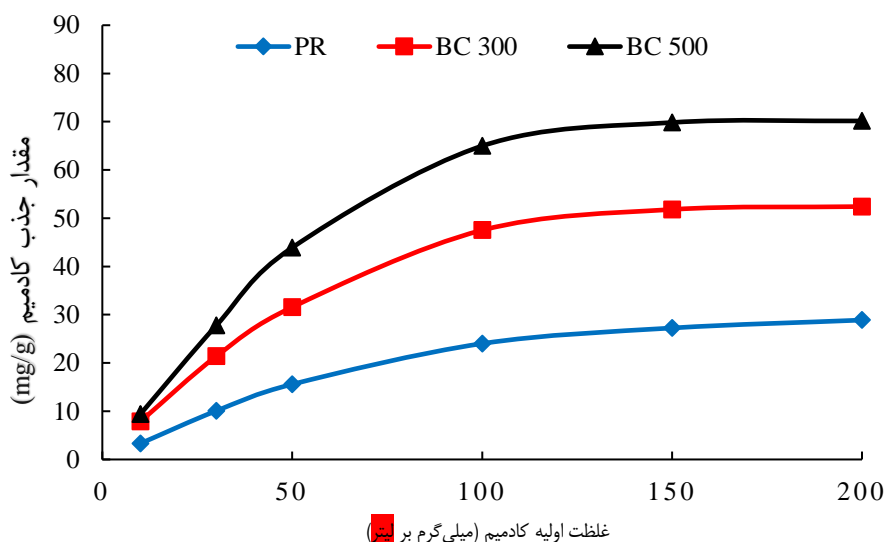
جاذب	شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم		
	SE	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	SE	R ²	q _e (mg g ⁻¹)
زیست توده تفاله پسته	۰/۰۱۶۳	۰/۹۷۷	۱۳/۰۴۶	۰/۵۴	۰/۹۹۹	۲۶/۲۵
بیوچار ۳۰۰	۰/۰۱۲	۰/۸۰۸	۱۲/۲۸۰	۰/۳۲۹	۱	۴۳/۲۹
بیوچار ۵۰۰	۰/۰۱۳۶	۰/۸۳۳	۱۸/۱۱۲	۰/۴۳۵	۰/۹۹۹	۷۱/۴۳

نتایج به دست آمده نشان داد که داده های جذب برازش خوبی با هر دو مدل سینتیک داشتند اما برای همه جاذبها، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به دلیل ضریب همبستگی بالاتر (به ترتیب ۰/۹۹۹، ۱ و ۰/۹۹۹ برای زیست توده، بیوچار ۳۰۰ و بیوچار ۵۰۰) و خطای استاندارد کمتر (به ترتیب ۰/۱۵۷، ۰/۱۴۶ و ۰/۱۴۶ برای زیست توده، بیوچار ۳۰۰ و بیوچار ۵۰۰) برازش بهتری نسبت به مدل سینتیک شبه مرتبه اول داشت. مدل شبه دوم مرتبه بر این فرض استوار است که فاز محدود کننده سرعت یک فرآیند جذب شیمیایی است که شامل پیوندهای شیمیایی است. در این فرآیند، جاذب و جذب شونده از طریق پیوند کووالانسی و تبادل یونی، الکترون ها را با هم تبادل و به اشتراک می گذارند و در نتیجه پیوندهای شیمیایی تشکیل می شوند (Zhao et al., 2019; Ji et al., 2022b).

همدمای جذب کادمیم

شکل (۶) جذب کادمیم توسط بقایای تفاله پسته، بیوچار ۳۰۰ و بیوچار ۵۰۰ درجه سلسیوس را در غلظت های مختلف نشان می دهد. غلظت

اولیه یون فلز به شدت در جذب یون‌های فلزی تأثیر می‌گذارد. نتایج در شکل (۶) نشان داد که جذب کادمیم بر روی جاذب‌ها در ابتدا با افزایش غلظت یون‌های کادمیم از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافت. این رفتار به این واقعیت نسبت داده می‌شود که در ابتدا تمام مکان‌های فعال روی سطح جاذب‌ها خالی بوده و مقدار جذب فلز زیاد بود. پس از آن، ظرفیت جذب با افزایش غلظت فلز از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، تقریباً بدون تغییر باقی ماند که نشان‌دهنده کمبود مکان‌های جذب مؤثر در جاذب‌ها بود. همچنین، مطابق با نتایج به دست آمده بیشترین ظرفیت جذب کادمیم مربوط به بیوجار تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس است، که نشان‌دهنده مکان‌های جذب مؤثرتر بیوجار ۵۰۰ در مقایسه با بیوجار ۳۰۰ و بقایای تفاله پسته است.



شکل ۶. تاثیر غلظت‌های اولیه محلول بر جذب کادمیم توسط جاذب‌های مختلف. زیست‌توده تفاله پسته (PR)، بیوجار ۳۰۰ (BC300) و بیوجار ۵۰۰ (BC500)

داده‌های جذب تجربی با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ برای درک جذب کادمیم بر روی بقایای تفاله پسته، بیوجار ۳۰۰ و بیوجار ۵۰۰ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که در جدول ۳ فهرست شده‌اند. مدل ایزوترم لانگمویر یک سطح همگن با مکان‌های جذب یکسان فرض می‌کند که آلاینده‌ها به صورت تک لایه بر روی جاذب قرار گرفته شده‌اند و از این رو، هیچ تداخلی بین مولکول‌های جذب‌شونده وجود ندارد، حتی اگر مکان‌ها بسیار نزدیک باشند. در مقابل، ایزوترم فروندلیچ یک سطح ناهمگن با مکان‌های جذب انرژی متفاوت را در نظر می‌گیرد و انتقال بار بین مکان‌های جذب مختلف در سطح جاذب‌ها وجود دارد (Tariq et al., 2020; Zhu et al., 2020).

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های همدمای جذب کادمیم بر روی جاذب‌های مختلف

فروندلیچ			لانگمویر			جاذب		
SE	R ²	n	K _f	SE	R ²	q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (min)	
۰/۱۹۶	۰/۹۴۲	۱/۵۱	۱/۱۹۷	۰/۱۴	۰/۹۸۲	۴۰/۵	۰/۰۱۶۲	زیست‌توده تفاله پسته
۰/۲۳	۰/۹۳۱	۲/۲۴۵	۷/۰۴۴	۰/۲	۰/۹۹۹	۵۸/۲	۰/۰۷۲۱	بیوجار ۳۰۰
۰/۵۱	۰/۸۶۴	۲/۸۹۷	۱۶/۶۰۷	۰/۳۸	۰/۹۹۹	۷۲/۵	۰/۲۵۶	بیوجار ۵۰۰

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۳، اگرچه هر دو مدل فروندلیچ و لانگمویر برای داده‌های تجربی جذب کادمیم روی سطح جاذب‌ها مناسب هستند، اما فرآیند جذب کادمیم برای همه جاذب‌ها با مدل لانگمویر برازش بهتری نشان داد که نشان می‌دهد جذب کادمیم بر روی جاذب‌ها به صورت تک لایه بوده است. حداکثر ظرفیت جذب (q_m) برای یون‌های کادمیم بر روی بقایای تفاله پسته، بیوجار ۳۰۰ و بیوجار ۵۰۰ به ترتیب برابر با ۴۰/۵، ۵۸/۱۴ و ۷۲/۴۶ میلی‌گرم بر گرم است. حداکثر ظرفیت جذب محاسبه شده از مدل لانگمویر با تبدیل زیست‌توده بقایای پسته به بیوجار و همچنین افزایش دمای پیرولیز افزایش یافت که نشان می‌دهد دمای بالا ممکن است برای جذب کادمیم مفید باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، توانایی زیست‌توده تفاله پسته و بیوچار حاصل از آن در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس به‌منظور جذب کادمیم از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، $pH=5$ به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد. همچنین نتایج نشان داد که جذب کادمیم توسط زیست‌توده تفاله پسته، بیوچار ۳۰۰ و بیوچار ۵۰۰ در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید. همچنین داده‌های سینتیکی جذب کادمیم توسط تمامی جاذب‌ها با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت بهتری داشت. مدل همدمای لانگمویر برازش خوبی را با داده‌های جذب کادمیم با حداکثر مقدار جذب ۷۲ میلی‌گرم بر گرم نشان داد که توسط بیوچار ۵۰۰ به‌دست آمد. نتایج این پژوهش نشان داد که بیوچار تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس توانایی بالاتری در جذب کادمیم در مقایسه با بیوچار ۳۰۰ و زیست‌توده خام دارد. نتایج به‌دست آمده نشان داد بیوچار حاصل از تفاله پسته به‌دلیل کارایی بالا در حذف کادمیم می‌تواند به‌عنوان یک جاذب کم هزینه، کارآمد و سازگار با محیط‌زیست در محیط‌های آلوده به کار گرفته شود.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

منابع

کریمی، اکبر، معزی، عبدالامیر، چرم، مصطفی، عنایتی ضمیر، نعیمه. ۱۳۹۸. بررسی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی زغال‌های زیستی تهیه شده از بقایای ذرت و باگاس نیشکر در دماهای مختلف گرماکافت، تحقیقات آب و خاک ایران ۵۰(۳)، ۷۳۹-۷۲۵.

REFERENCES

- Ahmed, W. *et al.* (2021) 'Enhanced adsorption of aqueous Pb(II) by modified biochar produced through pyrolysis of watermelon seeds', *Science of the Total Environment*, 784, p. 147136. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147136>.
- Antal, M.J. and Grønli, M. (2003) 'The Art, Science, and Technology of Charcoal Production†', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(8), pp. 1619–1640. Available at: <https://doi.org/10.1021/IE0207919>.
- Azargohar, R. *et al.* (2014) 'Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass', *Fuel*, 125, pp. 90–100. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.083>.
- Boulaiche, W., Hamdi, B. and Trari, M. (2019) 'Removal of heavy metals by chitin : equilibrium , kinetic and thermodynamic studies', *Applied Water Science*, 9(2), pp. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0926-8>.
- Cantrell, K.B. *et al.* (2012) 'Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar', *Bioresour Technol*, 107(March), pp. 419–428. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>.
- Cao, Y. *et al.* (2019) 'Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb(II) adsorption by wheat straw: Competitive effects of ion exchange and precipitation', *Bioresour Technol*, 273, pp. 70–76. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.10.065>.
- Chen, B., Zhou, D. and Zhu, L. (2008) 'Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures', *Environmental Science and Technology*, 42(14), pp. 5137–5143. Available at: https://doi.org/10.1021/ES8002684/SUPPL_FILE/ES8002684-FILE002.PDF.
- Cui, X., Hao, H., *et al.* (2016) 'Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars', *Science of the Total Environment*, 539, pp. 566–575. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.022>.
- Cui, X., Fang, S., *et al.* (2016) 'Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by Canna indica derived biochar', *Science of The Total Environment*, 562, pp. 517–525. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.03.248>.
- Cui, X. *et al.* (2020) 'Hydrothermal carbonization of different wetland biomass wastes: Phosphorus reclamation and hydrochar production', *Waste Management*, 102, pp. 106–113. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.034>.



- García-Jaramillo, M. *et al.* (2015) 'Characterization and selection of biochar for an efficient retention of tricyclazole in a flooded alluvial paddy soil', *Journal of Hazardous Materials*, 286, pp. 581–588. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.052>.
- Hossain, M.K. *et al.* (2011) 'Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar', *Journal of Environmental Management*, 92(1), pp. 223–228. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>.
- Inyang, M. *et al.* (2012) 'Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass', *Bioresource Technology*, 110, pp. 50–56. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.01.072>.
- Inyang, M.I. *et al.* (2015) 'A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal', <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>, 46(4), pp. 406–433. Available at: <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>.
- Ippolito, J.A. *et al.* (2019) 'Biochar elemental composition and factors influencing nutrient retention', *Biochar for Environmental Management*, pp. 171–196. Available at: <https://doi.org/10.4324/9780203762264-14>.
- Irfan, M. *et al.* (2016) 'Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures', *Bioresource Technology*, 211, pp. 457–463. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.077>.
- Jalayeri, H. and Pepe, F. (2019) 'Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu (II) removal from aqueous solutions', *Ecotoxicology and environmental safety*, 168, pp. 64–71.
- Ji, Y. *et al.* (2022a) 'The effect of carbonization temperature on the capacity and mechanisms of Cd(II)-Pb(II) mix-ions adsorption by wood ear mushroom sticks derived biochar', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 239(May), p. 113646. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113646>.
- Ji, Y. *et al.* (2022b) 'The effect of carbonization temperature on the capacity and mechanisms of Cd(II)-Pb(II) mix-ions adsorption by wood ear mushroom sticks derived biochar', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 239(January), p. 113646. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113646>.
- John, R. *et al.* (2009) 'Heavy metal toxicity: Effect on Plant growth, biochemical parameters and metal accumulation by *Brassica juncea* L.', *International Journal of Plant Production*, 3(3), pp. 65–75.
- Kılıc, M. *et al.* (2013) 'Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis', *Applied surface science*, 283, pp. 856–862.
- Kloss, S. *et al.* (2012) 'Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties', *Journal of Environmental Quality*, 41(4), pp. 990–1000. Available at: <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0070>.
- Kołodziejńska, D. *et al.* (2012) 'Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal', *Chemical Engineering Journal*, 197, pp. 295–305. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.05.025>.
- Komnitsas, K. *et al.* (2015) 'Assessment of Pistachio Shell Biochar Quality and Its Potential for Adsorption of Heavy Metals', *Waste and Biomass Valorization*, 6(5), pp. 805–816. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9364-5>.
- Kong, X. *et al.* (2017) 'Low-cost magnetic herbal biochar: characterization and application for antibiotic removal', *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), pp. 6679–6687. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8376-z>.
- Kumar, A. *et al.* (2021) 'Performance evaluation of crop residue and kitchen waste-derived biochar for eco-efficient removal of arsenic from soils of the Indo-Gangetic plain: A step towards sustainable pollution management', *Environmental Research*, 200(July), p. 111758. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111758>.
- Lehmann, J. and Joseph, S. (2012) 'Biochar for environmental management: Science and technology', *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, pp. 1–416. Available at: <https://doi.org/10.4324/9781849770552>.
- Li, C. *et al.* (2018) 'Facile synthesis of nano ZnO/ZnS modified biochar by directly pyrolyzing of zinc contaminated corn stover for Pb(II), Cu(II) and Cr(VI) removals', *Waste Management*, 79, pp. 625–637. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.035>.
- Li, Y. *et al.* (2018) 'Qualitative and quantitative correlation of physicochemical characteristics and lead sorption behaviors of crop residue-derived chars', *Bioresource Technology*, 270, pp. 545–553. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.09.078>.
- Li, Y.H. *et al.* (2003) 'Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by

- multiwalled carbon nanotubes', *Carbon*, 41(14), pp. 2787–2792. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00392-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00392-0).
- Liang, J. *et al.* (2017) 'Amorphous MnO₂ Modified Biochar Derived from Aerobically Composted Swine Manure for Adsorption of Pb(II) and Cd(II)', *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(6), pp. 5049–5058. Available at: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00434>.
- Lin, Q. *et al.* (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, pp. 65–72. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.010>.
- Lu, H. *et al.* (2012) 'Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar', *Water Research*, 46(3), pp. 854–862. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.11.058>.
- Meunier, N. *et al.* (2006) 'Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate', *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), pp. 581–590. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.02.050>.
- Mireles, S. *et al.* (2019) 'Lead removal from aqueous solutions using biochars derived from corn stover, orange peel, and pistachio shell', *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10), pp. 5817–5826. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-02191-5>.
- Mohan, D. *et al.* (2014) 'Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review', *Bioresour. Technol.*, 160, pp. 191–202. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.01.120>.
- Nekouei, R.K. *et al.* (2019) 'Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins', *Journal of Hazardous Materials*, 371, pp. 389–396. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.03.013>.
- Nkoh, J.N. *et al.* (2022) 'Reduction of heavy metal uptake from polluted soils and associated health risks through biochar amendment: A critical synthesis', *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6(May), p. 100086. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100086>.
- Peiris, C. *et al.* (2019) 'The influence of three acid modifications on the physicochemical characteristics of tea-waste biochar pyrolyzed at different temperatures: A comparative study', *RSC Advances*, 9(31), pp. 17612–17622. Available at: <https://doi.org/10.1039/c9ra02729g>.
- Peydayesh, M. *et al.* (2019) 'Assessing the Binding Performance of Amyloid-Carbon Membranes toward Heavy Metal Ions', *Langmuir*, 35(11), pp. 4161–4170. Available at: https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.8B04234/SUPPL_FILE/LA8B04234_SI_001.PDF.
- Qambrani, N.A. *et al.* (2017) 'Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, pp. 255–273. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.057>.
- Ramola, S. *et al.* (2020) 'Improved lead removal from aqueous solution using novel porous bentonite - and calcite-biochar composite', *Science of the Total Environment*, 709, p. 136171. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136171>.
- Regmi, P. *et al.* (2012) 'Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process', *Journal of Environmental Management*, 109, pp. 61–69. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2012.04.047>.
- Shariful, M.I. *et al.* (2018) 'Adsorption capability of heavy metals by chitosan/poly(ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane', *Journal of Applied Polymer Science*, 135(7), pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1002/app.45851>.
- Shen, Z. *et al.* (2018) 'Mechanisms of biochar assisted immobilization of Pb²⁺ by bioapatite in aqueous solution', *Chemosphere*, 190, pp. 260–266. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.09.140>.
- Subedi, R. *et al.* (2016) 'Chemically and biologically-mediated fertilizing value of manure-derived biochar', *Science of the Total Environment*, 550, pp. 924–933. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.160>.
- Sun, T. *et al.* (2021) 'Crayfish shell biochar for the mitigation of Pb contaminated water and soil: Characteristics, mechanisms, and applications', *Environmental Pollution*, 271, p. 116308. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116308>.
- Tan, X. fei *et al.* (2016) 'Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review', *Bioresour. Technol.*, 212, pp. 318–333. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093>.
- Tang, Y. *et al.* (2019) 'Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its



- application for ammonium removal from municipal wastewater', *Journal of Cleaner Production*, 209, pp. 927–936. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.268>.
- Tariq, M.A. *et al.* (2020) 'Effective sequestration of Cr (VI) from wastewater using nanocomposite of ZnO with cotton stalks biochar: modeling, kinetics, and reusability', *Environmental Science and Pollution Research*, 27(27), pp. 33821–33834. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09481-x>.
- Vital, B. *et al.* (2018) 'Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents', *Chemical Engineering Journal*, 332, pp. 85–91. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.09.034>.
- Wang, H. *et al.* (2015) 'Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood', *Bioresource Technology*, 197, pp. 356–362. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.132>.
- Wang, H. *et al.* (2021) 'High-efficiency removal capacities and quantitative adsorption mechanisms of Cd²⁺ by thermally modified biochars derived from different feedstocks', *Chemosphere*, 272, p. 129594. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129594>.
- Wang, X.S. and Qin, Y. (2005) 'Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran', *Process Biochemistry*, 40(2), pp. 677–680. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2004.01.043>.
- Wei, Y. *et al.* (2019) 'Efficient removal of arsenic from groundwater using iron oxide nanoneedle array-decorated biochar fibers with high Fe utilization and fast adsorption kinetics', *Water Research*, 167, p. 115107. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115107>.
- Xiao, J., Hu, R. and Chen, G. (2020) 'Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II)', *Journal of Hazardous Materials*, 387(December 2019), p. 121980. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121980>.
- Yang, H. *et al.* (2007) 'Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis', *Fuel*, 86(12–13), pp. 1781–1788. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- Yang, X.B. *et al.* (2010) 'Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(13), pp. 7915–7921. Available at: <https://doi.org/10.1021/jf1011352>.
- Yu, C. *et al.* (2022) 'Development of a novel biochar/iron oxide composite from green algae for bisphenol-A removal: Adsorption and Fenton-like reaction', *Environmental Technology and Innovation*, 28, p. 102647. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102647>.
- Zhan, T. *et al.* (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, pp. 459–465. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.073>.
- Zhang, H. *et al.* (2020) 'Enhanced removal of heavy metal ions from aqueous solution using manganese dioxide-loaded biochar: Behavior and mechanism', *Scientific Reports*, 10(1), pp. 1–13. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63000-z>.
- Zhang, P. *et al.* (2019) 'Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures', *Bioresource Technology*, 285, p. 121348. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121348>.
- Zhao, J.J. *et al.* (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), pp. 1–12. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46234-4>.
- Zhou, L. *et al.* (2017) 'Adsorption properties of nano-MnO₂-biochar composites for copper in aqueous solution', *Molecules*, 22(1), pp. 1–13. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules22010173>.
- Zhu, Y. *et al.* (2020) 'Nano-manganese oxides-modified biochar for efficient chelated copper citrate removal from water by oxidation-assisted adsorption process', *Science of the Total Environment*, 709(37), p. 136154. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136154>.

Investigating the efficiency of pistachio pulp biomass and the produced biochar at two different temperatures in removing cadmium from aqueous solution

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

With the rapid development of industrial activities, a large volume of industrial wastewater contains heavy metals and is released into surface and underground waters, which has led to many environmental problems. Heavy metals are dangerous due to their non-biodegradability, continuous bioaccumulation, and high toxicity. Therefore, the removal of dangerous heavy metal ions from polluted water is necessary to improve the environment and human health. Recently, the use of plant residue modifiers and biochar has been considered an excellent method for remediating polluted water sources. Biochar is a carbon-rich material that is obtained during the pyrolysis process at temperatures of 300 to 700 °C from the thermal decomposition of organic materials under oxygen-limited conditions. The purpose of this research is to investigate the efficiency of pistachio pulp biomass and the produced biochar at two temperatures of 300 and 500 °C on the adsorption of cadmium from aqueous solutions. Also, factors affecting adsorption, such as pH and contact time on cadmium adsorption, kinetic models, and adsorption isotherms, were investigated. Finally, the effect of pyrolysis temperature on the structural and chemical characteristics of biochars was studied.

Methods and Materials

This study was conducted in 1401–1402 at the Shahid Bahonar University of Kerman. Pistachio pomace as biomass for biochar production was obtained from a pistachio processing terminal in Anar city, Kerman province. Biomass was subjected to slow pyrolysis in an electric furnace under conditions of oxygen limitation at temperatures of 300 and 500 °C with an increase rate of 5 degrees per minute for 3 hours. To determine the pH and EC of biomass and biochar, a ratio of 1:10 distilled water to the weight of dry matter was used. The total amount of carbon, hydrogen and nitrogen in the samples was determined using the CHN-Analyzer device. FTIR, SEM, and XRD devices were used to investigate the characteristics of biomass and biochar. Factors affecting adsorption, including pH, contact time, and the initial concentration of the solution, were investigated. Different pHs of 2–7 were evaluated over a period of 24 hours in order to determine the optimal pH. In order to determine the optimal contact time, the times from 5 to 1440 minutes at the optimal pH were investigated. Also, in order to determine the optimal concentration, concentrations of 10–200 mg L⁻¹ during the contact time and the optimal pH were investigated. To investigate the adsorption kinetics, pseudo first-order and pseudo-second-order kinetic models and Langmuir and Freundlich isotherm models were used to describe the data on cadmium adsorption by adsorbents.

Results and Discussion

pH had a significant effect on the amount of Cd adsorption, and with the increase of pH from 2 to 7, the adsorption capacity of all adsorbents increased. The kinetics of Cd adsorption by adsorbents show that the adsorption consists of two fast and slow stages. In the first 60 minutes, the rate of Cd adsorption by the adsorbents was fast, and then the rate decreased until it reached equilibrium in 120 minutes. The maximum adsorption capacity (q_m) for Cd ions on pistachio residues and biochar at 300 and 500 °C is 40.5, 58.14, and 72.46 mg g⁻¹, respectively. According to the obtained results, pH = 5 and a contact time of 120 minutes were chosen as the optimal pH and contact time, respectively. In general, the results showed that the capacity of Cd adsorption by pistachio pomace biochar at 500°C was higher than that of biochar prepared at 300°C and pistachio pomace residues. The study of adsorption kinetic models showed that for all adsorbents, the pseudo-second-order model had a better fit than the pseudo-first-order kinetic model due to a higher correlation coefficient and less error. Also, the Cd adsorption process showed a better fit with the Langmuir model for all adsorbents.

Conclusion

In this study, pH = 5 was chosen as the optimal pH. Also, the results showed that the adsorption of Cd by pistachio pulp biomass, biochar 300, and biochar 500 reached equilibrium in 120 minutes. Also, the kinetic data of Cd adsorption by all adsorbents were in better agreement with the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir isothermal model showed a good fit with the Cd adsorption data, with a maximum adsorption value of 72 mg g⁻¹ obtained by Biochar 500. The results of this research showed that the biochar produced at 500 °C has a higher ability to adsorb Cd compared to the biochar produced at 300 °C and the raw biomass.

Keywords: Aqueous Solution, Biochar, Cadmium, Pistachio Pomace, Pyrolysis Temperature.