

Evaluation of Cadmium Behavior in a Calcareous Soil as Affected by Walnut-Shell Residues Biochars Coated by Nanoscale Zero-Valent Iron

MAHBOUB SAFFARI*

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

(Received: Jan. 1, 2019- Revised: Jan. 26, 2019- Accepted: Feb. 17, 2019)

ABSTRACT

Using biochar surfaces as a suitable substrate for placing nano-scale zero-valent iron (nZVI), in addition to increase the stability and reduce the agglomeration of these nanoparticles, could improve the biochar sorption mechanisms for various pollutants in environment. In this research, walnut-shell residues (R), walnut-shell residues biochar (B), and walnut-shell residues biochar coated by nZVI (BN) were applied to a Cd-spiked (200 mg Cd kg⁻¹ soil) calcareous soil at three levels (0.5, 2, and 4%); and after incubation process (90 days), soil Cd behavior was examined using desorption kinetic and chemical fractionation experiments. The results showed that application of BN compared with two other amendments significantly reduced Cd desorption (59.69%, 80.16% and 80.5%, respectively, at 0.5, 2 and 4% levels) compared to the control sample. The low values of the Q₁ parameter (labile form of Cd) in two-step first-order reactions model fitted on Cd two-phase desorption data in treated soils indicated the positive effect of amendments (in particular BN) on reducing the available Cd compared to the control sample. Application of all three amendments had reduced the relative percentage of carbonate and exchangeable forms, as these reductions in BN-treated soils (2 and 4% levels) were obviously more than the other treatments. Reduction of Cd mobility factor from 68.2% (in control sample) to 35.51, 43.83 and 54.1% in BN-, B-, and R-treated samples, respectively, showed the high effectiveness of BN as compared to B and R treated soils. Based on the results of this study, the biochars coated with nZVI, due to the integration of stabilization mechanisms of biochar (processes of ionic exchange, superficial complexes and surface precipitation or co-precipitation) and nZVI (processes of sorption and complex formation), showed a higher efficiency on Cd stabilization in soil samples compared to the none-coated biochar and raw organic residues.

Keywords: Coated biochar, Cadmium, Desorption, Chemical forms

ارزیابی رفتار کادمیم در یک خاک آهکی متأثر از بیوچارهای بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

محبوب صفاری*

استادیار گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۱ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۱۱/۱۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸)

چکیده

استفاده از سطوح بیوچار به عنوان بستری مناسب برای قرارگیری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌تواند علاوه بر افزایش پایداری و کاهش آگلومراسیون این نانوذرات، سبب افزایش فرایندهای جذبی بیوچار برای آلاینده‌های مختلف در محیط‌زیست شود. در این پژوهش، بقایای پوست گردو (R)، بیوچار بقایای پوست گردو (B)، و بیوچار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (BN)، به صورت جداگانه در سه سطح (۰/۵، ۲، و ۴٪) به یک خاک آهکی آلوده شده به کادمیم (۲۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک)، اضافه و پس از انجام فرایند خوابانیدن (۹۰ روز)، رفتار کادمیم در خاک با استفاده از آزمایشات سینتیک واجذب و شکل‌های شیمیایی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، کاربرد BN به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به دو جاذب دیگر سبب کاهش واجذبی کادمیم (کاهش ۵۹/۶۹، ۸۰/۱۶ و ۸۰/۵٪ به ترتیب در سطوح ۰/۵، ۲، و ۴٪) در مقایسه با نمونه شاهد شد. مقادیر پایین از پارامتر Q_1 (بخش لبایل کادمیم) در مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول برازش داده شده بر داده‌های دوفازی واجذبی کادمیم در خاک‌های تیمار شده، نشان از اثر بهینه بهسازها (به ویژه BN) در کاهش بخش قابل دسترس کادمیم نسبت به نمونه شاهد داشت. کاربرد هر سه جاذب سبب کاهش درصد نسبی دو شکل متحرک تبادلی و کربناتی شده بود که این کاهش در خاک‌های تیمار شده با BN (سطوح ۲ و ۴٪) به صورت مشهودی بیش از سایر تیمارها بود. کاهش فاکتور تحرک کادمیم از ۶۸/۲٪ در نمونه شاهد به ۳۵/۵۱، ۴۳/۸۳ و ۵۴/۱٪ (میانگین سه سطح) به ترتیب در نمونه‌های تیمار شده با BN، B و R نشان از اثربخشی بالای بیوچارهای پوشش داده شده در تثبیت کادمیم نسبت به B و R داشت. بر اساس نتایج این تحقیق، بیوچارهای پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، به دلیل تجمع فرایندهای تثبیت دو ماده بیوچار (فرایندهای تبادل یونی، کمپلکس سطحی و رسوب سطحی یا رسوب مجدد) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (فرایندهای جذب و تشکیل کمپلکس)، راندمان بالاتری در کاهش واجذبی و تحرک کادمیم در خاک آهکی مورد مطالعه نسبت به بیوچارهای غیرپوشش داده شده، نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: بیوچار پوشش داده شده، کادمیم، واجذب، شکل‌های شیمیایی

مقدمه

آلودگی خاک به آلاینده‌های مختلف، یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب کننده خاک در دنیا به شمار می‌رود که سلامت محصولات کشاورزی و متعاقب آن سلامت بشر را با خطرات جدی مواجه ساخته است (Liu et al., 2013). پالایش عناصر سنگین، بر خلاف آلاینده‌های آلی که در محیط خاک قابل تجزیه می‌باشند، بسیار مشکل و هزینه‌بر می‌باشد، بنابراین بررسی و مطالعه روش‌های پالایش کم‌هزینه با کمترین اثرات زیست محیطی بر اکوسیستم خاک، ضروری می‌باشد. تثبیت یکی از روش‌های پالایش خاک محسوب می‌شود که می‌تواند بخش‌های متحرک عناصر سنگین

با قابلیت دسترسی بالا برای موجودات زنده و گیاهان را کاهش دهد (Saffari et al., 2015). تثبیت عناصر سنگین در خاک‌های آلوده تغییری در میزان کل عنصر نخواهد داشت، بلکه می‌تواند تغییرات مؤثری بر بخش‌های متحرک و قابل دسترس آن عنصر ایجاد کند که بررسی این تغییرات می‌تواند از طرق روش‌های مختلفی از جمله آبشویی (Shi and Kan, 2009)، واجذبی (Saffari et al., 2016)، تعیین شکل‌های شیمیایی عنصر (Saffari et al., 2016)، مقدار جذب عنصر به‌وسیله گیاه (Saffari et al., 2018a) و میکروارگانیزم‌ها و یا شناسایی تغییرات فعالیت آنزیمی به عنوان شاخص بیوشیمیایی سمیت خاک (Yang et

شده نشان داده است، حضور ذرات نانو آهن بر روی مواد متخلخلی از جمله رس، رزین، بیوجار و مواد کربنی می‌تواند سبب پایداری بیشتر این ذرات در محیط شوند (Shu *et al.*, 2010; Sunkara *et al.*, 2010). وجود ساختار متخلخل در بیوجار سبب شده است که از آن به عنوان یک بستر مکانیکی مناسب به منظور بهبود پخشیدگی (جلوگیری از پدیده آگلومراسیون) و تثبیت نانوذرات در محیط، نام برده شود (Yan *et al.*, 2015). مطالعات انجام شده نشان داده است، کاربرد بیوجارهای پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر حذف عناصر سنگین (Zhou *et al.*, 2014; Saffari *et al.*, 2018b) در محیط‌های آبی بسیار موفقیت‌آمیز بوده است. جدا از اثرات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در بیوجارهای پوشش داده شده، اثربخشی بالای به وجود آمده از تثبیت آلاینده‌ها را می‌توان به سطح ویژه بالا و تعداد زیاد از گروه‌های عامل بیوجار ارتباط داد که در فرایند تثبیت آلاینده‌ها نقش مهمی ایفا می‌کنند (Qian *et al.*, 2017). بر طبق بررسی منابع انجام شده، تاکنون کاربرد و اثربخشی یک کامپوزیت بیوجار با یک نانوذره بر هیچ عنصر سنگینی در محیط خاک، به استثنای کروم (Su *et al.*, 2016)، بررسی و به چاپ نرسیده است. لذا، تحقیق حاضر تلاش دارد تا به بررسی و مقایسه اثرات بقایای پوست گردو، بیوجار بقایای پوست گردو و بیوجار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با ذرات نانو آهن صفر ظرفیتی (به عنوان یک بیوجار مهندسی شده) بر قابلیت دسترسی و تحرک کادمیم در یک خاک آهکی بپردازد.

مواد و روش‌ها

ساخت و بررسی خصوصیات بیوجارهای غیر پوشش داده شده و پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

به منظور تولید بیوجار بقایای پوست گردو، نمونه‌های جمع‌آوری شده از بقایای پوست گردو (جمع‌آوری شده از باغات شهرستان رابر کرمان) به درون راکتور تهیه بیوجار منتقل و تحت شرایط بی‌هوازی (در حضور گاز نیتروژن) در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و مدت‌زمان ۴ ساعت قرار داده شدند. به منظور آماده‌سازی بیوجارهای پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از روش هم‌ترسیبی^۲ احیا آهن فروس به‌وسیله بروهیدرید بر روی بیوجار به عنوان ماده نگه‌دارنده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، استفاده شد (Quan *et al.*, 2014). بدین منظور، نمونه‌های بیوجار تولیدی به مقدار مشخصی توزین (۱۰ گرم) و در ۲۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار به مدت ۴۸ ساعت در همزن

(*al.*, 2016)، انجام گیرد. تثبیت عناصر سنگین به‌وسیله بهسازهای مختلف می‌تواند در نتیجه فرایندهای مختلفی از جمله جذب، تشکیل کمپلکس، رسوب یا رسوب مجدد صورت گیرد (Kumpiene *et al.*, 2008). استفاده از بهسازهای ارزان قیمت با راندمان بالای تثبیت، از اهداف مهم پژوهشگران در تثبیت عناصر سنگین می‌باشد. در سال‌های اخیر استفاده از ضایعات کشاورزی، مانند کربن فعال (Foo and Hameed, 2009) و بیوجار (Saffari *et al.*, 2016a; Saffari *et al.*, 2016b)، به عنوان بهسازهای مناسب برای حذف و تثبیت عناصر سنگین در محیط‌های آبی و خاکی، رو به گسترش بوده که تهدیدهای زیست‌محیطی ضایعات کشاورزی را تبدیل به فرصتی مناسب برای رفع این چالش‌ها کرده است. بیوجار به عنوان یک ماده کربنی، متخلخل، با خصوصیات بسیار ویژه به منظور افزایش حاصلخیزی خاک، تثبیت آلاینده‌های خاک و رسوب دهنده کربن در خاک، سبب شده است تحقیقات بسیار گسترده‌ای در بخش محیط زیست خاک را به خود اختصاص دهد (Sohi *et al.*, 2010). سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی قابل قبول و ترکیب شیمیایی خاص سبب شده است که بیوجار به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف آلاینده‌های آلی و غیرآلی در محیط زیست معرفی شود (Ahmad *et al.*, 2014). راندمان این بهساز در تثبیت عناصر سنگین در خاک با توجه به خصوصیات مختلف آن‌ها (تفاوت در نوع ماده، دمای آتشفکافت^۱، و زمان ساخت) و نوع خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و حتی کانی‌شناسی خاک بسیار متفاوت گزارش شده است (Sohi *et al.*, 2010). برخی مطالعات نشان داده‌اند که کاربرد بیوجار در محیط‌های با آلودگی بسیار بالا راندمان قابل قبولی نداشته و نیازمند افزایش راندمان می‌باشند، که نیاز به استفاده از بیوجارهای مهندسی‌شده را مطرح می‌کند (Rajapaksha *et al.*, 2016). در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان یکی از بهسازهای ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست به منظور کاهش آلودگی‌های محیط‌های آبی و خاکی (Moazallahi *et al.*, 2017; Chatterjee *et al.*, 2010) رو به گسترش می‌باشد. این بهساز، علی‌رغم سطح ویژه بالا و واکنش پذیری قابل توجهی که دارد، به دلیل ریز بودن ذرات، در محیط ناپایدار بوده و سبب ایجاد چالش‌های بزرگی در زمینه کاربردی می‌شود (Zhang, 2003). بنابراین برای رفع این معضل، روش‌های تثبیت متعددی به منظور تسریع استفاده از ذرات ریز نانوذرات آهن در پالایش‌های آلودگی محیط زیست، گسترش یافته است (Shu *et al.*, 2010; Sunkara *et al.*, 2010). مطالعات اخیر انجام

مذکور فاقد هرگونه آلودگی کادمیم (قابل دسترس و کل) بود.
جدول ۱- برخی خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک مورد مطالعه

مقدار	مقدار	خصوصیت	مقدار
۴/۸	۷/۸	قابلیت هدایت الکتریکی (dS m ⁻¹)	پهاش
۰/۸	۲۱/۲	ماده آلی (%)	کربنات کلسیم معادل (%)
۱۷	۳۶	ظرفیت تبادل کاتیونی (Cmol (+) kg ⁻¹)	شن (%)
ناچیز*	۳۱	کادمیم کل (mg kg ⁻¹)	رس (%)
ناچیز	لوم	کادمیم عصاره‌گیری شده با رسی DTPA (mg kg ⁻¹)	بافت خاک

* غیر قابل تشخیص توسط دستگاه

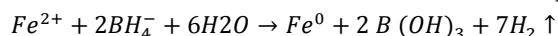
اعمال تیمارها و فرایند خوابانیدن

به منظور تعیین اثربخشی بهسازیهای مورد مطالعه بر میزان فراهمی کادمیم در نمونه خاک تهیه شده، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی، با سه تکرار انجام شد. به منظور آلوده‌سازی نمونه خاک به کادمیم، نمونه خاک تهیه شده بر روی سطح پلاستیکی تمیزی به صورت یکنواخت پخش شد و محلول ۲۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک (تهیه شده از منبع نترات کادمیم، (Cd(NO₃)₂.4H₂O) بر روی سطح خاک اسپری و پس از گذشت ۱ روز، نمونه‌ها به صورت کامل مخلوط و در درون کیسه پلاستیکی به مدت ۲ هفته (به منظور ایجاد تعادل کادمیم با خاک)، تحت شرایط رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری و مخلوط شد. سپس بهسازیهای بقایای پوست گردو (R)، بیوجار خام بقایای پوست گردو (B) و بیوجار پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (BN) به صورت جداگانه، در سه سطح ۰/۵، ۰/۲ و ۴ درصد به خاک آلوده اضافه شد. نمونه‌های تیمار شده به مدت ۹۰ روز در رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری و پس از آن نمونه‌ها خشک و مطالعات سینتیک واجذب و تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیم بر روی آن‌ها انجام گرفت. به منظور مقایسه اثربخشی بهسازیهای ذکر شده، نمونه خاک آلوده به کادمیم بدون اضافه کردن بهسازیها، به عنوان نمونه شاهد نیز تهیه شد.

سینتیک رهاسازی کادمیم

به منظور انجام مطالعه سینتیک واجذبی کادمیم، ۵ گرم از نمونه خاک‌های تیمار شده به صورت جداگانه توزین و به درون لوله‌های سانتریفیوژ منتقل و سپس مقدار ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره‌گیر EDTA ۰/۰۱ مولار به نمونه اضافه و در دوره‌های زمانی مختلف (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ دقیقه) در دستگاه تکان‌دهنده^۱ با سرعت صد و پنجاه دور بر دقیقه تکان داده شد و پس از اتمام هر زمان تکان دادن، لوله‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در

مغناطیسی (۳۰۰ دور در دقیقه) در دمای ۴۵ درجه سلسیوس خیسانده شده (به عنوان بیوجار پیش تیمار شده) و سپس با آب مقطر شسته و خشک شدند. ۲ گرم از بیوجار پیش تیمار شده، در درون ۶۰ میلی‌لیتر سولفات آهن یک مولار به مدت ۲ ساعت غوطه‌ور و هم‌زده شد تا آهن (دو ظرفیتی) بر روی بیوجار جذب شود. سپس ۹۰ میلی‌لیتر اتانول (۵۰٪) به مخلوط موجود (بیوجار + سولفات آهن) اضافه و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۴ مولار تازه تهیه شده از بروهیدرات پتاسیم به صورت قطره‌قطره (با استفاده از بورت) به سوسپانسیون اضافه شد، که این عمل به مدت ۲ ساعت به طول انجامید. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون، تمام مراحل فوق در حضور گاز نیتروژن انجام گرفت. واکنش انجام شده به منظور ایجاد نانو آهن صفر ظرفیتی به صورت زیر می‌باشد (رابطه ۱)



در ادامه، سوسپانسیون موجود سانتریفیوژ شده و چندین مرتبه با اتانول خالص شسته شد. سپس رسوب به دست آمده در یک آون مکش‌دار به مدت ۸ ساعت خشک و محصول به دست آمده تا قبل از استفاده در خاک، درون پتريدیش حاوی اتانول نگهداری شد. به منظور شناسایی ساختار عنصری، گروه‌های عامل، مورفولوژی بیوجارهای تولید شده و شناسایی نوع آهن تشکیل شده بر روی بیوجار، به ترتیب از دستگاه‌های آنالیز عنصری CHNS (varioMACRO CHNS)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR: TENSOR II from Bruker)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM: TESCAN FE-SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD: Bruker D8) استفاده شد. همچنین به منظور تعیین په‌اش و هدایت الکتریکی نمونه‌های تهیه شده از نسبت ۱ به ۵ آب مقطر (۳۰ دقیقه هم‌زن) استفاده شد (Singh et al., 2010).

نمونه‌برداری خاک و تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن به منظور انجام پژوهش حاضر، نمونه خاکی از عمق سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متری) یک خاک با رده‌بندی Typic Petrocalcic، واقع در شهرستان خانوک، استان کرمان، تهیه و با استفاده از روش‌های معمول (ذکر شده در مقاله Saffari et al., 2018a)، برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن تعیین شد (جدول ۱). بر طبق نتایج به دست آمده، خاک مذکور دارای بافت Clay loam، با درصد آهک نسبتاً بالا (۲۱/۲) با په‌اش قلیایی (۷/۸) و دارای قابلیت هدایت الکتریکی نسبتاً بالایی (۴/۸ دسی زیمنس بر متر) می‌باشد. همچنین بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، خاک

شکل‌های شیمیایی کادمیم

به منظور شناسایی شکل‌های شیمیایی کادمیم از روش عصاره-گیری دنباله‌ای سینگ و همکاران (۱۹۸۸) استفاده شد (جدول ۲). در این روش، شکل‌های شیمیایی عنصر به هفت شکل تقسیم شده است که شکل باقی‌مانده از تفاضل میزان کادمیم کل و مجموع سایر شکل‌ها محاسبه می‌شود. اما از آنجایی که بیشتر محققین شکل باقی‌مانده به این روش را کامل و منطقی نمی‌دانند، لذا در مرحله پایانی عصاره‌گیری دنباله‌ای ذکر شده، از هضم اسیدی استفاده (۴ مولار اسید نیتریک) شده و به عنوان شکل باقی‌مانده لحاظ شد. به منظور تعیین میزان تحرک کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه، فاکتور تحرک کادمیم با استفاده از رابطه (۳) محاسبه و مورد مقایسه قرار گرفت (Saffari et al., 2016).

$$\text{فاکتور تحرک} = \frac{\text{کربناتی+تبادلی}}{\text{مجموع شکل‌ها}} \quad (\text{رابطه ۳})$$

محاسبات آماری

به منظور تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، از روش مقایسه میانگین با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد با استفاده از نرم‌افزار SAS (9.1.3) انجام گرفت. همچنین به منظور رسم نمودارها از نرم‌افزار اکسل (۲۰۱۶) استفاده شد.

دستگاه گریز از مرکز قرار گرفته و غلظت کادمیم محلول با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی (Varian Spectr AA-) اندازه‌گیری شد. در نهایت داده‌های خروجی از واکنشی کادمیم بر معادله دو مرحله‌ای مرتبه اول (از مدل‌های واکنشی چندگانه مرتبه اول) برازش داده شد (Santos et al., 2010). این معادله از سه بخش اصلی تشکیل شده است (معادله ۲):

$$q = Q_1 (1 - e^{-k_1 t}) + Q_2 (1 - e^{-k_2 t})$$

$$Q_3 = q_{total} - Q_2 - Q_1$$

که در این معادله

q: میزان عنصر واجذب شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در زمان t

Q₁ (میلی‌گرم بر کیلوگرم): بخش لبایل عنصر که به آسانی قابل استخراج می‌باشد.

Q₂ (میلی‌گرم بر کیلوگرم): بخش نسبتاً لبایل عنصر که کمتر قابل استخراج می‌باشد.

Q₃ (میلی‌گرم بر کیلوگرم): بخشی از عنصر که غیر قابل استخراج می‌باشد.

q_{total} (میلی‌گرم بر کیلوگرم): غلظت کل عنصر در خاک

K₁ و K₂ به ترتیب ضرایب ثابت برای Q₁ و Q₂ می‌باشند.

جدول ۲- مراحل مختلف عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده در تحقیق حاضر

مرحله عصاره‌گیری	شکل شیمیایی استخراج شده	نسبت خاک به عصاره گیر	زمان تکان دادن	غلظت عصاره گیر	نماد
۱	تبادلی	۱۰: ۲/۵	۲ ساعت	۱ مولار نیترات منیزیم	EX
۲	کربناتی	۱۰: ۲/۵	۵ ساعت	۱ مولار استات سدیم (په‌هاش ۵)	Car
۳	آلی*	۵: ۲/۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۷ مولار هیپوکلریت سدیم (په‌هاش ۸/۵)	Om
۴	متصل به اکسیدهای منگنز	۱۰: ۲/۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۱ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید (په‌هاش ۲)	Mn-OX
۵	متصل به اکسیدهای آهن بی شکل	۲۵: ۲/۵	۳۰ دقیقه در آب ۵۰ درجه سلسیوس	۰/۲۵ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید + ۰/۲۵ مولار اسید هیدروکلریک	FeA-Ox
۶	متصل به اکسیدهای آهن متبلور	۲۵: ۲/۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۲ مولار اگزالات آمونیوم + ۰/۲ مولار اسید اگزالیک + ۰/۱ مولار اسید آسکوربیک	FeC-Ox
۷	باقی‌مانده	۲۵: ۲/۵	۱۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس	۴ مولار اسید نیتریک	Res

نتایج و بحث

خصوصیات بهسازیهای مورد مطالعه

آنالیز عنصری R، B، و BN، شامل مقادیر نسبی عناصر هیدروژن، کربن، نیتروژن و گوگرد در جدول (۳) ارائه شده است. اعمال فرایند آتشکافت بر R سبب افزایش کربن و کاهش هیدروژن، نیتروژن و گوگرد شده است. افزایش و کاهش میزان کربن و

هیدروژن در نمونه B را می‌توان به ترتیب به فرایندهای کربناسیون و از بین رفتن گروه‌های عامل حاوی هیدروژن، ارتباط داد. EBC^۱ ماده‌ای را به عنوان بیوچار می‌نامد که حداقل دارای ۵۰ درصد کربن و حداکثر نسبت هیدروژن به کربن آن در حدود ۰/۷ باشد. بر طبق نتایج به دست آمده بیوچار تولیدی دارای ۵۳/۶ درصد کربن و نسبت هیدروژن به کربن آن ۰/۰۴ به دست آمد که تأیید کننده تولید مناسب از بیوچار در پژوهش حاضر دارد.

جدول ۳- برخی خصوصیات شیمیایی و عنصری ضایعات پوست گردو و بیوچارهای تولید شده از آن

نوع نمونه	H/C	H(%)	S(%)	C(%)	N(%)	قابلیت هدایت الکتریکی (dS m ⁻¹)	پهاش
R	۰/۱	۴/۶۸	۰/۷۷	۴۶/۵	۲/۶۳	۰/۱	۷/۱
B	۰/۰۴	۲/۳۹	۰/۵۷	۵۳/۶	۲/۱۶	۲/۳	۸/۳
BN	۰/۲	۵/۷	۰/۴۲	۲۷/۴	۱/۹	۱/۲	۷/۷

R: بقایای پوست گردو خام؛ B: بیوچار بقایای پوست گردو خام؛ BN: بیوچار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

هیدروکسیل و آلیفاتیک دارند. Sharma *et al.* (2004) نیز به نتایج مشابهی دست پیدا کردند که دلیل آن را فرایندهای دمتوکسیلشن^۲، دهیدراسیون^۳، و دمتیلیشن^۴ لیگنین بیان کردند. همچنین بر طبق نتایج، اعمال فرایند آتشکافت سبب ناپدید شدن پیک ناحیه 1611 cm^{-1} (مربوط به گروه‌های C-N) شده بود که دلیل آن را می‌توان به تصعید شکل‌های نیتروژن در بیوچار تولیدی، بیان کرد. وجود و عدم وجود پیک 1574 cm^{-1} به ترتیب در B و R، نشان از وجود گروه‌های آروماتیک C=O در B دارد. باند به دست آمده در 1061 cm^{-1} در نمونه R که نشان از گروه‌های C-O کربوهیدرات‌ها دارد، در اثر فرایند آتشکافت ناپدید شد. مقایسه گروه‌های عامل موجود در B و R نشان داد که فرایند آتشکافت سبب افزایش گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلیک و آروماتیک C=O (از جمله -COOH) شده است. به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده از ایجاد لایه‌ای از آهن صفر ظرفیتی بر روی بیوچار، طیف‌سنجی FTIR نمونه BN نیز انجام گرفت. نتایج طیف‌سنجی به دست آمده از BN نشان داد که باندهای 1574 cm^{-1} ، 1393 cm^{-1} و 1318 cm^{-1} در اثر پوشش آهن صفر ظرفیتی بر روی بیوچار، ناپدید شده‌اند که این تغییرات را می‌توان به اثرات متقابل $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$ در سطح گروه‌های عامل از بیوچار مرتبط دانست (Zhu *et al.*, 2017).

همچنین نتایج طیف‌سنجی BN نشان از ناپدید شدن طیف 2913 cm^{-1} موجود در R و B داشته است که دلیل آن را می‌توان

مقادیر به دست آمده از پهاش و قابلیت هدایت الکتریکی بیوچار تولید شده نشان داد که اعمال فرایند آتشکافت سبب افزایش پهاش (از ۷/۱ به ۸/۳) و قابلیت هدایت الکتریکی (۰/۱ به ۲/۳ دسی زیمنس بر متر) در نتیجه افزایش گروه‌های عامل بازی و کاتیون‌های بازی در واحد وزن بیوچار تولیدی شده است (Singh *et al.*, 2010). به منظور بررسی اثر افزودن نانو آهن صفر ظرفیتی بر روی سطح بیوچار، آنالیز شیمیایی این ماده نشان از کاهش پهاش در مقایسه با نمونه بیوچار داشته است که این کاهش از پهاش را می‌توان به شستشوی چندباره بیوچار به وسیله اسید و آب مقطر و در نتیجه آن خارج شدن کاتیون‌های بازی محلول، قبل از تولید BN نسبت داد. همچنین نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری BN نشان از بیشتر بودن میزان هیدروژن و کربن بودن کربن و نیتروژن در مقایسه با R داشته است. افزایش میزان هیدروژن در نمونه BN را می‌توان به تولید گاز هیدروژن در طول فرایند رسوب آهن صفر ظرفیتی بر روی B توجیه کرد. به منظور شناسایی کیفی گروه‌های عامل مواد جاذب تهیه شده تولیدی (B و BN) در مقایسه با R، طیف‌سنجی FTIR نیز انجام گرفت (شکل ۱). نتایج به دست آمده نشان از تغییرات بسیار زیاد طیف‌های ایجاد شده در هر سه نمونه مورد مطالعه دارد. انجام فرایند آتشکافت سبب کاهش شدت پیک دو طیف باندهای 3373 cm^{-1} (۳۲۰۰ تا ۳۵۰۰) و 2923 cm^{-1} (۲۸۲۰ تا ۲۹۸۰) شده بود که این طیف‌ها به ترتیب نشان از وجود گروه‌های عاملی

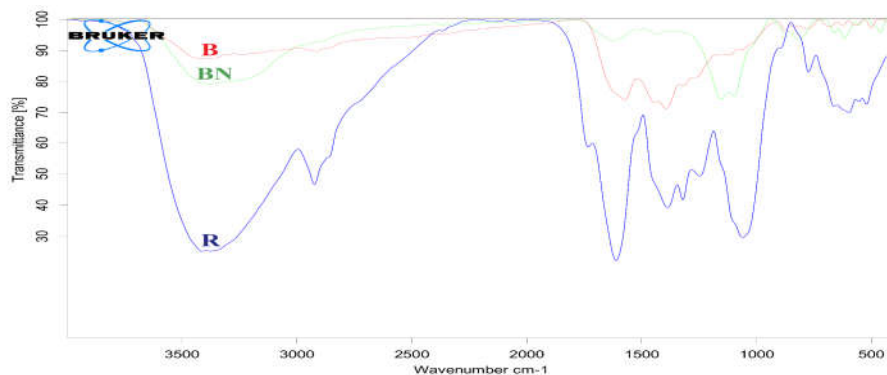
۳. Dehydration
۴. Demethylation

۱. European Biochar Certificate
۲. Demethoxylation

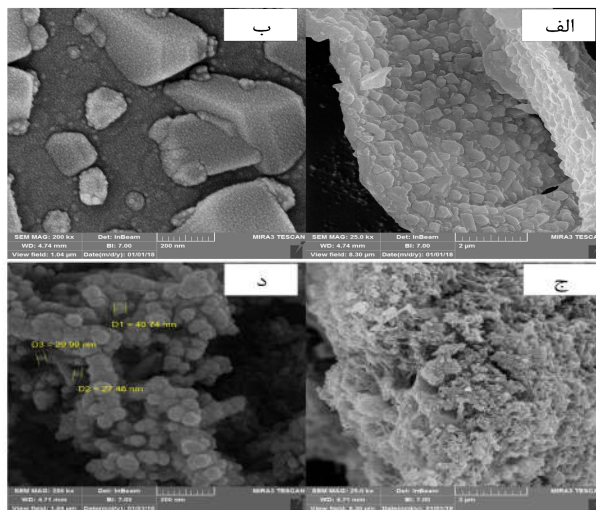
(۲)

به منظور تأیید ایجاد پوشش لایه‌ای از آهن صفر ظرفیتی بر روی نمونه بیوچار، نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان از وجود یک پیک مشخص در 2θ ، 44.7° درجه داشت که نشان از تشکیل آهن صفر ظرفیتی بر روی سطح بیوچار دارد (شکل ۳). همچنین وجود پیک‌های بسیار ضعیف‌تر در 2θ محدوده‌های 35° و 52° درجه در نمونه BN نشان از ایجاد اکسیدهای آهن (مگنتیت) دارد که دلیل آن را می‌توان به اکسید شدن آهن صفر ظرفیتی در نتیجه فرایند خشک شدن و ساخت این ذرات بر روی بیوچار نسبت داد (Peng et al., 2017). نتایج مشابهی از ایجاد اکسیدهای آهن بر روی سطوح بیوچار توسط Zhu et al. (2017) به دست آمد. وجود گروه‌های عامل حاوی اکسیژن (از جمله کربوکسیل، هیدروکسیل، و اثرهای آلیفاتیک) بر روی سطوح بیوچار را می‌توان به عنوان یکی دیگر از دلایل وجود مقادیر کمی از اکسیدهای آهن بر روی سطوح بیوچار معرفی کرد (Cui et al., 2016).

به حذف گروه‌های عامل قطبی در طول فرایند رسوب‌گذاری آهن صفر ظرفیتی بر روی بیوچار بیان کرد. وجود طیف 460 cm^{-1} که مرتبط با وجود Fe-O می‌باشد، در نمونه BN به طور مشخصی نسبت به دو نمونه دیگر خودنمایی می‌کند. به طور کلی با توجه به نتایج آنالیز FTIR می‌توان بیان داشت، که فرایند آتشکافت سبب افزایش خصوصیات آروماتیک در بیوچار شده است. همچنین، وجود آهن صفر ظرفیتی سبب تغییراتی در گروه‌های عامل بیوچار شده است که این تغییرات در بعضی موارد سبب حذف بعضی از گروه‌های عامل در بیوچار شده است. در این تحقیق به منظور بررسی ساختار آهن صفر ظرفیتی تشکیل شده بر روی بیوچار، مورفولوژی نمونه‌های B و BN با استفاده از دستگاه FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). بر اساس نتایج FE-SEM، آهن صفر ظرفیتی به طور مشخصی به صورت ساختار تیوبی بر روی سطح B تشکیل شده است که ذرات تشکیل شده به صورت نانوذرات با قطر کمتر از 40 nm قابل رؤیت می‌باشند. به‌طور کلی نتایج به دست آمده از SEM تأیید کننده تهنشینی آهن صفر ظرفیتی بر روی سطح بیوچار می‌باشد (شکل

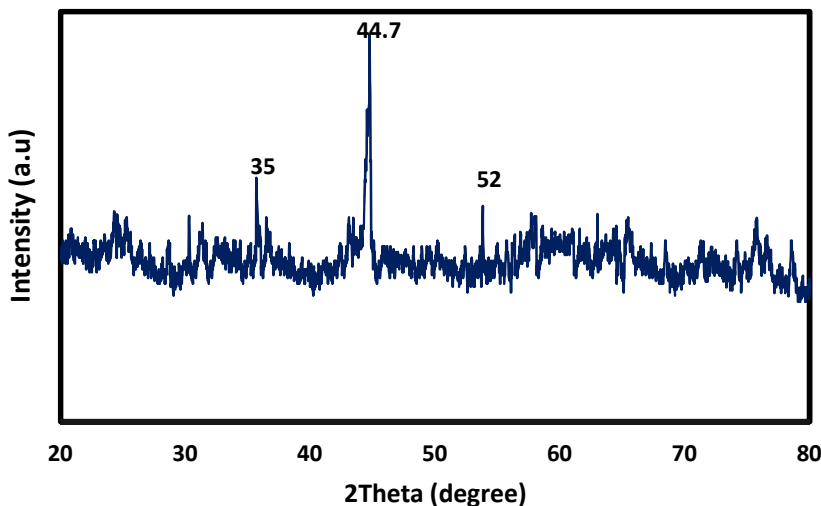


شکل ۱- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بهسازهای مورد استفاده در مطالعه (R: بقایای پوست گردو خام؛ B: بیوچار بقایای پوست گردو خام؛ BN: بیوچار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی)



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) تهیه شده از نمونه‌های مورد مطالعه (الف و ب: به ترتیب تصویر نمونه B در مقیاس ۲ میکرومتر و ۲۰۰

نانومتر؛ ج و د: به ترتیب تصویر نمونه BN در مقیاس ۲ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر

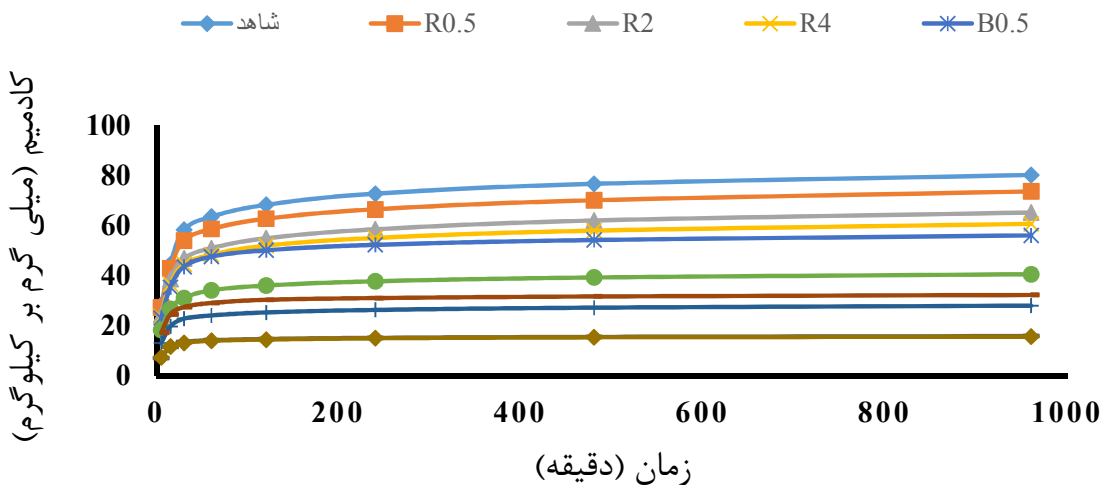


شکل ۳- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه BN

واجذبی با سرعت پایین تر (۱۲۰ دقیقه) و در نهایت رسیدن به تعادل، در همه نمونه‌های تیمار شده و نمونه شاهد مشاهده شد. میزان رهاسازی کادمیم در زمان‌های اولیه و زمان‌های پس از آن می‌تواند به عنوان مقادیر کادمیم آزاد شده از بخش‌های قابل دسترس و کمتر قابل دسترس به ترتیب شناخته شود (Kirpichtchikova *et al.*, 2006).

واجذبی کادمیم متأثر از بهسازها

تغییرات به وجود آمده از آزادسازی کادمیم در طول زمان در خاک‌های تیمار شده و شاهد نشان می‌دهد (شکل ۴)، الگوی واجذب این عنصر در همه نمونه‌های تیمار شده و شاهد، به شکل یکسانی دارای الگوی دو فازی می‌باشند. واجذبی سریع اولیه در زمان‌های آغازین واجذب (۳۰ دقیقه ابتدایی) و به دنبال آن



شکل ۴- رهاسازی تجمعی کادمیم (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در نمونه‌های تیمار شده

با سرعت پایین بخش‌های مینرالی در خاک می‌باشد (Poletini *et al.*, 2007). ایجاد الگوی دو فازی در بسیاری از مطالعات انجام شده بر واجذبی عناصر سنگین در زمان‌های مختلف گزارش شده است (Saffari *et al.*, 2015 and 2016). تغییرات حاصل شده از میزان کادمیم آزاد شده در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک

Kandpal *et al.* (2005) در مطالعات خود بیان نمودند، رهاسازی سریع اولیه عناصر سنگین در مراحل اولیه واجذب، مربوط به شکل‌های محلول در آب و جذب سطحی شده با انرژی اتصال ضعیف از عناصر می‌باشد. از طرف دیگر، واجذبی آهسته عناصر مربوط به شکل‌های با تحرک بسیار کم و حلالیت ممتد و

رهای سازی شده در زمان های مختلف (جدول ۵)، در همه زمان های واجذبی، بیشترین میزان از رهای سازی کادمیم مربوط به نمونه شاهد (۸۰/۲۶ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم به صورت تجمعی) و کمترین میزان رهای سازی کادمیم مربوط به نمونه BN4 (۱۵/۶۵ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم به صورت تجمعی) بود.

شاهد نشان از اثرات مثبت بهسازهای مورد استفاده در تثبیت کادمیم دارد. نتایج حاصل از تجزیه واریانس اثرات تیمارهای مورد استفاده بر واجذبی کادمیم در زمان های مختلف (جدول ۴) نشان از معنی دار بودن این منبع تغییرات در همه زمان های مورد بررسی از واجذبی کادمیم، در سطح یک درصد از آزمون دانکن دارد. بر طبق نتایج حاصله از مقایسه میانگین مقادیر کادمیم

جدول ۴- تجزیه واریانس اثرات زمان های مختلف آزمایش سینتیک واجذب بر کادمیم واجذب شده

T960	T480	T240	T120	T60	T30	T15	T5	درجه آزادی	منابع تغییرات
**۵/۳	**۵/۹	**۶/۸	**۷/۳	**۸/۶	**۵۱/۶	**۶۲/۶	**۱۷۸/۸	۹	تیمار
۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۱	۰/۰۹	۰/۳	۰/۴	۰/۸	۲۰	خطا
۱۵/۷	۸/۶	۱۰/۸	۱۴/۴	۱۰/۳	۹/۵	۶/۶	۴/۹	-	ضریب تغییرات

T: زمان های سینتیک واجذبی کادمیم؛ * معنی دار در سطح ۱ درصد از آزمون دانکن

جدول ۵- مقایسه میانگین اثرات بهسازهای مختلف در زمان های متفاوت از سینتیک واجذبی کادمیم

T960	T480	T240	T120	T60	T30	T15	T5	تیمار
۳/۵۲ ^a	۳/۹۰ ^a	۴/۵۰ ^a	۴/۷۰ ^a	۵/۳۱ ^a	۱۳/۶۷ ^a	۱۶/۳۲ ^a	۲۸/۳۴ ^a	شاهد
۳/۵۳ ^a	۳/۶۰ ^b	۳/۸۰ ^b	۴/۱۰ ^b	۴/۶۴ ^b	۱۱/۱۰ ^b	۱۵/۶۱ ^a	۲۷/۳۳ ^a	R0.5
۳/۲۱ ^a	۳/۵۱ ^b	۳/۶۰ ^b	۳/۹۰ ^b	۴/۱۳ ^{bc}	۸/۳۰ ^c	۱۴/۳۲ ^b	۲۴/۳۲ ^b	R2
۲/۷۰ ^b	۲/۹۱ ^c	۳/۱۰ ^c	۳/۶۱ ^b	۳/۸۱ ^c	۷/۹۱ ^c	۱۳/۱۱ ^c	۲۳/۶۱ ^b	R4
۱/۸۳ ^c	۱/۹۲ ^d	۲/۱۷ ^d	۲/۵۴ ^c	۴/۰۴ ^c	۸/۲۰ ^c	۱۲/۳۱ ^c	۲۳/۱۰ ^b	B0.5
۱/۳۱ ^d	۱/۵۰ ^e	۱/۷۱ ^e	۱/۹۱ ^d	۳/۱۰ ^d	۴/۳۱ ^d	۸/۴۴ ^d	۱۸/۳۵ ^c	B2
۰/۸۰ ^e	۰/۹۰ ^f	۱/۰۱ ^f	۱/۲۱ ^e	۱/۳۰ ^{ef}	۳/۱۱ ^e	۶/۶۰ ^e	۱۳/۱۳ ^d	B4
۰/۶۱ ^{ef}	۰/۶۳ ^{fg}	۰/۷۰ ^{fg}	۱/۲۷ ^e	۱/۶۲ ^e	۲/۹۱ ^{ef}	۷/۴۰ ^{de}	۱۷/۲۱ ^c	BN0.5
۰/۳۳ ^{ef}	۰/۳۹ ^g	۰/۴۳ ^g	۰/۵۱ ^f	۰/۷۰ ^g	۱/۹۳ ^{fg}	۴/۵۲ ^f	۷/۱۰ ^e	BN2
۰/۲۱ ^f	۰/۴۰ ^g	۰/۵۰ ^g	۰/۵۱ ^f	۰/۸۲ ^{fg}	۱/۵۴ ^g	۴/۲۵ ^f	۷/۴۲ ^e	BN4

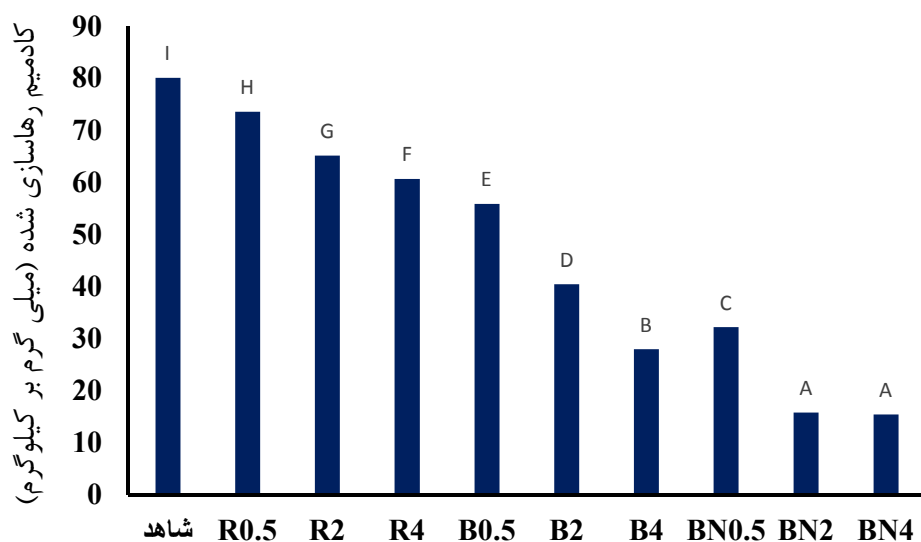
T: زمان های سینتیک واجذبی کادمیم

کادمیم (به صورت تجمعی) نسبت به تیمار شاهد شد. نتایج به دست آمده از کاربرد بهساز B در سطوح ۰/۵، ۲ و ۴ درصد، به ترتیب نشان از کاهش ۳۰، ۴۹/۳۸ و ۶۵ درصدی از واجذبی کادمیم نسبت به تیمار شاهد، داشت. در طرف مقابل، کاربرد R در خاک های مورد مطالعه، کمترین تغییرات را در کاهش واجذبی کادمیم دارا بود، به نحوی که کاربرد این بهساز در سطوح ۰/۵، ۲ و ۴ درصد، به ترتیب سبب کاهش ۸/۱۵، ۱۸/۶۴ و ۲۴/۳۰ درصد از کادمیم رهای سازی شده نسب به نمونه شاهد شد (شکل ۵). با توجه به نتایج به دست آمده، BN به نحو بسیار مؤثری سبب کاهش رهای سازی کادمیم نسبت به خاک های تیمار شده با سایر بهسازها و نمونه شاهد شد. آهن صفر ظرفیتی به طور بالقوه ای می تواند سبب تثبیت عناصر سنگین مختلف در خاک شود که

در بین تیمارهای اعمال شده به ترتیب تیمارهای BN4، BN2، B4، BN0.5، B2، B0.5، R4، R2، R0.5 و نمونه شاهد، کمترین به بیشترین میزان از واجذبی کادمیم را نشان دادند. شکل (۵) مقادیر نهایی کادمیم واجذبی شده از نمونه های تیمار شده و شاهد را نشان می دهد. بر این اساس، کاربرد BN در دو سطح ۲ و ۴ درصد نسبت به سایر تیمارها، کاهش قابل توجهی از واجذبی کادمیم را سبب شده است (شکل ۵). کاربرد BN در سطح ۰/۵ درصد هر چند کاهش قابل ملاحظه ای از واجذبی کادمیم نسبت به نمونه شاهد داشته است، اما در مقایسه با تیمار B در سطح ۴ درصد، نتوانست نقش مناسبی از تثبیت کادمیم را ایفا کند. به طور کلی، کاربرد BN در سطوح ۰/۵، ۲ و ۴ درصد، به ترتیب سبب کاهش ۵۹/۶۹، ۸۰/۱۶ و ۸۰/۵ درصدی واجذبی

جذب را می‌توان به وجود فراوان گروه‌های عامل حاوی اکسیژن (Fe-O و Fe-O-Fe) و سطوح ویژه زیاد این جاذب مرتبط دانست. در مطالعه گذشته انجام شده بر روی خاک مورد مطالعه حاضر (نتایج این تحقیق تاکنون به چاپ نرسیده است)، کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در سطوح ۲ و ۴ درصد سبب کاهش واجذبی کادمیم به ترتیب، به میزان ۴۹ و ۶۲ درصد شده بود. از طرفی کاربرد بیوچار در این تحقیق، در سطوح ۲ و ۴ درصد به ترتیب سبب کاهش ۴۹/۳۸ و ۶۵ درصدی از رهاسازی کادمیم در خاک مورد مطالعه شده است.

قابلیت این ماده را می‌توان به تغییرات کم پهایش خاک (عدم کاهش پهایش خاک) در نتیجه اکسیداسیون آن و همچنین فراهمی سطوح ویژه‌ای از آن برای جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها، نسبت داد (Moazallahi et al., 2017). تحرک عناصر جذب شده بر روی سطوح این مواد، از طریق تشکیل رسوب سطحی یا تشکیل کانی‌های اکسیدی ثانویه غیرمحلول، به شدت کاهش می‌یابد. فرایندهای جذب و اکسیداسیون احیا، به عنوان مکانیسم‌های اصلی نانوذرات آهن در تثبیت عناصر سنگین معرفی می‌شوند. حذف عناصر سنگین به وسیله نانوذرات آهن در نتیجه مکانیزم

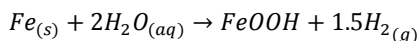


نمونه خاک های تیمار شده

شکل ۵- میزان نهایی کادمیم تجمعی آزاد شده در نمونه خاک‌های تیمار شده در زمان انتهایی آزمایش (۹۶۰ دقیقه)

پتانسیل اکسیداسیون و احیا، قابلیت بالایی از تثبیت آلاینده‌های مختلف را دارد. تحقیقات انجام شده نشان داده است عناصر با پتانسیل استاندارد منفی‌تر یا نزدیک به پتانسیل استاندارد آهن، از جمله کادمیم ($E^0 = -0.40 \text{ V}$)، فرایند تثبیت عناصر، از طریق جذب یا تشکیل کمپلکس انجام می‌شود. بنابراین آهن صفر ظرفیتی موجود در سطح بیوچار، از طریق فرایندهای جذب سطحی و تشکیل کمپلکس، سبب تثبیت کادمیم در محیط خاک شده است (Li and Zhang, 2007). از طرف دیگر، مکانیسم‌های تبادل یونی، تشکیل کمپلکس‌های سطحی و ایجاد رسوب و رسوب مجدد، به عنوان مکانیسم‌های برتر در تثبیت عناصر سنگین به وسیله بیوچار معرفی می‌شوند (Tan et al., 2016). تشکیل کامپوزیت BN می‌تواند علاوه بر فرایندهای ذکر شده از بیوچار در تثبیت کادمیم، به وسیله فرایندهای جذب و تشکیل

بنابراین همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کاربرد این مواد به صورت جداگانه (B و آهن صفر ظرفیتی) در سطوح ۴ درصد، سبب کاهش واجذبی کادمیم به میزان ۶۲ تا ۶۵ درصد شده است. کاربرد ترکیبی این دو ماده به صورت BN، در این تحقیق سبب افزایش راندمان تثبیت کادمیم تا ۸۰ درصد (در سطح ۴ درصد) شده است. آهن صفر ظرفیتی در لایه سطحی بیوچار در مواجهه با آب و اکسیژن، تولید یک لایه هیدروکسید فروس می‌کند که براساس آن، آهن صفر ظرفیتی به صورت یک ساختار کروی پدیدار می‌شود (Li and Zhang, 2007) که در قسمت درون مرکزی این کره، آهن صفر ظرفیتی و در سطح آن هیدروکسیدها و اکسیدهای آهن حضور دارند.



وجود ساختار کروی ایجاد شده از آهن صفر ظرفیتی، به سبب ایجاد خصوصیات بسیار خاص از جمله سطح ویژه بالا و

مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنجا که آزادسازی کادمیم به صورت دوفازی مشاهده شد، استفاده از مدل‌های واکنشی چند گانه مرتبه اول، جهت پیش‌بینی رهاسازی کادمیم با نتایج مطلوبی همراه بود. مقادیر ضرایب تبیین بالای ۹۹ درصد در همه نمونه‌ها، حاکی از برازش بسیار عالی مدل دومرحله‌ای مرتبه اول در تمام خاک‌های تیمار شده، داشت (جدول ۶).

کمپلکس از آهن صفر ظرفیتی، به افزایش تشبیت کادمیم در خاک کمک کند.

برازش مدل دومرحله‌ای مرتبه اول بر داده‌های واجذبی کادمیم
به منظور بررسی و شناسایی بهتر از فرایند سینتیک واجذبی کادمیم، یک مدل واکنشی چند گانه مرتبه اول (مدل دومرحله‌ای مرتبه اول) بر داده‌ها برازش و پارامترهای مربوط به این معادله

جدول ۶- پارامترهای تخمین زده شده از مدل واکنشی دومرحله‌ای مرتبه اول استفاده شده بر تشریح واجذبی کادمیم در خاک‌های تیمار شده

پارامترها	شاهد	R0.5	R2	R4	B0.5	B2	B4	BN0.5	BN2	BN4
Q ₁	۲۶/۱۰	۲۳/۰۴	۲۱/۲۹	۱۹/۳۰	۱۶/۹۶	۱۲/۵۵	۶/۶۹	۷/۲۵	۲/۸۸	۳/۱۸
K ₁	۰/۳۷	۰/۳۵	۰/۳۳	۰/۳۷	۰/۵۹	۰/۵۵	۰/۴۵	۰/۷۴	۰/۴۵	۰/۵۳
Q ₂	۵۳/۰۴	۴۹/۶۵	۴۳/۲۴	۴۰/۵۴	۳۷/۹۵	۲۷/۲۶	۲۱/۰۰	۲۴/۶۲	۱۲/۸۸	۱۲/۳۵
K ₂	۷/۷۳	۸/۳۵	۸/۹۲	۹/۳۹	۹/۹۳	۱۲/۲۸	۱۰/۹۸	۱۳/۵۴	۹/۱۰	۱۰/۴۹
Q ₃	۱۲۰/۸۶	۱۲۷/۳۱	۱۳۵/۴۷	۱۴۰/۱۶	۱۴۵/۰۹	۱۶۰/۱۹	۱۷۲/۳۱	۱۶۸/۱۳	۱۸۴/۲۴	۱۸۴/۴۷
Q ₁ /Q ₂	۰/۴۹	۰/۴۶	۰/۴۹	۰/۴۸	۰/۴۵	۰/۴۶	۰/۳۲	۰/۲۹	۰/۲۲	۰/۲۶
R ²	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹
SE	۱۷/۱۱	۱۵/۰۲	۱۳/۱۱	۱۱/۹۶	۱۰/۲۸	۷/۲۱	۴/۷۶	۴/۸۷	۲/۸۳	۲/۶۴

شکل تبدالی، شکل متصل به اکسیدهای آهن بی شکل، و شکل آلی به ترتیب بیشترین به کمترین درصد از شکل‌های شیمیایی کادمیم را در نمونه شاهد به خود اختصاص داده‌اند. Hamzenejad *et al.* (2018b) در مطالعه بررسی شکل‌های شیمیایی کادمیم در یک خاک آهکی آلوده به چند عنصر نشان دادند، پس از شکل کربناتی، شکل‌های اکسیدی، تبدالی، آلی و باقیمانده به ترتیب بیشترین به کمترین درصد نسبی از شکل‌های شیمیایی کادمیم را دارا می‌باشند. تفاوت در درصد نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم در مطالعه حاضر با مطالعات Hamzenejad *et al.* (2018b) را می‌توان به خصوصیات متفاوت خاک‌ها، تک عنصری بودن کادمیم و عدم تعادل زمانی عنصر با خاک برای سال‌های متمادی در مطالعه حاضر، بیان نمود (Saffari *et al.*, 2018b).

در بین شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین، شکل تبدالی می‌تواند به عنوان عامل تعیین کننده در افزایش خطرات زیست-محیطی ناشی از آبتوبی عناصر سنگین معرفی شود (Jalali and Rostaii, 2011). بنابراین کاهش در میزان شکل تبدالی می‌تواند به عنوان راهکاری مؤثر در کاهش آلودگی زیست‌محیطی ناشی از نشر عناصر سنگین معرفی شود. همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، کاربرد همه نمونه‌های جاذب به طور محسوسی سبب کاهش شکل تبدالی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه شده است. بیشترین کاهش از این شکل در نمونه BN4 مشاهده شد. کاربرد BN به صورت محسوسی نسبت به سایر جاذب‌ها، تغییرات

مقادیر پایین Q₁ در خاک‌های تیمار شده نسبت به نمونه شاهد نشان از اثر بهینه بهسازها در کاهش بخش قابل دسترس کادمیم دارد. همچنین مقادیر بالا از نسبت Q₁/Q₂ نشان از بیشتر بود بخش لبایل و متحرک عنصر نسبت به بخش کمتر متحرک آن عنصر دارد (Saffari *et al.*, 2015). مقادیر پایین به دست آمده از نسبت Q₁/Q₂ در خاک‌های تیمار شده (به ویژه نمونه‌های BN) در مقایسه با نمونه شاهد، نشان از کاهش بخش‌های متحرک کادمیم دارد. Sajadi Tabar and Jalali (2013) و Saffari *et al.* (2015) در بررسی مدل برازش شده دومرحله‌ای مرتبه اول بر داده‌های واجذبی کادمیم نشان دادند که این مدل برای همه خاک‌های مورد مطالعه دارای ضریب تبیین بالای ۹۹ درصد بوده و بیان کردند که الگوی دوفازی واجذبی کادمیم به راحتی می‌تواند توسط این مدل پیش‌بینی شود.

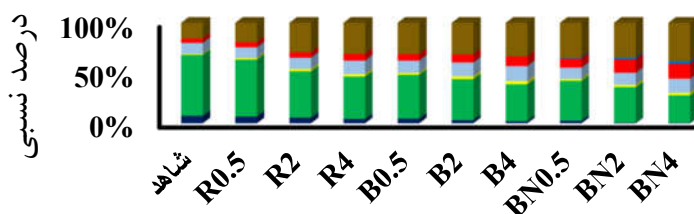
شکل‌های شیمیایی کادمیم متأثر از بهسازها

درصد نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که در نمونه‌های تیمار شده و نمونه شاهد، شکل کربناتی بیشترین سهم از شکل‌های شیمیایی کادمیم را به خود اختصاص داده است (شکل ۶). Khanmirzaei *et al.* (2013)، Saffari *et al.* (2015) و Hamzenejad *et al.* (2018a,b,c) در بررسی شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک‌های آهکی نشان دادند که شکل کربناتی، شکل غالب کادمیم در این نوع خاک‌ها می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۶) ملاحظه می‌شود، شکل‌های کربناتی، باقیمانده، شکل متصل به اکسیدهای منگنز،

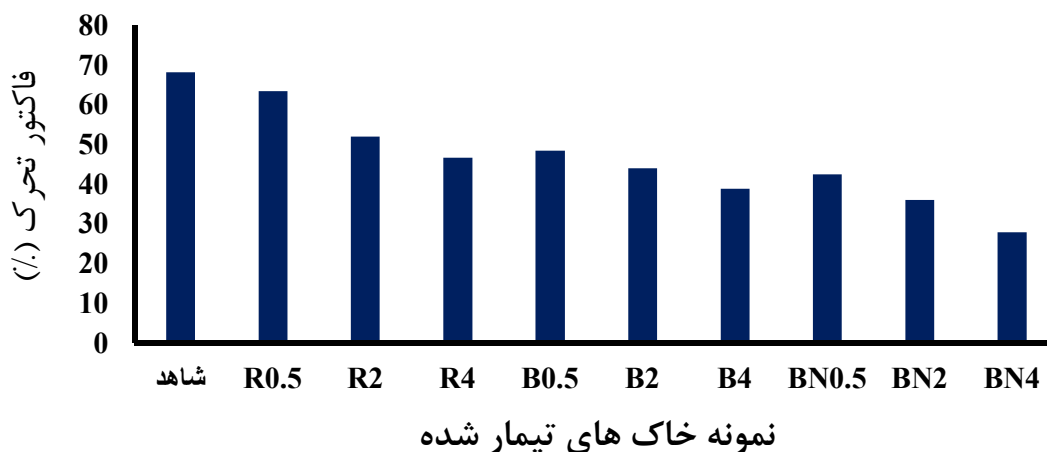
دسترسی این گروه‌های عامل و در نتیجه کاهش این شکل در نمونه‌های تیمار شده با BN شده است. تغییرات شکل‌های شیمیایی اکسیدهای منگنز در نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه شاهد تغییرات محسوس نشان نداد که با نتایج Saffari et al. (2018a) همخوانی دارد. بر اساس نتایج، کاربرد هر سه بهساز سبب افزایش محسوس از شکل باقیمانده کادمیم در مقایسه با نمونه شاهد شد. مطالعات گذشته (Saffari et al., 2009) نشان داده است که عصاره‌گیرهای مورد استفاده در روش‌های مختلف عصاره‌گیری دنباله‌ای به صورت اختصاصی نمی‌باشند و هر عصاره-گیر ممکن است میزان کمتر و یا بیشتری از هر شکل شیمیایی را استخراج کند. بنابراین می‌توان بیان نمود، کادمیم موجود در اثر افزایش بهسازها در سایر بخش‌ها به صورت اختصاصی جذب شده است، اما عدم عصاره‌گیر مناسب در هر شکل سبب شده است که هر بخش (به‌استثنای بخش باقیمانده) به خوبی استخراج نشده و در نهایت با هضم اسیدی در مرحله آخر، کادمیم سایر شکل‌ها استخراج شده و شکل باقیمانده در همه نمونه‌های تیمار شده، مقادیر بالایی نشان دهد. بررسی فاکتور تحرک کادمیم در خاک با استفاده از مقادیر شکل‌های شیمیایی کادمیم می‌تواند نشان‌دهنده اثرات مثبت و یا منفی بهسازهای مورد استفاده در این بخش باشد. درصد فاکتور تحرک محاسبه شده کادمیم در خاک‌های تیمار شده (شکل ۷) نشان می‌دهد که بیشترین فاکتور تحرک با میزان ۶۸/۲۳ درصد مربوط به خاک شاهد می‌باشد. بیشترین و کمترین کاهش از فاکتور تحرک کادمیم به ترتیب در خاک‌های تیمار شده با BN (در سطوح ۲ و ۴) و R (سطح ۰/۵ درصد) به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی شکل‌های شیمیایی متأثر از بهسازهای مورد مطالعه، به ترتیب BN، B، و R در سطوح برابر، بیشترین تأثیر بر کاهش رهاسازی و به عبارتی تثبیت کادمیم در خاک را سبب شده‌اند. بر اساس نتایج، با افزایش سطوح هر بهساز از ۰/۵ به ۴٪ وزنی، تثبیت کادمیم با افزایش محسوس همراه بود.

کاهشی از دو شکل تبدالی و کربناتی را به همراه داشته است. کاربرد BN در سطوح ۰/۵، ۲ و ۴٪، به ترتیب سبب کاهش ۶۷/۵، ۹۰/۶۹ و ۶۷/۵۴ درصدی کادمیم تبدالی، نسبت به تیمار شاهد شده است. در طرف مقابل، کاربرد بیوچارهای بدون پوشش نانوذرات در سطوح ۰/۵، ۲ و ۴٪، به ترتیب سبب کاهش ۳۸/۳، ۵۶/۹۳ و ۷۱/۵۳ درصدی کادمیم تبدالی نسبت به تیمار شاهد شد. Hamzenejad et al. (2018b) در بررسی اثرات بیوچار بقایای هرس درخت سیب (سطح ۱۰٪) بر شکل‌های شیمیایی کادمیم، نشان از کاهش ۴۶ و ۵۹ درصدی شکل‌های شیمیایی تبدالی و کربناتی دادند. این پژوهشگران در توجیه کاهش شکل کربناتی کادمیم بیان نمودند، بیوچار به عنوان یک ماده آلی، با ایجاد پوششی بر روی ذرات خاک، دسترسی مکان‌های تبدالی و سطوح کربنات کلسیم به یون‌های فلزی را کاهش داده و در نتیجه آن، شکل کربناتی کاهش می‌یابد. همچنین، مقادیر بالا از پهاش (۸/۳) بیوچار تولیدی در تحقیق حاضر با افزایش نسبی پهاش خاک، سبب افزایش هیدرولیز کاتیون‌های فلزی و تشکیل رسوب فلزات به شکل اکسیدهای فلزی و کاهش بخش تبدالی و کربناتی شده است (Hamzenejad et al., 2018b). کاهش محسوس از شکل تبدالی در نمونه‌های BN نسبت به B، می‌تواند آهن صفر ظرفیتی بر روی بیوچارهای تولیدی را به عنوان یک عامل بسیار مؤثر در کاهش تحرک کادمیم معرفی نماید. افزایش شکل‌های اکسیدهای آهن بی شکل و کریستالی (اکسیدهای آهن) ناشی از وجود نانوذرات آهن صفر ظرفیتی موجود بر روی بیوچار، سبب افزایش جذب و یا رسوب کادمیم و به تبع آن کاهش شکل‌های تبدالی و کربناتی شده است (شکل ۵)، که نتایج به دست آمده با مطالعات بررسی اثرات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر شکل‌های شیمیایی کادمیم به وسیله Hamzenejad et al. (2018b)، همخوانی دارد. افزایش بیشتر از شکل آلی کادمیم در نمونه‌های تیمار شده با B نسبت به BN را می‌توان به تشکیل کمپلکس‌های کادمیم با گروه‌های عاملی آلی در سطح بیوچار ارتباط داد که پوشش سطوح بیوچار با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سبب کاهش

■ EX ■ Car ■ Om ■ Mn-OX ■ FeA-OX ■ FeC-OX ■ Res



نمونه خاک های تیمار شده



شکل ۷- فاکتور تحرک کادمیم در نمونه خاک های تیمار شده

آهن صفر ظرفیتی سبب کاهش شکل های تبادل و کربناتی و افزایش شکل های اکسیدهای آهن (به ویژه اکسیدها آهن بی شکل)، آلی و باقیمانده کادمیم نسبت به خاک شاهد شد، در حالی که اثر بسیار محسوسی بر شکل اکسیدهای منگنز نداشت. با کاربرد هر سه بهساز، فاکتور تحرک کادمیم در مقایسه با نمونه شاهد کاهش محسوسی نشان داد. کمترین درصد فاکتور تحرک کادمیم در سطوح برابر از بهسازها به ترتیب در نمونه های بیوچار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، بیوچار بقایای پوست گردو و بقایای پوست گردو به دست آمد، که با افزایش سطوح بهسازها، کاهش فاکتور تحرک مشهودتر بود. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد، استفاده از بیوچارهای پوشش دار شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، به عنوان بیوچارهای مهندسی شده، می تواند سبب افزایش راندمان تثبیت کادمیم در مدت زمان کوتاه در محیط خاک، در مقایسه با نمونه بیوچارهای غیر پوشش دار شده (غیر مهندسی شده) شود، هر چند که استفاده از نتایج این تحقیق، بررسی در شرایط مزرعه در خاک های مختلف با خصوصیات متفاوت و مدت زمان طولانی تر را طلب می کند.

نتیجه گیری کلی

در تحقیق حاضر، اثرات کاربرد بقایای پوست گردو، بیوچار بقایای پوست گردو و بیوچار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر رفتار و تثبیت کادمیم در یک خاک آهنکی با استفاده از مطالعات سینتیک واجذب و شکل های شیمیایی انجام گرفت. نتایج نشان داد، در میان سه بهساز ذکر شده، بیوچار پوشش دار شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به نحو بسیار مؤثرتری سبب تثبیت کادمیم و کاهش واجذبی این عنصر، نسبت به خاک شاهد شد. ضرایب تبیین بالا از برازش مدل دو مرحله ای مرتبه اول بر داده های واجذبی کادمیم، نشان از مناسب بودن این معادله در پیش بینی واجذبی کادمیم در خاک مورد مطالعه داشت. مقادیر پایین تر از نسبت Q_1/Q_2 استخراجی از مدل دو مرحله ای مرتبه اول در خاک های تیمار شده با بیوچار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در مقایسه با سایر تیمارها، نشان از کاهش بخش های متحرک کادمیم و اثربخشی بالای این بهساز داشت. کاربرد هر سه بهساز، به ویژه بیوچار بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانوذرات

REFERENCES

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Chatterjee, S., Lim, S. R., & Woo, S. H. (2010). Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 27-32.
- Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., & Yang, X. (2016). Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of the Total Environment*, 539, 566-575.

- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 54-60.
- Hamzenejad Taghliabad, R., & Sepehr, E. (2018). Heavy metals immobilization in contaminated soil by grape-pruning-residue biochar. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(8), 1041-1052.
- Hamzenejad, R., Sepehr, E., Samadi, A., Rasouli-Sadaghiani, M.H., Khodaverdiloo, H. (2018). Effect of Apple Pruning Residue Biochar on Chemical Forms, Mobility Factor Index (MF) and Reduced Partition Index (IR) of Heavy Metals in a

- Contaminated Soil. *Water & Soil Science*, 28(3), 65-78. (In Farsi)
- Hamzenejad, R., Sepehr, E., Samadi, A., Rasouli-Sadaghiani, M.H., Khodaverdiloo, H. (2018). Effect of Nano Zero Valent Iron Particles (nZVI) on Mobility and Chemical Forms of Cadmium and Lead in Soil. *Iranian Journal of Soil & Water Research*, 49(3), 549-559. (In Farsi)
- Jalali, M., & Rostaii, L. (2011). Cadmium distribution in plant residues amended calcareous soils as a function of incubation time. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 57(2), 137-148.
- Kandpal, G., Srivastava, P. C., & Ram, B. (2005). Kinetics of desorption of heavy metals from polluted soils: Influence of soil type and metal source. *Water, Air, and Soil Pollution*, 161(1-4), 353-363.
- Khanmirzaei, A., Bazargan, K., Amir Moezzi, A., Richards, B. K., & Shahbazi, K. (2013). Single and sequential extraction of cadmium in some highly calcareous soils of southwestern Iran. *Journal of soil science and plant nutrition*, 13(1), 153-164.
- Kirpichtchikova, T. A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M. A., & Jacquet, T. (2006). Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2163-2190.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. *Waste management*, 28(1), 215-225.
- Li, X. Q., & Zhang, W. X. (2007). Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(19), 6939-6946.
- Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J. & Brookes, P. C. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multi-medium analysis. *Science of the Total Environment*, 463, 530-540.
- Moazallahi, M., Baghernejad, M., Jafari Haghighi, M., & Saffari, M. (2017). Stabilization of lead in two artificial contaminated calcareous soils using stabilized nanoscale zero-valent iron particles with/without chelating agents. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 63(4), 565-577.
- Peng, X., Liu, X., Zhou, Y., Peng, B., Tang, L., Luo, L. & Zeng, G. (2017). New insights into the activity of a biochar supported nanoscale zerovalent iron composite and nanoscale zero valent iron under anaerobic or aerobic conditions. *RSC Advances*, 7(15), 8755-8761.
- Polettini, A., Pomi, R., & Rolle, E. (2007). The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment. *Chemosphere*, 66(5), 866-877.
- Qian, L., Zhang, W., Yan, J., Han, L., Chen, Y., Ouyang, D., & Chen, M. (2017). Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr (VI) removal. *Environmental pollution*, 223, 153-160.
- Quan, G., Sun, W., Yan, J., & Lan, Y. (2014). Nanoscale zero-valent iron supported on biochar: characterization and reactivity for degradation of acid orange 7 from aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(11), 2195.
- Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S. & Ok, Y. S. (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148, 276-291.
- Saffari, M. (2018a). Chemical stabilization of some heavy metals in an artificially multi-elements contaminated soil, using rice husk biochar and coal fly ash. *Pollution*, 4(4), 547-562.
- Saffari, M. (2018b). Response surface methodological approach for optimizing the removal of cadmium from aqueous solutions using pistachio residues biochar supported/non-supported by nanoscale zero-valent iron. *Main Group Metal Chemistry*, 41(5-6), 167-181.
- Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J., & Ghasemi-Fasaei, R. (2015). Stabilization of nickel in a contaminated calcareous soil amended with low-cost amendments. *Journal of soil science and plant nutrition*, 15(4), 896-913.
- Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J., & Ghasemi-Fasaei, R. (2016). Stabilization of lead as affected by various amendments and incubation time in a calcareous soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 62(3), 317-337.
- Saffari, M., Yasrebi, J., Karimian, N., & Shan, X. (2009). Evaluation of three sequential extraction methods for fractionation of zinc in calcareous and acidic soils. *Research Journal of Biological Sciences*, 4(7), 848-857.
- Sajadi Tabar, S., & Jalali, M. (2013). Kinetics of Cd release from some contaminated calcareous soils. *Natural resources research*, 22(1), 37-44.
- Santos, S., Costa, C. A., Duarte, A. C., Scherer, H. W., Schneider, R. J., Esteves, V. I., & Santos, E. B. (2010). Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere*, 78(4), 389-396.
- Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11-12), 1469-1482.
- Shi, H. S., & Kan, L. L. (2009). Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 750-754.
- Singh, B., Singh, B. P., & Cowie, A. L. (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*, 48(7), 516-525.
- Singh, J. P., Karwasra, S. P. S., & Singh, M. (1988).

- Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, 146(5), 359-366.
- Shu, H. Y., Chang, M. C., Chen, C. C., & Chen, P. E. (2010). Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 499-505.
- Sohi, S. P., Krull, E., Lopez-Capel, E., & Bol, R. (2010). A review of biochar and its use and function in soil. In *Advances in agronomy* (Vol. 105, pp. 47-82). Academic Press.
- Su, H., Fang, Z., Tsang, P. E., Fang, J., & Zhao, D. (2016). Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and in-situ remediation of hexavalent chromium in soil. *Environmental Pollution*, 214, 94-100.
- Sunkara, B., Zhan, J., He, J., McPherson, G. L., Piringar, G., & John, V. T. (2010). Nanoscale zerovalent iron supported on uniform carbon microspheres for the in situ remediation of chlorinated hydrocarbons. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10), 2854-2862.
- Tan, X. F., Liu, Y. G., Gu, Y. L., Xu, Y., Zeng, G. M., Hu, X. J., ... & Li, J. (2016). Biochar-based nanocomposites for the decontamination of wastewater: a review. *Bioresource technology*, 212, 318-333.
- Yan, J., Han, L., Gao, W., Xue, S., & Chen, M. (2015). Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene. *Bioresource technology*, 175, 269-274.
- Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Huang, H., Lu, K., Guo, X. & Wang, H. (2016). Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 974-984.
- Zhang, W. X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of nanoparticle Research*, 5(3-4), 323-332.
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A. R., Chen, H., Zhang, M., & Cao, X. (2014). Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 152, 538-542.
- Zhu, S., Ho, S. H., Huang, X., Wang, D., Yang, F., Wang, L., & Ma, F. (2017). Magnetic nanoscale zerovalent iron assisted biochar: interfacial chemical behaviors and heavy metals remediation performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 9673-9682.