

The Effect of Pistachio Pulp Biochar on the Adsorption of Fluoride in Aqueous Solution

ABOLFAZL KHADEMI JOLGENEJAD¹, MAJID FEKRI¹, MAJID MAHMOODABADI¹

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

(Received: Aug. 18, 2020- Revised: Jan. 28, 2021- Accepted: Feb. 24, 2021)

ABSTRACT

Fluoride is widely used in industries and release to the environment via their effluents. One method of fluoride removal is adsorption using inexpensive adsorbents. The purpose of this study was to compare the efficiency of pistachio pulp biochar in fluoride removal from water. In this study, pistachio pulp biochar was produced through pyrolysis at 600 °C for 3 hours with a heating rate of 25 °C min⁻¹. To determine the adsorption isotherms, 20 mL of fluoride solution with different concentrations (zero, 3, 6 and 9 mg L⁻¹) of NaF salt was added to 0.5 g biochar and then the samples were shaken for 24 hours and finally the adsorption data were fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. In order to investigate the effect of time on fluoride adsorption, 20 ml of fluoride solution with initial concentrations of 3, 6 and 9 mg L⁻¹ was added to 0.5 g biochar and samples were shaken for different times (15, 30, 45, 60, 90, 105, 120, 135, 165, 180, 195, 210, 225 and 240 minutes). Then, the concentration of Fluoride was measured. The results showed with increasing the retention time, the percentage of fluoride adsorption by biochar increased and after 240 minutes for concentrations of 3, 6 and 9 mg L⁻¹ were obtained 70.89, 63.05 and 54.66, respectively. The pseudo-first-order and pseudo-second-order models were introduced as the best kinetic models of fluoride adsorption compared to other models. The results of fitting data to the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models showed that Langmuir model provides a better description of the fluoride adsorption process by biochar. The maximum fluoride adsorption (306 mg kg⁻¹) was obtained by biochar from the Langmuir model.

Keywords: Biochar, Adsorption, Kinetic, Fluoride, Isotherm.

تأثیر بیوچار تفاله پسته بر جذب سطحی فلوراید در محلول آبی

ابوالفضل خادمی جلگه نژاد^{۱*}، مجید فکری^۱، مجید محمودآبادی^۱

۱. گروه علوم خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۵/۲۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۱۱/۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۱۲/۶)

چکیده

فلوراید و ترکیبات آن به شکل گسترده‌ای در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد که از طریق پساب به محیط زیست منتشر می‌شود. یکی از روش‌های حذف فلوراید، جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت است. هدف از این تحقیق بررسی کارایی استفاده از بیوچار تفاله پسته در حذف فلوراید از محیط‌های آبی می‌باشد. در این پژوهش بیوچار تفاله پسته از طریق گرماکافت در دمای 600°C به مدت ۳ ساعت با نرخ افزایش دمای 25 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تهیه شد. به منظور تعیین هم‌دهای جذب سطحی، ۲۰ میلی‌لیتر محلول فلوراید با غلظت‌های مختلف (صفر، ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر) از نمک NaF به ۰/۵ گرم بیوچار اضافه شد و سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند و در نهایت مدل‌های هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین بر داده‌های جذب برازش داده شدند. به منظور بررسی اثر زمان بر جذب سطحی فلوراید، ۲۰ میلی‌لیتر محلول فلوراید با غلظت‌های اولیه ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر به ۰/۵ گرم از بیوچار اضافه شد و نمونه‌ها در فاصله زمانی (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۶۵، ۱۸۰، ۱۹۵، ۲۱۰، ۲۲۵ و ۲۴۰ دقیقه) تکان داده شدند. سپس غلظت فلوراید اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس درصد جذب فلوراید به وسیله بیوچار افزایش یافته است و پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه برای غلظت‌های ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۰/۸۹، ۰/۷۰ و ۰/۵۳/۶۶ درصد بدست آمد. مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم نسبت به سایر مدل‌ها، بعنوان بهترین رابطه سینتیک جذب سطحی فلوراید معرفی شدند. نتایج برازش داده‌های به دست آمده با مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین نشان داد که مدل لانگمیر توصیف بهتری از فرآیند جذب فلوراید بوسیله بیوچار ارائه می‌نماید. حداکثر جذب فلوراید (q_{max}^{cal}) توسط بیوچار از مدل لانگمیر بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، جذب سطحی، سینتیک، فلوراید، هم‌دمای.

مقدمه

تواند باعث بیماری سرطان، استئواسلکر و اختلالات عصبی شود (Wang et al., 2018).

آلودگی منابع آب به فلوراید دارای دو منشأ اصلی است. منشأ طبیعی و منشأ انسانی (فعالیت‌های صنعتی انسانی). فلوراید به مقدار زیادی در مواد معدنی وجود دارد و می‌تواند از طریق فرسایش آبی وارد منابع آبی شده و باعث آلودگی منابع، مخصوصاً منابع زیر زمینی شود. همچنین با پیشرفت انسان و افزایش فعالیت‌های صنعتی میزان فلوراید بیشتری وارد محیط زیست می‌شود (Tang et al., 2009). سازمان بهداشت عمومی آمریکا حد بهینه غلظت فلوراید را در آب در محدوده ۰/۲-۰/۷ میلی‌گرم بر لیتر بیان کرده است. اما مطابق آخرین توصیه‌های سازمان جهانی بهداشت حداکثر ۰/۲-۱ (مناطق سردسیر) و حداقل ۰/۷-۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر (مناطق گرمسیر) پیشنهاد گردیده است. تاکنون روش‌های مختلفی جهت فلوراید زدایی و حذف

فلوئور یکی از عمده‌ترین مواد معدنی می‌باشد که در غلظت‌های کم ضروری بوده و در غلظت زیاد زیان آور است (Taghavi et al., 2010). فلوئور عنصری از خانواده هالوژن‌ها محسوب می‌شود و در حالت آزاد گازی است خورنده به رنگ زرد مایل به سبز؛ این عنصر، فعال‌ترین ماده غیرفلزی شناخته شده است که تقریباً با تمام عناصر آلی و همچنین غیرآلی ترکیب شده و فلوراید تولید می‌کند (Sandy and Richard, 1992). حضور این عنصر در غلظت‌های مجاز باعث استحکام استخوان و مینای دندان مخصوصاً کودکان می‌شود (Meenakshi, 2006; Jagtap et al., 2009). اما افزایش بیش از حد مجاز غلظت فلوراید باعث ایجاد عوارض مختلفی می‌شود که می‌توان به فلوئوریزس اشاره کرد که در دو حالت دندانی و استخوانی بر حسب غلظت فلوراید موجود رخ می‌دهد. همچنین در تماس طولانی مدت غلظت بالای فلوراید می

پتانسیل کاربرد بیوچار تفاله پسته در حذف فلوراید از محلول‌های آبی انجام شد. در این مطالعه شرایط بهینه و عوامل موثر بر بهره برداری شامل pH، زمان تماس و غلظت جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

ساخت دستگاه پیرولیز و تهیه بیوچار

برای تهیه بیوچار تفاله پسته با یک راکتور الکتریکی در شرایط عدم حضور اکسیژن برای انجام فرآیند پیرولیز ساخته شد. به این منظور یک محفظه استوانه‌ای شکل به ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر و شعاع قاعده ۲۰ سانتی‌متر با تراشکاری‌های لازم و قرار دادن ۳ المنت گرمایی در داخل محفظه طراحی گردید (شکل ۱). برای این محفظه یک شیر ورودی گاز و نیز یک شیر خروجی فاز گاز و مایع تولیدی تعبیه شد. درب و دور محفظه دارای عایق حرارتی است تا هدر رفت گرمایی به حداقل برسد و همچنین با قرار دادن ترموستات و کنداکتور جهت تنظیم دمای محفظه در حین تولید استفاده گردید. بقایای پسته (از باغات پسته در شهرستان انار) تهیه شد. این بقایا ابتدا در آون خشک شدند و پس از آسیاب شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری داخل محفظه قرار داده شد. پیرولیز بقایای پسته بر اساس روش پیشنهادی (Nigussie et al., 2007) در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس با نرخ افزایش دمای ۲۵ درجه سلسیوس در هر دقیقه با جریانات پیوسته گاز نیتروژن با خلوص (۹۹/۹۹) درصد انجام شد. جریانات گاز نیتروژن هوای موجود در محفظه را به منظور ایجاد شرایط حداقل اکسیژن و انجام پیرولیز خارج می‌کند. نمونه‌ها به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای مورد نظر نگه داشته شد و سپس کوره را به آرامی با تبادل گرمایی محیط برای رسیدن به دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس یا کمتر سرد گردید.



شکل ۱- محفظه تولید بیوچار

فلوراید از محیط‌های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است که می‌توان به تهنشینی شیمیایی (Sartor et al., 2009)، تعویض یون (Ho et al., 2004)، جذب (Gong et al., 2012)، الکترولیز (Amor et al., 2001) و نانوفیلتراسیون (Pervov et al., 2000) اشاره کرد. فرایند تبادل یون و فرایندهای غشایی راندمان بالایی در حذف فلوراید دارند و می‌توان غلظت فلوراید را به حد مجاز برسانند ولی از آنجایی که این فرایندها، فرایندهایی گرانیقیمت و پیچیده هستند نمی‌توان در مناطق محروم استفاده کرد (Ho et al., 2004). در میان روش‌های ذکر شده، جذب سطحی یکی از کارآمدترین روشها برای حذف فلوراید از محیط‌های آبی محسوب می‌شود (Fan et al., 2003; Yu et al., 2015; Adak et al., 2017). هزینه طراحی و بهره برداری جذب سطحی پایین و کاربرد آن آسان است (Probhu et al., 2016). معیار انتخاب یک جاذب عمدتاً قابلیت آن در حذف فلوراید (ظرفیت جذب و صرفه اقتصادی است (Ayoob et al., 2008). جاذب‌های مختلف نظیر بوکسیت فعال (Nigussie et al., 2007)، آلومینای فعال (Li et al., 2003)، پودر آجر (Yadav et al., 2006)، بوکسیت غنی تیتانیوم (Das et al., 2005) و اکسید آهن فریک (Ayoob et al., 2008) در مطالعات مختلف به منظور حذف فلوراید از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که بازده‌های حذف متغیری در گستره ۵۰-۹۵ درصد در غلظت‌های فلوراید آب به میزان ۵ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمده است. Tang و همکاران (۲۰۰۹) قابلیت آلومینای فعال در حذف فلوراید با استفاده از فرایند جذب را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که فرایند جذب با ایزوترم فروندلیچ هم‌خوانی بالایی داشته و pH قلیایی بازده فرایند جذب را بهبود می‌دهد. در مطالعه دیگری توسط Nigussie et al. (۲۰۰۷) حذف فلوراید توسط بقایای زاید کارخانجات ساخت آلوم مورد بررسی قرار گرفت، بیشترین مقدار فلوراید حذف شده به میزان ۸۵ درصد در دزای جاذب ۱۶ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلوراید ۱۰ گرم بر لیتر و محدوده pH معادل ۳-۸ به دست آمد. امروزه کشاورزان به دنبال یافتن جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس هستند (Wendimu et al., 2017) که یکی از آنها بقایای کشاورزی می‌باشد. بنابراین با توجه به مطالعات انجام شده توسط سایر محققان و بررسی‌های صورت گرفته کارایی بیوچار بعنوان یک ماده جامد غنی از کربن است که در اثر تجزیه‌ی گرمایی زیست توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی و جنگلی بدست می‌آید، مورد بررسی قرار گرفت. بیوچار تولید شده در شرایط دمای بالا دارای سطح ویژه بالا و تخلخل مطلوبی می‌باشد که در تکنولوژی‌های اصلاح بر پایه جذب سطحی، دو عامل مهم می‌باشد (Ennis et al., 2012). لذا این مطالعه با هدف ارزیابی

و نیتروژن کل (TN) به روش کجلدال اندازه‌گیری شد و (Bremner *et al.*, 1996). برای اندازه‌گیری فسفر بیوچار ابتدا نمونه بیوچار را در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس خاکستر شد. سپس مقدار فسفر کل در محلول با استفاده از روش رنگ سنجی اسید آسکوربیک - آمونیوم - مولیبدات در طول موج ۸۸۰ نانومتر با دستگاه اسپکتوفتومتر مدل (Jenway6505) اندازه‌گیری شد (black *et al.*, 1965). عصاره‌گیری فسفر، آهن، روی، مس، منگنز کل با روش ۳۰۵۰B سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و هضم به روش آب اکسیژنه و اسید نیتریک غلیظ انجام شد (US Environmental Protection Agency, 1996). غلظت عناصر در عصاره‌های حاصل، توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی مدل (220 Varian Spectva AA) قرائت گردید (Lindsay & Norvell, 1978).

تصویربرداری از تفاله پسته و بیوچار حاصل از آن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (JSM 810A, JEOL, Japan) انجام گردید. تعیین گروه‌های عاملی موجود در بیوچار توسط دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مدل (Avatar, Thermo, USA) انجام گردید. برخی از خصوصیات اندازه‌گیری شده بیوچار تفاله پسته در جدول (۱) آمده است.

اندازه‌گیری ویژگی‌های شیمیایی بیوچار

اندازه‌گیری pH با دستگاه pH متر مدل EYELA انجام شد. قابلیت هدایت الکتریکی نیز با هدایت سنج JENWAY-4320 اندازه‌گیری شد و نتایج برحسب دسی زیمنس بر متر (ds/m) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شد (Singh *et al.*, 2010). مقدار کربن آلی کل (TOC) با استفاده از دستگاه TOC Analyser

جدول ۱- برخی ویژگی‌های بیوچار تفاله پسته

پارامتر	واحد	مقادیر	روش اندازه‌گیری
pH	-	۱۱/۳	Blakemore <i>et al.</i> , 1987
EC	دسی‌زیمنس بر متر	۷/۷۶	Singh <i>et al.</i> , 2010
O.C	درصد	۳۶/۳۲	Bremner <i>et al.</i> , 1996
N	درصد	۲/۰۳	Bremner <i>et al.</i> , 1996
P	درصد	۰/۰۸۶	Black <i>et al.</i> , 1965
Zn	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۱۱/۳۵	Lindsay & Norvell, 1978
Fe	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۳۶۴	Lindsay & Norvell, 1978
Cu	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۱/۲۶	Lindsay & Norvell, 1978
Mn	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۹۳	Lindsay & Norvell, 1978

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{رابطه ۱})$$

q_t = مقدار ماده جذب‌شونده در فاز جامد در زمان t (mg kg^{-1})

q_e = مقدار ماده جذب‌شونده در فاز جامد در زمان تعادل (mg kg^{-1})

k_1 = ثابت سرعت شبه مرتبه اول (min^{-1})

با مشتق‌گیری از معادله ۱ معادله ۲ حاصل خواهد شد:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{رابطه ۲})$$

معادله شبه مرتبه دوم به صورت زیر توصیف می‌گردد:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{رابطه ۳})$$

که با انتگرال‌گیری از معادله ۳ در شرایط $q_t = 0$ در $t = 0$ و $q_t = q_e$ می‌توان معادله را به صورت زیر بازنویسی کرد.

آزمایش سینتیک جذب فلوراید

آزمایشات سینتیک در دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد و در فاصله زمانی (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۶۵، ۱۸۰، ۱۹۵، ۲۱۰، ۲۲۵، ۲۴۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. برای آزمایشات سینتیک ۰/۵ گرم از بیوچار با ۲۰ میلی‌لیتر محلول فلوراید با غلظت‌های اولیه ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از دستگاه شیکر با سرعت ثابت ۱۸۰ دور بر دقیقه مخلوط گردید. پس از سپری شدن هر زمان، سوسپانسیون‌ها در ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و غلظت فلوراید در مایع رویی^۱ در زمان‌های مختلف با استفاده از دستگاه WTW 523 اندازه‌گیری گردید و مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی درون ذره‌ای و الویج بر داده‌های جذب فلوراید در غلظت‌های مختلف محاسبه شد.

معادله شبه رده اول لاگرجن به صورت زیر می‌باشد:

$$\left(\frac{q_t}{q_e}\right) = \left(\frac{4}{\pi^{1/2}}\right) R_D t^{1/2} - C \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

که در آن q_t و q_e مقدار ماده جذب شد در زمان t و در حالت تعادل، R_D ضریب پخشیدگ $\frac{q_t}{q_e}$ ی کل C و ثابت مدل می‌باشند. در عمل چنانچه تغییرات در برابر جذر زمان خطی باشد، سینتیک واکنش از مدل پخشیدگی درون ذره‌ای تبعیت می‌کند. قانون سرعت درون ذره‌ای به صورت زیر بیان شده است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K t^{-1/2} \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

در نهایت وبر و موریس شکل ساده‌تر این مدل را به صورت معادله زیر بیان کردند (Mrris and Weber, 1963).

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

$k_i =$ ضریب سرعت ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)
 $=$ عرض از مبدا (mg kg^{-1})

آزمایش همدمای جذب فلوراید

جذب سطحی فلوراید بوسیله بیوجار تفاله پسته با استفاده از روش ناپیوسته انجام شد. برای آزمایش‌های همدما، ۰/۵ گرم جاذب در لوله‌های مخروطی از جنس پلی‌اتیلن توزین گردید و سپس به هر کدام ۲۰ میلی‌لیتر محلول فلوراید با غلظت‌های مختلف (صفر، ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر) از نمک NaF اضافه گردید. با استفاده از دستگاه شیکر، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای $25 \pm 2^\circ \text{C}$ و سرعت ثابت ۱۸۰ دور بر دقیقه همزده شدند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ و بخش جامد از محلول جدا گردید. غلظت فلوراید باقی‌مانده در محلول‌های رویی با استفاده از دستگاه فلوراید متر مدل WTW523 تعیین گردید. داده‌های همدمای جذب سطحی با استفاده از معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند.

مقدار جذب سطحی فلوراید از معادله زیر بدست آمد.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

$$\text{Sorption}(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱۴})$$

مقدار فلوراید جذب شده (q_e) بر حسب mg kg^{-1} و درصد جذب فلوراید بوسیله جاذب به ترتیب با استفاده از معادله‌های

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{رابطه ۴})$$

با تغییر آرایش معادله ۴، شکل خطی معادله شبه مرتبه دوم به صورت معادله ۵ تعریف می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{رابطه ۵})$$

بنابراین، سرعت اولیه جذب (h)، وقتی که $t \rightarrow 0$ را می‌توان از معادله زیر بدست آورد:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{رابطه ۶})$$

$h =$ سرعت اولیه جذب ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

شکل غیر خطی معادله رده دوم به صورت معادله ۷ تعریف می‌شود:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{رابطه ۷})$$

$q_t =$ مقدار ماده جذب شونده در فاز جامد در زمان t (mg kg^{-1})
 $q_e =$ مقدار ماده جذب شونده در فاز جامد در زمان تعادل (mg kg^{-1})

$k_2 =$ ثابت سرعت شبه مرتبه دوم ($\text{kg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

معادله الوویچ به صورت زیر تعریف می‌شود (Ozcan, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{رابطه ۸})$$

$\beta =$ ثابت وا جذب (kg mg^{-1})

$\alpha =$ سرعت جذب اولیه ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

که با انتگرال‌گیری از معادله ۸ در شرایط $q_t = 0$ در $t = 0$ و $q_t = q_e$ می‌توان معادله را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{رابطه ۹})$$

در صورت مناسب بودن معادله الوویچ برای جذب، نمودار

q_t در برابر $\ln t$ ، به صورت یک خط با شیب $\frac{1}{\beta}$ و عرض از

مبدا $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$ خواهد بود. برخی پژوهشگران از ثابت‌های α

و β برای تخمین سرعت واکنش استفاده می‌کنند، به طوری که بر اساس معادله ۸ با افزایش در مقدار α و کاهش مقدار β ، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

شکل کلی معادله پخشیدگی درون ذره‌ای به صورت زیر

می‌باشد (Cooney, 1999).

N = ثابت تجربی مربوط به شدت جذب و درجه ناهمگنی سطح جاذب

شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\log q_e = \log K_F + N \log C_e \quad (\text{رابطه ۱۹})$$

معادله فروندلیچ دارای پایه نظری نبوده و ثابت‌های آن معمولاً دارای مفهوم فیزیکی نیستند. با این حال، ثابت K_F را می‌توان یک شاخص کمیت یا ظرفیت جذب دانست که میزان جذب یون فلزی جذب‌شده در گرم جاذب را در غلظت تعادلی پیش‌بینی می‌کند، زیرا بر اساس معادله فروندلیچ هنگامی که غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده واحد باشد (1 mg L^{-1})، $C_e = 1$ ، $K_F = q_e$ خواهد بود. N ، سنجشی برای طبیعت و قدرت فرآیند جذب و توزیع مکان‌های فعال جذب می‌باشد. اگر $N < 1$ باشد، انرژی پیوند با تراکم سطحی^۱ افزایش می‌یابد؛ در صورتی که $N > 1$ باشد، انرژی پیوند با تراکم سطحی کاهش می‌یابد و چنانچه $N = 1$ باشد، همه مکان‌های جذب برابر هستند (Humelnicu et al., 2011; Dinu and Dragan, 2010).

همدمای تمکین به صورت معادله زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_{Te} C_e \quad (\text{رابطه ۲۰})$$

که b (J mol^{-1})، ثابت تمکین وابسته به گرمای جذب، K_{Te} (L g^{-1})، ثابت تعادل پیوند معادل با حداکثر انرژی پیوند، R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق بر حسب کلونین می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS نسخه ۱۶ انجام شد و مقایسه میانگین با استفاده از آزمون دانکن و در سطح احتمال پنج درصد انجام شد. همچنین نمودارهای مورد نیاز با استفاده از نرم افزارهای Excel و Prism رسم شد.

نتایج و بحث

مقایسه میکروگراف‌های SEM تفاله پسته و بیوپچار حاصل از آن نشان می‌دهد که فرایند پیرولیز باعث شده است که بیوپچار حاصله نسبت به تفاله پسته دارای منافذ و در نتیجه سطح بیشتری باشد (شکل ۲). تفاله پسته دارای یک سطح صاف اما بیوپچار دارای شکل نامنظم با ساختار متخلخل است که می‌تواند مکان‌های جذب بیشتری را برای فلوراید فراهم کند. Deng et al. (2017) نشان دادند که یک جاذب با میزان تخلخل بالاتر در جذب فلزات سنگین مؤثرتر است.

۱۳ و ۱۴ محاسبه گردید. که در آنها C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی فلوراید در محلول (mg L^{-1})، V حجم محلول فلوراید (l) و m جرم جاذب (g) مورد استفاده می‌باشد.

شکل غیر خطی (معادله ۱۵) و شکل خطی (معادله ۱۶) مدل لانگمویر به صورت زیر تعریف می‌شوند (Ozdes et al., 2009).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{رابطه ۱۵})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{رابطه ۱۶})$$

از رسم خطی $\frac{C_e}{q_e}$ در برابر C_e می‌توان q_m و K_L را به ترتیب از شیب و عرض از مبدا آن بدست آورد.

q_e = مقدار گونه جذب شده روی جاذب (mg kg^{-1})

q_m = حداکثر مقدار جذب شونده بر روی جاذب (mg kg^{-1})

K_L = ثابت جذب لانگمویر و مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و انرژی جذب (L mg^{-1}) است و هر چه بزرگتر باشد، این تمایل بیشتر است.

C_e غلظت تعادلی یون‌های جذب شونده در محلول (mg L^{-1})

ماهیت مناسب جذب و خصوصیات ویژه معادله لانگمویر را می‌توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی (R_L) که در سال ۱۹۶۶ توسط هال و همکاران معرفی شد، تشریح نمود (Ozcan, 2009):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{رابطه ۱۷})$$

جهت پیش‌بینی اینکه سیستم جذب مطلوبست یا نامطلوب، چهار احتمال برای این پارامتر وجود دارد: اگر مقدار R_L برابر صفر باشد، نشان دهنده جذب غیرقابل برگشت، چنانچه $R_L = 1$ بیانگر جذب خطی، در صورتی که $0 < R_L < 1$ بیانگر جذب مطلوب و اگر $R_L > 1$ بیانگر جذب نامطلوب است (Ozcan, 2009). مدل فروندلیچ جذب حداکثری را پیش‌بینی نمی‌کند و به صورت زیر بیان می‌گردد (Humelnicu et al., 2011; Dinu and Dragan, 2010).

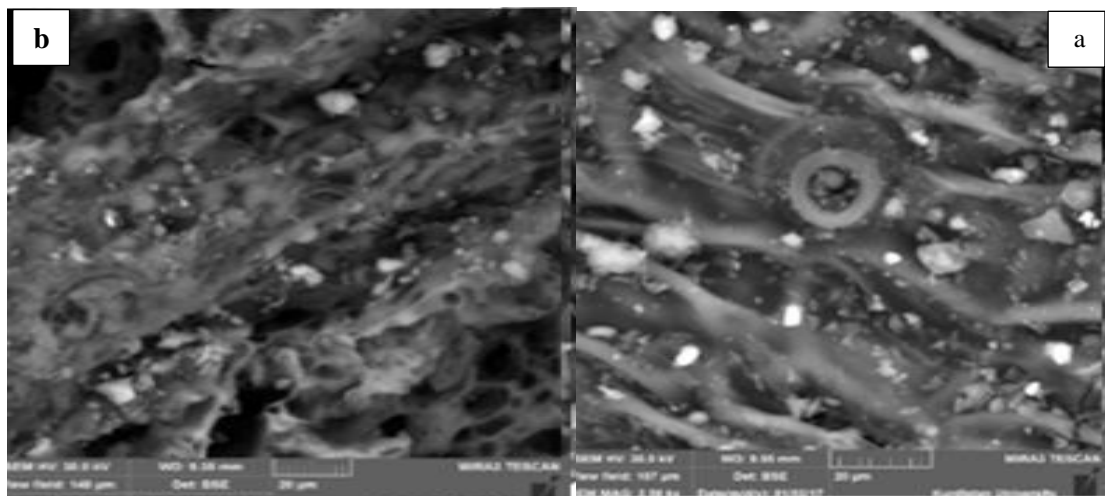
$$q_e = K_F C_e^N \quad (\text{رابطه ۱۸})$$

q_e = مقدار جذب شونده در واحد وزن جاذب (mg kg^{-1})

K_F = ثابت فروندلیچ که ظرفیت نسبی جذب را مشخص

می‌کند $(\text{mg/kg})(\text{L/mg})^{1/n}$

C_e = غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg L^{-1})

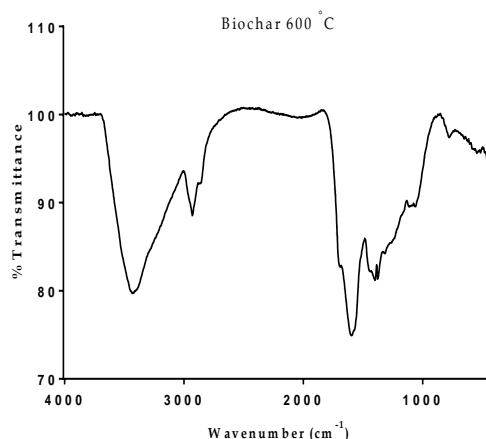
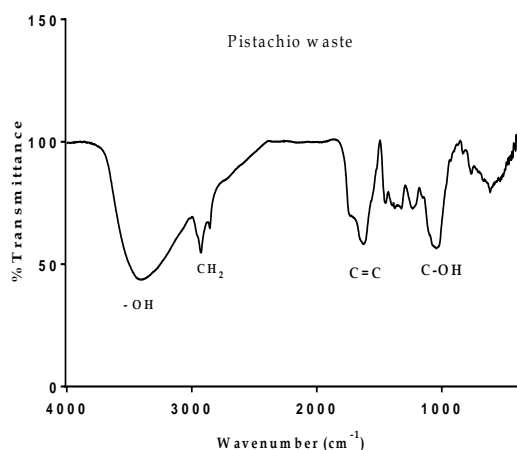


شکل ۲- تصاویر SEM تفاله پسته (a) و بیوچار تفاله پسته (b)

افزایش و تغییر یافته است و بارزترین گروه‌های عاملی در بیوچار تولید شده گروه عاملی $-OH$ است که این گروه‌های عاملی می‌توانند باعث افزایش ظرفیت جذب توسط بیوچار نسبت به ماده اولیه شود که دلیل آن تبادل لیگاندی بین سایت های جذب هیدروکسیلی می‌باشد. افزایش پی اچ در بیوچار به دلیل آزاد شدن گروه‌های عاملی هیدروکسیلی می‌باشد. گروه‌های عاملی اکسیژن-دار از قبیل $-OH$ ، $-COOH$ ، $-R-OH$ از طریق تبادل یونی به عنوان یک مکانیسم عمده برای جذب فلزات به وسیله بیوچار دانست (Wan et al., 2014). نتایج به دست آمده از گراف بیوچار با نتایج حاصل از یافته‌های (Wan et al., 2014) که بیان کردند که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به خصوص گروه عاملی هیدروکسیلی در بیوچار که بیشترین ظرفیت جذب را دارا می‌باشند، مطابقت دارد.

نتایج طیف بینی زیر قرمز (FT-IR) تفاله پسته و بیوچار حاصل از آن

نتایج طیف FT-IR نشان می‌دهد که شمار زیادی از گروه‌های عاملی روی سطح بیوچار وجود دارد که می‌تواند برای جذب مفید باشد (شکل ۳). بیوچار تفاله پسته در دمای $600^\circ C$ درجه سانتی‌گراد نسبت به تفاله پسته از یک الگوی مشابه روی طیف FT-IR داشتند و فقط مکان‌های پیک‌ها تغییر کرده است. پیک‌هایی که در فرکانس 1118 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} به ترتیب گروه‌های عاملی $C=C$ و $C-O-C$ مربوط می‌باشد. و پیک با فرکانس 1051 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C می‌باشد و پیک‌های در فرکانس 2858 و 2916 نمایان‌گر گروه‌های عاملی $-CH_2$ و $-OH$ می‌باشد. از آنجایی که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در جذب فلزات بیشترین تأثیر را دارند، پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل در بیوچار به طور آشکاری در مقایسه با تفاله پسته (منبع اولیه)



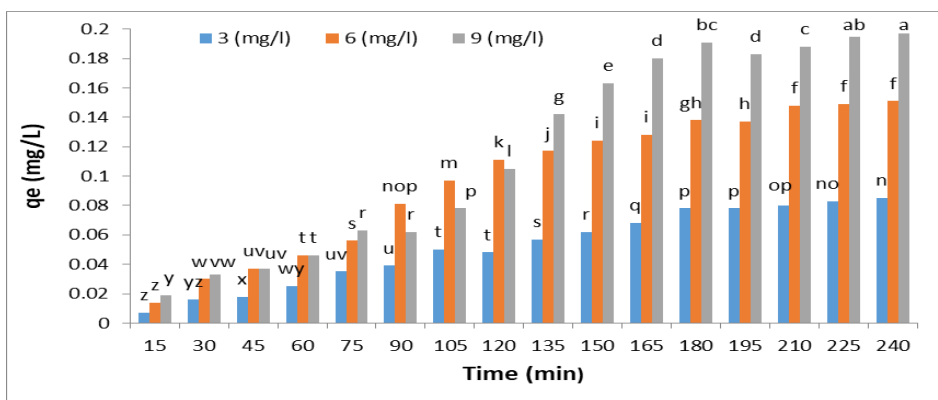
شکل ۳- طیف FT-IR تفاله پسته و بیوچار حاصل از آن

سینتیک جذب فلوراید

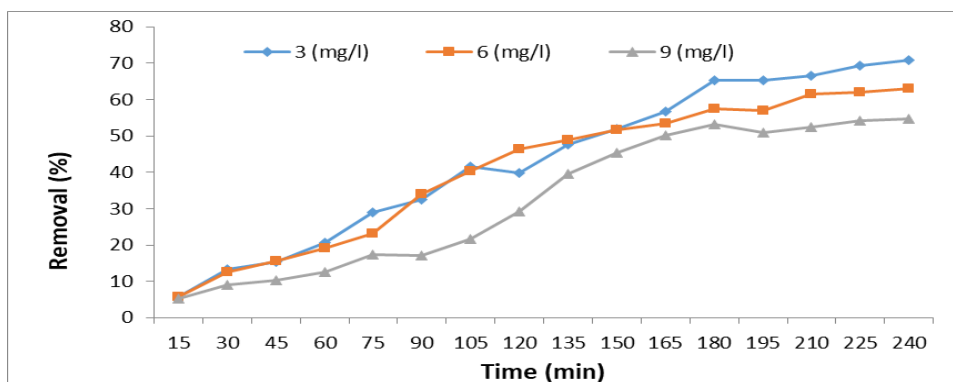
تأثیر زمان تماس بر جذب فلوراید

تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب شکل (۴) و راندمان حذف فلوراید شکل (۵) بوسیله بیوچار در غلظت‌های اولیه ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر در ۱۶ بازه ۱۵ دقیقه‌ای نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان تماس مقدار جذب و درصد حذف فلوراید به وسیله بیوچار در هر سه غلظت افزایش یافته است و راندمان حذف فلوراید پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه برای غلظت‌های ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۷۰/۸۹، ۶۳/۰۵ و ۵۴/۶۶ درصد بدست آمد (شکل ۵). سرعت حذف فلوراید در ابتدا سریع بوده که این حالت احتمالاً به دلیل وجود تعداد زیاد سایت‌های فعال و اشباع نشده جذب باشد اما پس از آن کند شده و به تدریج کاهش می‌یابد تا به تعادل برسد که این ثابت شدن ظرفیت جذب می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جذب باشد (Gupta et al., 2011; Yazdanbakhsh et al, 2007). با افزایش غلظت اولیه فلوراید، درصد جذب فلوراید بوسیله بیوچار کاهش یافته است. در

غلظت‌های بالاتر فلوراید، بدلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، فلوراید بیشتری در محلول تعادلی باقی می‌ماند و درصد جذب فلوراید بوسیله بیوچار کاهش می‌یابد. همچنین، در غلظت‌های اولیه کم، مکان‌های جذب قابل دسترس برای یون‌های فلوراید نسبتاً زیاد بوده و فلوراید به راحتی جذب می‌شود. اما در غلظت‌های اولیه بالا، مکان‌های جذب در دسترس محدود است و این منجر به کاهش درصد جذب فلوراید می‌شود. در سال‌های اخیر، بیوچار به عنوان یک عامل بالقوه برای جذب آلودگی در آب و خاک در نظر گرفته شده است (Ahmad et al., 2015; Cao et al., 2009; Xu et al., 2012). مطالعات گسترده‌ای در ارتباط با بیوچارهای تهیه شده از مواد زیست توده معمولی مانند کاه ذرت، بامبو و چوپ پنبه با توجه به کاربرد آنها در اصلاح آب و خاک انجام شده است (Xu et al., 2012; Zhang and Gao, 2013). همچنین نتایج بدست آمده در این تحقیق با نتایج (Mohan et al., 2014) در مورد جذب سطحی فلوراید توسط بیوچار مطابقت دارد.



شکل ۴- تأثیر زمان تماس بر جذب فلوراید بوسیله بیوچار در غلظت‌های اولیه مختلف (حروف غیرمشترک نشان دهنده اختلاف معنی‌دار با آزمون دانکن در سطح احتمال ۰/۰۱ می‌باشد)

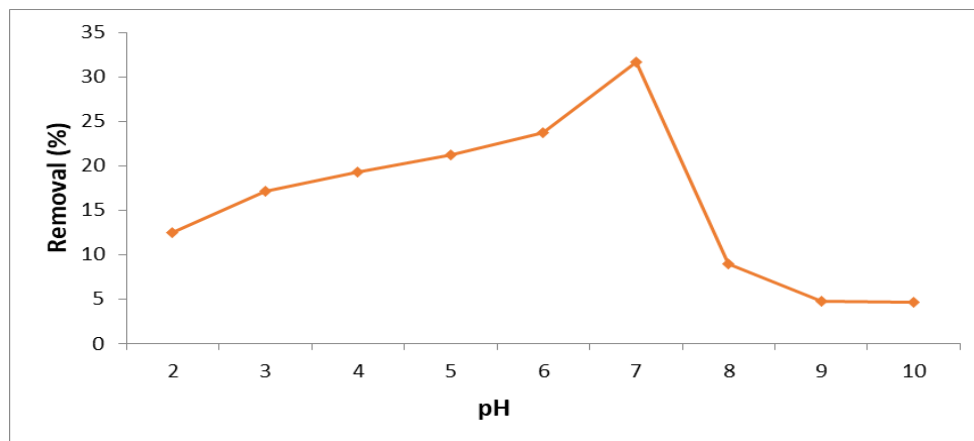


شکل ۵- تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف فلوراید بوسیله بیوچار در غلظت‌های اولیه مختلف

تأثیر pH بر جذب فلوراید

اسیدی مناسب نیست (Tor, 2006). علاوه بر این، جذب فلوراید در pH بالا به دلیل رقابت بین یون‌های هیدروکسید و یون‌های فلوراید کاهش یافته است. این نتایج با یافته‌های بدست آمده توسط سایر محققین مطابقت دارد (Gupta et al., 2007; Raichur and Basu, 2001).

نتایج به دست آمده برای جذب فلوراید با pH مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۷، راندمان حذف فلوراید به ترتیب از ۱۲/۴۵ به ۳۱/۶۲٪ افزایش یافته و پس از pH ۷ به سرعت کاهش می‌یابد. جذب در pH پایین به دلیل تولید اسیدهای هیدروفلوئوریک در شرایط



شکل ۶- تأثیر pH بر راندمان حذف فلوراید بوسیله بیوچار

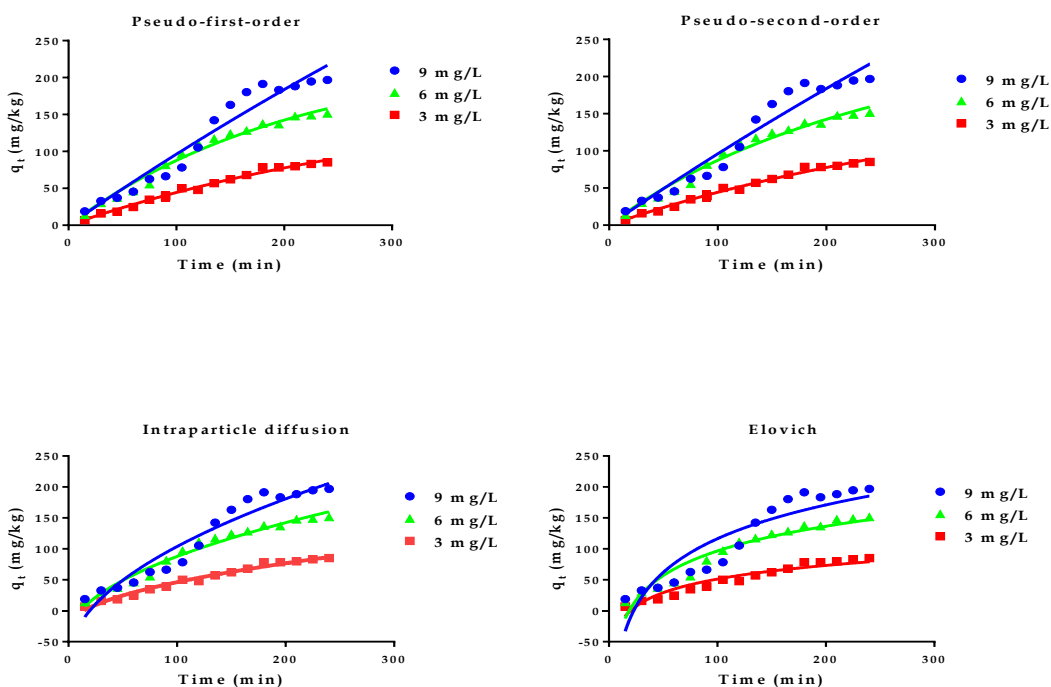
مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی درون ذره‌ای و الویج برآزش داده شده بر داده‌های جذب فلوراید بوسیله بیوچار در شکل (۷) نشان داده شده است. پارامترهای سینتیک محاسبه شده بوسیله برآزش شکل غیرخطی این مدل‌ها نیز در (جدول ۲) خلاصه گردیده است. همانطور که در (جدول ۲) مشاهده می‌شود، مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با داشتن مقادیر ضریب تبیین (R^2) بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها، جذب فلوراید بوسیله بیوچار را بهتر توصیف نمودند که دلالت بر جذب فیزیکی-شیمیایی فلوراید دارد. با توجه به شکل (۷)، شیب نمودارهای سینتیک برای جذب فلوراید بوسیله بیوچار با افزایش غلظت اولیه فلوراید افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش سرعت جذب اولیه با افزایش غلظت می‌باشد. همچنین سرعت اولیه جذب (h) حاصل از مدل شبه مرتبه دوم که نشان دهنده سرعت جذب اولیه است به خوبی مشخص است و با افزایش غلظت از ۳ میلی‌گرم بر لیتر به ۹ میلی‌گرم بر لیتر مقدار پارامتر h از ۰/۵۱ به ۱ افزایش یافته است. مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم بهترین برآزش را بر روی داده‌های جذب فلوراید به وسیله بیوچار در غلظت‌های مختلف را داشتند. در پژوهشی مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برآزش بهتری در جذب داشته اند که این دلالت بر جذب فیزیکی-شیمیایی دارد (Boroumand et al., 2014). در غلظت‌های بالای فلوراید، دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، فلوراید بیشتر در محلول تعادلی باقی می‌ماند، در نتیجه درصد جذب فلوراید بوسیله بیوچار کاهش می‌یابد که با یافته‌های Ozdes et al., (2011) و Humelnicu et al., (2011) مطابقت دارد.

همدماهای جذب فلوراید

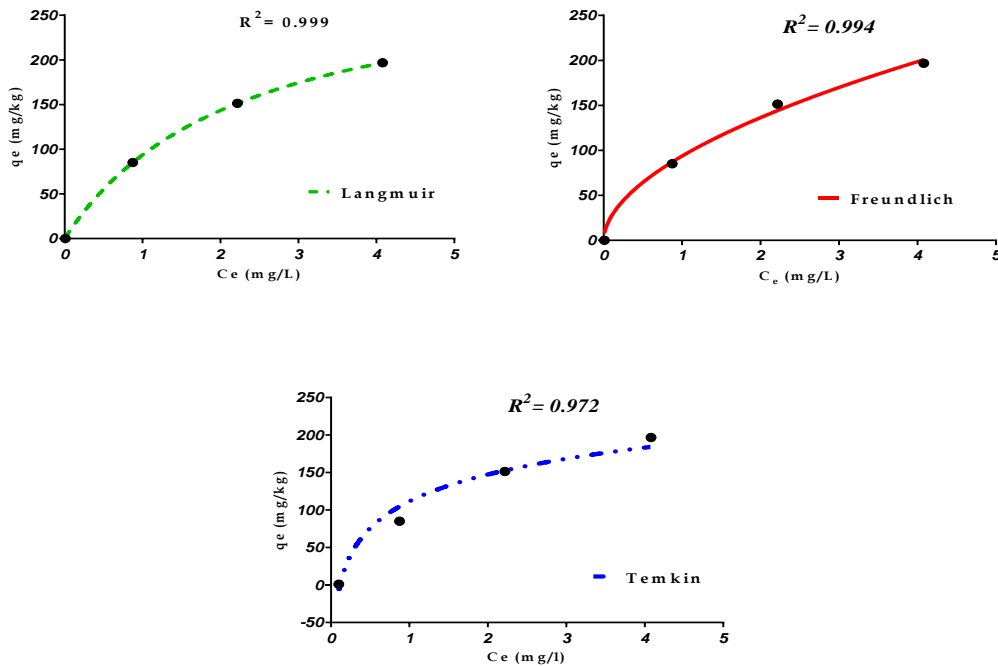
همدماهای جذب جهت بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها مهم هستند، زیرا چگونگی برهمکنش یون‌های فلوراید با جاذب را توصیف می‌کنند. شکل (۸) همدماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برآزش داده شده بر داده‌های آزمایشی جذب فلوراید بوسیله بیوچار را نشان می‌دهد. پارامترهای همدمای ضرایب تبیین حاصل از شکل غیرخطی این مدل‌ها در جدول (۳) خلاصه گردیده است. با توجه به ضرایب تبیین (R^2) و خطا استاندارد (SE) ارائه شده در جدول (۳)، مدل لانگمویر توصیف بهتری از فرآیند جذب فلوراید بوسیله بیوچار ارائه می‌نماید. حداکثر جذب فلوراید (q_{max}^{exp}) توسط بیوچار در شرایط آزمایش بدست آمد. همچنین، حداکثر جذب فلوراید (q_{max}^{cal}) توسط بیوچار از مدل لانگمویر بدست آمد. مقدار K_L مدل لانگمویر، ۰/۴۳۹ بدست آمد. مقدار ثابت n مدل فروندلیچ برابر ۰/۵۴۱ بدست آمد که نشان دهنده جذب مطلوب فلوراید توسط بیوچار است.

جدول ۲- پارامترهای سینتیک جذب فلوراید بوسیله بیوجار در غلظت‌های اولیه مختلف

غلظت اولیه فلوراید (میلی‌گرم بر لیتر)			مدل سینتیک
۹	۶	۳	
۱۹۶/۸	۱۵۱/۳۳	۸۵/۰۶	$(\text{mg kg}^{-1}) q_e^{\text{exp}}$
۱۰۷۸	۲۳۲/۳	۱۷۸/۲	شبه مرتبه اول $(\text{mg kg}^{-1}) q_e$
۰/۰۰۰۹۴	۰/۰۰۴۷	۰/۰۰۲۸	$(\text{min}^{-1}) K_1$
۰/۹۵۱	۰/۹۸۲	۰/۹۸۴	R^2
۱۵/۶۴	۶/۷۳	۳/۵۶	SE
۲۱۶۳	۳۸۶/۸	۳۱۵/۴	شبه مرتبه دوم $(\text{mg kg}^{-1}) q_e$
۰/۲۱	۷/۵۳	۵/۱۷	$(\times 10^{-6} \text{ kg mg}^{-1} \text{ min}^{-1}) K_2$
۱/۰۰۴	۱/۱۲۷	۰/۵۱۴	$(\text{mg kg}^{-1} \text{ min}^{-1}) h$
۰/۹۵۱	۰/۹۸۱	۰/۹۸۳	R^2
۱۵/۶۵	۷/۰۳	۳/۵۹	SE
۳/۴۵۱	۳/۰۸۴	۱/۵۹۲	الوویج $(\text{mg kg}^{-1} \text{ min}^{-1}) \alpha$
۰/۰۱۲	۰/۰۱۷	۰/۰۳۱	$(\text{kg mg}^{-1}) \beta$
۰/۸۳۲	۰/۹۳۱	۰/۹۰۷	R^2
۲۷/۵۵	۱۲/۲۱	۷/۹۱	SE
۱۵/۷۷	۱۱/۶۷	۶/۴۲۸	پخشیدگی درون ذره‌ای $(\text{mg kg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}) k_i$
-۴۸/۷۷	-۲۶/۱۹	-۱۶/۳۴	I
۰/۸۸۷	۰/۹۵۱	۰/۹۴۳	R^2
۲۳/۸۵	۱۱/۲۲	۶/۶۷	SE



شکل ۷- مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی درون ذره‌ای و الوویج برازش یافته بر داده‌های جذب فلوراید بوسیله بیوجار در غلظت‌های اولیه مختلف

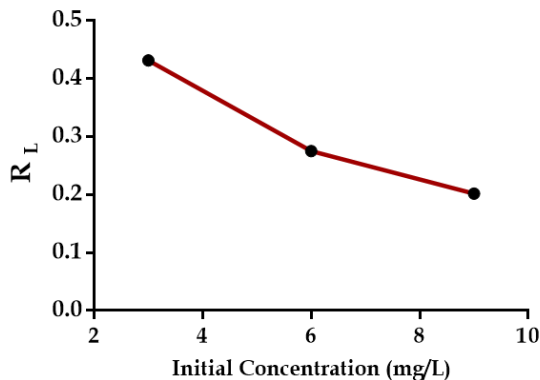


شکل ۸- مدل‌های همدمای جذب فروندلیچ، تمکین و لانگمویر برازش داده‌شده بر داده‌های جذب فلوراید توسط بیوچار (زمان تماس ۲۴ ساعت، دما ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت جاذب ۶ میلی‌گرم بر لیتر)

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب فلوراید بوسیله بیوچار (غلظت جاذب ۶ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۴ ساعت)

همدمای تمکین				همدمای فروندلیچ				همدمای لانگمویر				q_{max}^{exp} (mg. kg ⁻¹)
R ²	K_{Te}	SE	B	R ²	N	SE	K _F	R ²	SE	K _L	$q_{max}^{cal.}$	
۰/۹۷۲	۸/۶۷۴	۱۷/۴۸	۴۳/۹۴	۰/۹۹۴	۰/۵۴۱	۸	۹۳/۷۱	۰/۹۹۹	۰/۸۷۸	۰/۴۳۹	۳۰۶	۱۹۷

نشان داد که مدل لانگمویر برازش بهتری بر جذب سطحی فلوراید از محلول‌های آبی داشته که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد (Mjengera and Mkongo, 2003).



شکل ۹- تغییرات فاکتور جداسازی با غلظت اولیه فلوراید

با توجه به آنکه در کشورمان پسته یکی از محصولات استراتژیک مهم اقتصادی محسوب می‌شود، شهرستان انار در

مقادیر فاکتور جداسازی (R_L) بدست آمده، برای جذب فلوراید بوسیله بیوچار بین ۰/۲-۰/۴۳ می‌باشد که نشان دهنده جذب مطلوب فلوراید بوسیله بیوچار می‌باشد (شکل ۹). چندین تکنولوژی برای حذف فلزات سمی از آب، از قبیل تبادل یونی، رسوب شیمیایی، جداسازی غشایی و جذب سطحی در نظر گرفته شده است (Fang et al., 2008; Shirvani et al., 2014; Ge et al., 2012; Pan et al., 2010). در مقایسه، جذب سطحی روی جاذب به عنوان یک روش به صرفه برای اصلاح آلودگی‌های آب در نظر گرفته شده است. شماری از مواد جاذب مورد مطالعه قرار گرفته که به حذف فلزات از آب و خاک کمک می‌کند شامل کربن فعال، مواد آلی، زیست توده میکروبی و مواد زائد کشاورزی است. اما بسیاری از مواد جاذب دارای محدودیت مثل هزینه بالا و بهره‌برداری پایین است (Kumar et al., 2014; Sun et al., 2014; Ok et al., 2007). با توجه به اینکه فرآیند جذب سطحی یک فرآیند مقرون به صرفه، ساده و عملی است. این فرآیند در کاهش غلظت فلوراید مؤثر است (Fan et al., 2003). همچنین نتایج

پیرولیز می‌توان بقایای پسته را به جاذبی ارزان قیمت تبدیل نمود. حتی نتایج بدست آمده از این مطالعه نیز حداکثر قابلیت جذب فلوراید توسط بیوچار تفاله پسته را ۰/۳۰۶ میلی‌گرم بر گرم نشان داد. با توجه به نتایج پژوهش‌های دیگر که در جدول (۴) آورده شده، بیوچار تفاله پسته جاذب نسبتاً مناسبی برای جذب فلوراید از محلول‌های آبی است.

استان کرمان نیز یکی از قطب‌های مهم تولید پسته در کشور است که سالیانه حدود ۴۰۰-۳۰۰ کیلوگرم بر هکتار بقایای حاصل از برداشت محصول پسته را تولید می‌کند. این بقایا بسیار ارزان (حتی بدون پرداخت هزینه) و قابل دسترس است. با توجه به بررسی‌های انجام شده می‌توان فرآیند پیرولیز را یکی از راهکارهای مهم مدیریت بقایای پسته دانست. بنابراین با فرآیند

جدول ۴- مقایسه جاذب‌های مختلف با قابلیت جذب فلوراید

نوع جاذب	قابلیت حداکثر جذب (برحسب mg/g)	رفرنس
تفاله چای	۰/۵۱	Bhaumik et al., 2012
زیست توده پودر شده افاقیا	۰/۰۴	Jamode et al., 2004
خاکستر پوسته برنج	۲/۹۱	Bibi et al., 2017
کربن باگاس فعال شده	۱/۱۵	Yadav et al., 2013
بخار فعال شده بیوچار	۰/۹۱	Haljer et al., 2016
بیوچار استخوان	۱/۳۳	Medellin-Castillo et al., 2007
خاک اره	۱/۷۳	Yadav et al., 2013
بیوچار تفاله پسته	۰/۳۰۶	این مطالعه

نتیجه‌گیری

استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و یا موادی که بعنوان ضایعات کشاورزی تولید می‌شوند می‌توانند به عنوان یک راهکار مناسب برای مفید واقع شدن این ضایعات و همچنین حذف آلودگی‌های محیطی باشند. با توجه به نتایج به دست آمده از بین مدل‌های سینتیک جذب سطحی، مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها، جذب فلوراید بوسیله بیوچار را بهتر توصیف نمودند که دلالت بر جذب فیزیکی و شیمیایی فلوراید دارد. نتایج برازش مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی بر داده‌های آزمایش جذب فلوراید بوسیله بیوچار بیانگر این بود که مدل لانگمویر به عنوان بهترین مدل

انتخاب گردید. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۷، راندمان حذف فلوراید به ترتیب از ۱۲/۴۵ به ۳۱/۶۲٪ افزایش و پس از pH ۷ به سرعت کاهش یافت. همچنین با افزایش زمان تماس درصد جذب فلوراید به وسیله بیوچار افزایش یافت و پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه برای غلظت‌های ۰،۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۷۰/۸۹، ۶۳/۰۵ و ۵۴/۶۶ درصد بدست آمد. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان اظهار نمود که بیوچار تفاله پسته به دلیل افزایش جذب سطحی فلوراید در محلول‌های آبی می‌تواند جاذب ارزان و مناسبی برای اصلاح آلودگی‌های آبی باشد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Adak MK, Sen A, Mukherjee A, Sen S, Dhak D. (2017) Removal of fluoride from drinking water using highly efficient nano-adsorbent, Al(III)-Fe(III)-La(III) tri metallic oxide prepared by chemical route. *J Alloy Compd* 719:460-469.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, Akça, M.O. and Namli, A. (2015). Effects of poultry litter biochar on soil enzyme activities and tomato, pepper and lettuce plants growth. *Eurasian Journal of Soil Science*, 4(3), 203-210.
- Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M. and Nicolas S, Elmidaoui A. (2001). Fluoride removal from brackish water by electro dialysis. *Desalination*. 133(3):215-23.
- Ayoub S, Gupta A, Bhakat P, Bhat VT. (2008). Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules. *Chemical Engineering Journal*. 140:6.14.
- Bibi, S., Farooqi, A., Yasmin, A., Kamaran, M., Niazi, N., (2017). Arsenic and fluoride removal by potato peel and rice husk (PPRH) ash in aqueous environments. *Int. J. Phytoremediation*, 19, 1029-1036.
- Black, C. A., Evans, D. D., & Dinauer, R. C. (1965). *Methods of soil analysis* (Vol. 9, pp. 653-708). Madison, WI: American Society of Agronomy.
- Boroumand Jazi, M., Arshadi, M., Amiri, M.J. and Gil A. (2014). Kinetic and thermodynamic investigations of Pb(II) and Cd(II) adsorption on nanoscale organo-functionalized SiO₂-Al₂O₃, *Journal of Colloid and Interface Science*, 422, 16-24.
- Bremner, J. M., Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P.

- A., Loeppert, R. H., Soltanpour, P. N... & Sumner, M. E. (1996). Nitrogen-total. Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods. 1085–1121.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B. and Harris, W. (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs nutrient availability explain biochar's impact on wheat root development, Plant Soil of activated carbon from an economically viable material. Journal of Chemical & Engineering Data, 55, 3991-3994.
- Cooney, D.O. (1999). Adsorption Design for Wastewater Treatment, Lewis Publishes, Boca Raton Crit. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44, 1000–1035.
- Das N, Pattanaik P, Das R. (2005). Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. Journal Colloid Interface Science. 292:1.10.
- Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q. and 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.
- Dinu, M.V. and Dragan, E.S. (2010). Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. Chemical Engineering Journal, 160, 157–163.
- Fan, X., Parker, D.J. and Smith, MD. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. Water Research, 37 (20), 4929-37.
- Fang, Y.Y., Zeng, G.M., Huang, J.H., Liu, J.X., Xu, X.M., Xu, K. and Qu, Y.H. (2008). Micellar-enhanced ultrafiltration of cadmium ions with anionic-nonionic surfactants. Journal of Membrane Science, 320(1-2), 514-519.
- Ge, F., Li, M.M., Ye, H. and Zhao, B.X. (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , A review. Advances in Colloid and Interface Science, 165, 39-57.
- Gong, W-X., Qu, J-H., Liu, R-P. and Lan, H-C. (2012). Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. Chemical Engineering Journal. 33-126(0), 189-190.
- Gupta, V.K., Lmran, A. and Sain, V.K. (2007). Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry. Water Research, 41, 3307–3316.
- Ho, L.N., Ishihara, T., Ueshima, S., Nishiguchi, H. And Takita, Y. (2004). Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide. Journal of Colloid and Interface Science. 272 (2), 399-403.
- Humelnicu, D., Dinu, M.V. and Dragan, E. S. (2011). Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. Journal of Hazardous Materials, 185, 447–455.
- Jagtap, S., Thakre, D., Wanjari, S., Kamble, S., Labhsetwar, N. and Rayalu, S. (2009). New modified chitosan based adsorbent for defluoridation of water. Journal of Colloid and Interface Science, 332(2), 280-90.
- Kumar, R., Khan, M.A. and Haq, N. (2014). Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1000-1035, 44 (9).
- Li H, Wang S, Cao A, Zhao D, Zhang X, Xu C, *et al.* (2003). Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. Chemical Physical Letter. 350:412.16.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil science society of America journal, 42(3), 421-428.
- Medellin-Castillo, N.A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., Garcia de la Cruz, R.F., Aragon-Pin, A., Martinez-Rosales, JM., Guerrero-Coronado, R.M., Fuentes- Rubio, L., (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. Ind Eng Chem Res; 46:9205–9212.
- Meenakshi, Maheshwari R.C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. Journal of Hazardous Materials, 137(1), 456- 63.
- Mjengera, H. and Mkongo, G. (2003). Appropriate defluoridation technology for use in flourotic areas in Tanzania. Physics and Chemistry of the Earth, 28(20-27): 1097-1104
- Mohan, D., Kumar, S., Srivastva, A. (2014). Fluoride removal from ground water using magnetic and nonmagnetic corn stover biochars. Ecological Engineering, 73, 798–808.
- Nigussie W, Zewge F, Chandravanshi BS. (2007). Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. Journal of Hazardous Materials. 147:954.63.
- Ok, Y.S., Yang, J.E., Zhang, Y.S., Kim, S.J. and Chung, D.Y. (2007). Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. Journal of Hazardous Materials, 147 (1–2), 91–96.
- Ozcan. (2009). Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. Journal of Hazardous Materials, 161, 499–509.
- Ozdes, D., Duran, C., Senturk, H.B. (2011). Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. Journal of Environmental Management, 92, 3082-3090.
- Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C. and Basri Senturk, H. (2009). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. Journal of Hazardous Materials, 166, 1480–1487.
- Pan, B., Qiu, H., Pan, B., Nie, G., Xiao, L., Lv, L., Zhang, W., Zhang, Q. and Zheng, S. (2010). Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe (III) oxides: behavior and XPS study. Water Research, 44 (3), 815–824.
- Pervov, A.G., Dudkin, E.V., Sidorenko, O.A., Antipov, V.V., Khakhanov, S.A. (2000) Makarov RI. RO and NF membranes systems for drinking water production and their maintenance techniques.

- Desalination.132 (1-3), 315-21.
- Raichur, A.M. and Basu, M.J. (2001) Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. *Separation of Purification Technology*, 24, 121–127.
- Sandy, C. and Richard, G. (1992). *Environmental Health Engineering in the Tropics*. Translated by: Eysalo M, Mahvi AH. Tehran: Jahad Daneshgahy, p, 88
- Sartor, M., Buchloh, D., Rögener, F. and Reichardt, T. (2009). Removal of iron fluorides from spent mixed acid pickling solutions by cooling precipitation at extreme temperatures. *Chemical Engineering Journal*, 153 (1-3), 50-5.
- Shirvani, M., Rafiei, H.R., Bakhtiary, S., Azimzadeh B. and Amani, S. (2014). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on nickel removal from aqueous solutions using Ca-bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 54, 464-472.
- Singh, B., Singh, B.P. and Cowie, A.L. (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48, 516-525.
- Soltanpour, P.N., Johnson, G.W., Workman, S.M. and Jones, J.B. and Miller, R.O. (1996). Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. In: D.L. Sparks, editor, *Methods of soil analysis, Part 3. Chemical methods*. SSSA, Madison, WI, p. 91–139.
- Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L. and Song, Z. (2014). Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd(II) removal potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 106, 226–231.
- Taghavi, M., Yousefi, Z., Jafari, S.J., Hosseinzade, E. and Balarak, D. (2010). Evaluation of Fluoride concentration in drinking water resource of the Gorgan villages, Northern Iran. 19TH International student congress of (bio) medical sciences; University Medical center Groningen, The Netherlands, p, 295.
- Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M.R. and Chusuei, C.C. (2009). Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 774-9.
- Tor, A. (2006). Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination*, 201, 267–276.
- Wan, S., Ma, Z., Xue, Y., Ma, M., Xu, S., Qian, L. and Zhang, Q. (2014). Sorption of lead (II), cadmium (II), and copper(II) ions from aqueous solutions using tea waste. *Industrial & Engineering Chemistry*, 53, 3629–3635.
- Wang, J., Chen, N., Feng, C. *et al.* (2018). Performance and mechanism of fluoride adsorption from groundwater by lanthanum-modified pomelo peel biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 15326–15335.
- Xu, G., Lv, Y., Sun, J., Shao, H. and Wei, L. (2012). Recent advances in biochar applications in agricultural soils: benefits and environmental implications, 40, 1093–1098.
- Yadav A, Kaushik C, Haritash A, Kansal A, Rani N. (2006). Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 128:289.93.
- Yadav, A. K., Abbassi, R., Gupta, A., Dadashzadeh, M. (2013). Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecological Engineering* 52, 211–218.
- Yazdanbakhsh, M., Tavakkoli, H. and Hosseini S.M. (2011). Characterization and evaluation catalytic efficiency of La_{0.5}Ca_{0.5}NiO₃ nanopowders in removal of Reactive Blue 5 from aqueous solution. *Desalination*. 281: 388-95.
- Yu Y, Yu L, Paul Chen J. (2015) Adsorption of fluoride by Fe-Mg-La triple-metal composite: adsorbent preparation, illustration of performance and study of mechanisms. *Chem Eng J*. 262:839–846.
- Zhang, M. and Gao, B. (2013). Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, 286–292.