

Effect of nanobiochar on the kinetics and isotherm of cadmium adsorption in calcareous soil

Donya Mohammadi Vala¹, Neda Moradi^{2*}, Abdolamir Moezzi³

¹ M.Sc. Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

² Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

³ Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Extended Abstract

Introduction

Soil pollution with heavy metals such as cadmium has become a global environmental concern. Adsorption is widely used as a remediation method due to its advantages, including cost-effectiveness and high performance in removing metal ions. Biochar is an effective way to improve soil properties and act as a sorbent for various toxins. In particular, nanobiochar, with its unique properties such as high specific surface area, has the potential to be one of the most effective soil amendments. Nanobiochar has gained attention recently due to its unique properties and potential applications in various fields. Its high specific surface area and small particle size make it an effective adsorbent for polluted soils and water contaminants. Nanobiochar has demonstrated the ability to adsorb many pollutants, including heavy metals, organic compounds, and nutrients, making it a promising material for environmental remediation. Despite the potential applications of nanobiochar, more research is needed to fully understand its properties and potential uses. The field of nanobiochar is still emerging, and many questions remain unanswered. Furthermore, the importance of nanobiochar in remediating polluted calcareous soils is not well known. This study aimed to investigate the effect of nanobiochar made from reed on the cadmium adsorption isotherms and kinetics in polluted calcareous soil.

Materials and Methods

For this research, a composite soil sample was collected from a depth of zero to 30 cm from the farm of the Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz. The soil sample was air-dried and passed through a two-mm sieve, then some physical and chemical characteristics of the soil were measured. To prepare biochar, the raw common reed was collected, air-dried, and passed through a two-mm sieve, and the common reed was soaked in 0.5 M FeCl₂. The raw and Fe-soaked common reed biomass was then pyrolyzed at 500 °C for three hours with a heating rate of six °C min⁻¹ in an electrical furnace under anaerobic conditions. Nanobiochar was prepared using a ball milling method, and its properties were analyzed. To investigate the effect of the adsorbents on the Cd adsorption isotherm and kinetic in soil, an incubation experiment was conducted with three types of adsorbents, including common reed biochar, iron-modified common reed biochar, and common reed nano-biochar at three application rates of 0, 0.5, and 1 % in three replicates for 60 days at a temperature of 25°C. At the end of the incubation period, some soil properties were measured, and the isotherms of cadmium adsorption at different concentrations (zero, five, 10, 20, 30, 40, and 50 mg L⁻¹) were determined. The kinetics of cadmium adsorption at Cd concentration of 40 mg L⁻¹ under different periods (0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, and 48 h) were also studied. Then, the experimental data were fitted using nonlinear adsorption and kinetic models, and the model parameters were calculated.

Results and Discussion

The results showed that reducing the size of biochar to nano-scale increased the specific surface area and cation exchange capacity. The application of nanobiochar at one percent application rate increased the percentage of soil organic matter compared to other treatments. Soil treated with nanobiochar at 0.5 percent and one percent application rates increased soil organic matter by 33.02% and 83.02% compared to the control treatment, respectively. Nanobiochar gave rise to the highest Cd adsorption in the soil. The Langmuir model provided a better

fit to the experimental data than the Freundlich and Temkin models. The maximum adsorption capacity of cadmium (q_{max}) boosted upon adsorbents application, and the highest adsorption capacity was obtained in soil treated with nanobiochar at one percent application rate with maximum Cd adsorption capacity of 1048 mg kg^{-1} of soil. The pseudo-second-order kinetic model provided the best fit to the kinetic adsorption data due to its high coefficient of determination (R^2) and low standard error (SE). The adsorption capacity of cadmium (q_e) increased with the use of reed biochar, iron-modified reed biochar, and nanobiochar compared to the control treatment, with a higher increase observed at the one percent application rate compared to 0.5 percent. Additionally, the rate constant K^2 showed a higher surface adsorption rate of cadmium in soil treated with nanobiochar compared to the other treatments.

Conclusion

In general, the study findings confirmed the effectiveness of nanobiochar produced by ball milling in cadmium adsorption in polluted calcareous soils. The results showed that the nanobiochar amending cadmium-polluted soils demonstrated better improvement compared to biochar treatments. Nanobiochar at one percent application rate was the best treatment for improving soil properties and increasing Cd adsorption due to its exceptional properties (high surface area and improved adsorption capabilities). As a result, the application of nanobiochar as an adsorbent offers environmental and economic advantages. The application of nanobiochar as a strong and effective adsorbent for cadmium removal from the soil can be considered as an effective solution to protect the environment and human health.

Keywords: Surface adsorption, Kinetics, Heavy metal, Nanobiochar, Soil pollution

Article Type: Research Article

Acknowledgment

We would like to express our sincere gratitude to Shahid Chamran University of Ahvaz (grant number: SCU.AS1401.38670) for the financial and logistical support that significantly contributed to the research project.

Conflicts of interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.

Data availability statement

The datasets are available upon a reasonable request to the corresponding author.

Authors' contribution

Donya Mohammadi Vala: Conceptualization, experiments, writing the first version of the article. **Neda Moradi:** project supervision, data analysis and interpretation, and article editing and revision, controlling the results. **Abdolamir Moezzi:** Conceptualization, supervision, materials/analysis tool, editing and revision.

*Corresponding Author, E-mail: n.moradi@scu.ac.ir

Citation: Mohammadi Vala, D., Moradi, N., & Moezzi, A. (2024). Effect of nanobiochar on the kinetics and isotherm of cadmium adsorption in calcareous soil. *Water and Soil Management and Modelling*, 4(4), 111-130.
DOI:10.22098/mmws.2023.13348.1328

Received: 20 July 2023, Received in revised form: 15 August 2023, Accepted: 16 August 2023, Published online: 16 August 2023

Water and Soil Management and Modeling, Year 2024, Vol. 4, No. 4, pp. 111-130

Publisher: University of Mohaghegh Ardabili

© Author(s)





تأثیر نانو زغال زیستی بر سینتیک و همدمای جذب کادمیوم در خاک آهکی

دنیا محمدی والا^۱، ندا مرادی^{۲*}، عبدالامیر معزی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۲ استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۳ استاد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

آلودگی خاک با فلزات سنگین مانند کادمیوم به یک نگرانی محیط زیستی جهانی تبدیل شده است. نانو زغال زیستی می تواند از مؤثرترین اصلاح کننده های خاک باشند، اما اهمیت آن ها در اصلاح خاک های آلوده آهکی به خوبی شناخته نشده است. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر نانو زغال زیستی بر سینتیک و همدمای جذب کادمیوم در خاک آلوده آهکی بود. نانو زغال زیستی با روش آسیاب گلوله ای تهیه و سپس ویژگی های آن اندازه گیری شد. برای بررسی تأثیر نانو زغال زیستی در خاک، یک آزمایش انکوباسیون با سه نوع جاذب شامل زغال زیستی نی، زغال زیستی نی اصلاح شده با کلرید آهن و نانو زغال زیستی، در سه سطح کاربرد شامل صفر، ۰/۵ و یک درصد وزنی/وزنی در سه تکرار به مدت ۶۰ روز در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. پس از پایان دوره انکوباسیون، برخی ویژگی های خاک اندازه گیری شد و آزمایش همدمای جذب کادمیوم (غلظت های صفر تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر) و سینتیک جذب کادمیوم (زمان های ۰/۵ تا ۴۸ ساعت) انجام شد. سپس داده های آزمایش با مدل های سینتیک و همدمای جذب به صورت غیرخطی برازش داده شد و پارامترهای مدل ها محاسبه شد. نتایج نشان داد کاهش اندازه زغال زیستی به نانو سبب افزایش سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی شد. کاربرد نانو زغال زیستی در سطح یک درصد سبب افزایش درصد ماده آلی خاک شد. نانو زغال زیستی نی در سطح ۰/۵ و یک درصد در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب سبب افزایش ۳۳/۰۲ و ۸۳/۰۲ درصد از ماده آلی خاک شد. نانو زغال زیستی بیشترین تأثیر را بر جذب کادمیوم در خاک داشت. مدل لانگمویر نسبت به رابطه فروندلیچ و تمکین برازش بهتری بر داده های آزمایش داشت. حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم (q_{max}) با کاربرد جاذبها افزایش داشت و بیشترین ظرفیت جذب در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی با مقدار ۱۰۴۸ میلی گرم بر کیلوگرم مشاهده شد. مدل سینتیک شبه درجه دوم با توجه به ضریب تبیین بالا (R^2) و خطای استاندارد پایین (SE) برازش بهتری بر داده های سینتیک جذب داشت. ظرفیت جذب کادمیوم (qe) با کاربرد جاذبها در مقایسه با تیمار شاهد افزایش یافت و این افزایش در سطح نانو زغال زیستی یک درصد بیش تر از سطح ۰/۵ درصد بود. به طور کلی کاربرد نانو زغال زیستی تولید شده توسط آسیاب گلوله ای، در جذب کادمیوم توسط خاک آلوده آهکی مؤثرتر بود.

واژه های کلیدی: آلودگی خاک، جذب سطحی، سینتیک، فلز سنگین، نانو زغال زیستی

نوع مقاله: پژوهشی

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: n.moradi@scu.ac.ir

استاد: محمدی والا، دنیا، مرادی، نداء و معزی، عبدالامیر (۱۴۰۳). تأثیر نانو زغال زیستی بر سینتیک و همدمای جذب کادمیوم در خاک آهکی. مدل

سازی و مدیریت آب و خاک، ۴(۴)، ۱۱۱-۱۳۰.

DOI:10.22098/mmws.2023.13348.1328

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۲۹، تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۵/۲۴، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۵، تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۵/۲۵

مدل سازی و مدیریت آب و خاک، سال ۱۴۰۳، دوره ۴، شماره ۴، صفحه ۱۱۱ تا ۱۳۰

© نویسندگان

ناشر: دانشگاه محقق اردبیلی



۱- مقدمه

خاک یک محیط طبیعی برای رشد گیاهان در نظر گرفته می‌شود و هر نوع تغییر در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک بر رشد گیاه و سایر موجودات اثرگذار است. بنابراین، بررسی و شناسایی عوامل آلاینده امری اجتناب‌پذیر است. مواد آلاینده بعد از وارد شدن در خاک می‌توانند باعث آلودگی آب شوند و در نهایت موجب آلودگی زنجیره غذایی و تغییر حاصل‌خیزی خاک می‌شوند. آلاینده‌ها به روش‌های مختلفی تولید و وارد طبیعت می‌شوند. ضایعات صنعتی، مهم‌ترین گروه آلاینده‌ها هستند که شامل فلزات سنگین از جمله روی، سرب، کادمیوم، نیکل، مس و کروم بوده و در بعضی از مناطق در اطراف کارخانه‌ها تخلیه می‌شوند. فلزات سنگین به دلیل سمیت، تجمع زیستی و پایداری اهمیت زیادی در محیط زیست دارند (Mouni et al., 2016). این فلزات از راه‌های مختلفی مانند فرسایش فیزیکی یا تخریب شیمیایی وارد خاک و آب می‌شوند. در سال‌های اخیر فعالیت بشر در ورود مستقیم یا غیرمستقیم فلزات سنگین به خاک افزایش یافته است که در بعضی موارد خطرات جدی برای محیط زیست، بوم‌سازگان و سلامتی انسان در پی دارد (Weber and Karezewska, 2004).

کادمیوم یکی از فلزات سنگین است که از راه‌های گوناگون از جمله فاضلاب‌های شهری و پساب‌های کشاورزی و صنعتی وارد منابع آب و خاک شده و کیفیت و سلامت محصولات کشاورزی و دامی و کیفیت آب‌ها را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند (Chen et al., 2018). اگر فلزات سنگین مانند کادمیوم در زنجیره غذایی وارد شوند مشکلاتی مزمن برای سلامتی انسان مانند آسیب به سلول‌های کبد و کلیه، سقط جنین، بیماری‌های استخوانی، ورم ریه و فشار خون بالا می‌شوند (Chen et al., 2018). کادمیوم یک عنصر غیرضروری برای گیاهان است و تقریباً برای همه جانداران سمی است. به دلیل جذب کم‌تر و تحرک بیش‌تر کادمیوم، سمیت آن در مقایسه با سایر فلزات سنگین بسیار بیش‌تر است. کادمیوم به دلیل داشتن تحرک نسبتاً زیاد و سمیت بیولوژیکی شدید، حتی در غلظت‌های اندک نیز می‌تواند سرطان‌زا باشد (Manahan, 2002). کادمیوم در خاک به دلیل پدیده‌های هوازدگی مواد مادری خاک، پراکنش فلزات به اتمسفر ناشی از فعالیت‌های صنعتی و کاربرد کودهای شیمیایی (به‌ویژه کودهای فسفاته و آهکی) جمع می‌شود. براساس استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، حداکثر مقدار مجاز کادمیوم در خاک پنج میلی‌گرم بر کیلوگرم تعیین شده است (Environmental Protection Agency (EPA), 2003).

تاکنون مطالعات زیادی در زمینه خاک‌های آلوده به فلزات سنگین انجام شده است و هرساله هزینه بسیار زیادی جهت رفع خاک‌های آلوده اختصاص می‌یابد. بنابراین، اصلاح خاک آلوده به فلزات سنگین نظیر سرب و کادمیوم، به‌عنوان یک عامل مهم در کاهش خطرات این فلزات بر سلامت انسان و محیط زیست در نظر گرفته می‌شود. روش‌های مختلفی مانند خاک‌برداری و آب‌شویی خاک، جهت اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین انجام شده است. این روش‌ها به‌علت هزینه بالا و ایجاد اختلال در محیط زیست جهت پالایش خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مطلوب نمی‌باشند (Mench et al., 2010). یکی از روش‌های کم‌هزینه و مناسب برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، روش جذب سطحی است (Cui et al., 2016). در سال‌های اخیر استفاده از اصلاح‌کننده‌های مختلف از جمله زغال زیستی برای تثبیت و جذب فلزات سنگین مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است. زغال زیستی یک ماده غنی از کربن است که طی فرآیند گرماکافت در دماهای تقریباً بالا در شرایط بدون اکسیژن یا اکسیژن کم تولید می‌شود. سطح ویژه و تخلخل بالا با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از ویژگی‌های خاص زغال زیستی است (Shen et al., 2016). بنابراین، می‌توان از زغال زیستی به‌عنوان یک جاذب نسبتاً خوب برای کم کردن تحرک فلزات سنگین و بهبود حاصل‌خیزی خاک و به‌عنوان منبعی برای ذخیره کربن در مدت‌های طولانی استفاده کرد (Yin et al., 2016).

زغال زیستی می‌تواند به کمک روش‌های مختلفی فلزات سنگین را از محیط حذف کند. این روش‌ها شامل رسوب شیمیایی فلزات با مواد معدنی، تبادل یونی فلزات، کمپلکس سطحی بین فلزات و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل هستند (Ahmad et al., 2014; Zhang et al., 2015a; Cui et al., 2016). این گروه‌های عاملی سطحی و مکان‌های جذب زغال زیستی می‌توانند ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را افزایش داده و ظرفیت تبدالی فلزات در خاک را از طریق تشکیل کمپلکس با عناصر سنگین افزایش دهند (Mohan et al., 2014). به این ترتیب، زغال زیستی می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر برای حذف فلزات سنگین از محیط زیست، به‌خصوص خاک، استفاده شود. به‌منظور افزایش کارایی زغال زیستی در تثبیت فلزات سنگین در خاک، اصلاح سطح ویژه و ویژگی‌های سطحی زغال زیستی پیشنهاد شده است (Kah et al., 2017). اصلاح زغال زیستی جهت بهبود سطح ویژه و افزایش کارایی جذب به چند روش از جمله تیمار با نمک‌های فلزات (مانند ZnCl_2 ، MgCl_2 و FeCl_2) انجام می‌شود (Zhang et al., 2020). اصلاح با نمک‌های فلزات

حذف و تثبیت آلاینده‌ها و ارزان و قابل دسترس بودن بیوجاذب‌ها، در این پژوهش سعی بر این است که تأثیر نانو زغال زیستی نی بر هم‌دما و سینتیک جذب کادمیوم و کارایی مدل‌های جذب و سینتیک در توصیف رفتار جذب کادمیوم در خاک تیمار شده با بیوجاذب‌ها بررسی شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده

برای تهیه بیوجار گیاه نی، ابتدا زیست‌توده اولیه تهیه شد. پس از خشک شدن، زیست‌توده آسیاب و از الک دو میلی‌متری عبور داده شد. سپس زغال زیستی در شرایط بدون اکسیژن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ افزایش دمای شش درجه سلسیوس در دقیقه و به مدت سه ساعت گرم‌ماکت شد (Cantrell et al., 2012). به‌منظور تهیه زغال زیستی نی اصلاح شده، پیش از فرآیند گرم‌ماکت، زیست‌توده گیاه نی در محلول یک مولار کلرید آهن ($FeCl_2$) به مدت دو ساعت مخلوط و هم زده، سپس در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت خشک شد و در نهایت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس گرم‌ماکت شد (Usman et al., 2016).

۲-۲- تهیه نانو زغال زیستی (میانگین ذرات در حد نانو)

برای تهیه نانو زغال زیستی نی با سطح ویژه ۴۷ مترمربع بر گرم و متوسط اندازه ذرات ۶۰ نانومتر از دستگاه آسیاب گلوله‌ای استفاده شد (Naghdi et al., 2017a). به‌طور خلاصه، ۱۰ گرم از زغال زیستی نی تولید شده از مراحل قبل به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰- درجه سلسیوس قرار داده شد و سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه در ۵۷۵ دور در دقیقه با استفاده از ۴۵ گرم توپ‌های فولادی به قطر ۲/۴ میلی‌متر در دستگاه آسیاب گلوله‌ای قرار گرفت و آزمون تحلیل تعیین اندازه و توزیع ذرات در ابعاد نانو با دستگاه PSA انجام شد.

۲-۳- تعیین برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها

برای تعیین ساختار جاذب‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. همچنین، برخی ویژگی‌ها، نظیر pH و EC در سوسپانسیون ۱:۲۰ جاذب و آب مقطر، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، درصد خاکستر، مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن کل با تحلیل عنصری (CHNSO Analyzer ECS 4010)، تحلیل گروه‌های عاملی با دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) انجام شد (Singh et al., 2017). غلظت کادمیوم در عصاره حاصل از هضم خشک نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (Rajkovich et al., 2011).

می‌تواند با افزایش سطح ویژه و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح زغال زیستی، برهم‌کنش بین زغال زیستی و فلزات سنگین را از طریق مکانیسم‌های مختلفی مانند تبادل یونی، کمپلکس سطحی و رسوب، افزایش دهد (Chen et al., 2019). از سوی دیگر، زغال زیستی به‌ویژه در مقیاس نانو، با توجه به اندازه کوچک و سطح ویژه بالا، فعالیت و قدرت بالایی در جذب فلزات سنگین در محلول‌های آبی و خاک نشان می‌دهد (Zhang et al., 2013). با توجه به ملاحظات محیط زیستی، طراحی یک روش ارزان، کارآمد و سبز برای تولید نانوذرات کربنی ضروری است. روش آسیاب گلوله‌ای یکی از روش‌های معمول برای تولید نانو زغال زیستی است که طی آن، زغال زیستی به‌صورت مکانیکی شکسته شده و به اندازه نانومتر تبدیل می‌شود (Lyu et al., 2018; Chausali et al., 2021). این روش در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است و این پتانسیل را برای تولید سبز، کم هزینه و مقیاس بزرگ دارد. بنابراین، یکی از روش‌های سبز، ارزان و کارآمد برای تولید نانو زغال زیستی استفاده از زغال زیستی با منشأ گیاهی از طریق آسیاب گلوله‌ای است (Naghdi et al., 2017b; Kumar et al., 2019).

زغال زیستی با اندازه ذرات در محدوده یک تا ۱۰۰ نانومتر به عنوان نانو زغال زیستی شناخته می‌شود (Naghdi et al., 2017a). نانو زغال زیستی در مقایسه با زغال زیستی در اندازه ماکرو دارای مساحت سطح ویژه بسیار بیشتر، شعاع هیدرودینامیک کمتر و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن بیشتری است (Pratap et al., 2022). بنابراین، استفاده از نانو زغال زیستی برای تصفیه خاک و آب آلوده، محبوبیت بیشتری دارد. نانو زغال زیستی می‌تواند به‌عنوان یک ماده اصلاح‌کننده مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از آب آلوده باشد و برای تثبیت آلاینده‌ها در خاک‌های آلوده استفاده شود (Sun et al., 2022). نانو زغال زیستی پتانسیل بسیار بیشتری برای اصلاح آلودگی‌های محیطی نسبت به زغال زیستی دارد، که می‌توان آن را به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص و تحرک بالاتر آن در محیط به‌عنوان نانو ذرات نسبت داد (Jiang et al., 2023). در نتیجه، استفاده از نانو زغال زیستی به‌عنوان جاذب‌های جدید و پیشرفته، می‌تواند به بهبود کیفیت آب و محیط زیست کمک کرده و مشکلات ناشی از آلودگی فلزات سنگین را بهبود بخشد (Vishnu et al., 2022). پژوهش‌های فوق در مورد نانو زغال زیستی عمدتاً به‌صورت آزمایش‌های تحلیلی در مقیاس کوچک و در احیای محیط زیست تمرکز داشته است و مطالعه و کاربرد نانو زغال زیستی در خاک هنوز انجام نشده است (Chen et al., 2019). بنابراین، با توجه به افزایش عناصر سنگین مانند کادمیوم در خاک و با در نظر گرفتن توانایی بالای نانوذرات در

غلظت نهایی کادمیوم (میلی‌گرم در لیتر)، m جرم خاک (گرم) و v حجم محلول (لیتر) می‌باشند.

$$q_e = (C_i - C_e) \times \left(\frac{V}{m}\right) \quad (۱)$$

۲-۷- مدل‌های هم‌دمای جذب کادمیوم

در این مطالعه از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. در نهایت، برازش داده‌های حاصل از آزمایش بر مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به‌صورت غیرخطی به‌ترتیب با استفاده از روابط زیر انجام شد (Hamzenejad Taghlidabad et al., 2020).

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (۲)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۳)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (۴)$$

در روابط فوق، q_e مقدار ماده جذب شده بر جاذب در حالت تعادل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، q_{\max} حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، C_e غلظت تعادلی محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، K_L ثابت تعادل رابطه لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم)، K_F ثابت رابطه فروندلیچ و n پارامتر شدت جذب رابطه فروندلیچ است.

۲-۸- سینتیک جذب کادمیوم

برای بررسی اثر زمان بر جذب کادمیوم، مقدار یک گرم از خاک (شاهد و تیمار شده با جاذب‌ها در سطوح مختلف) به لوله‌های آزمایش اضافه شده و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول کادمیوم (۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) به لوله‌ها اضافه شد. پس از آن نمونه‌ها برای زمان‌های مختلف (۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت) در دمای 25 ± 2 درجه سانتیگراد سلسیوس تکان داده شدند. سپس سوسپانسیون‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند. در نهایت، مقدار کادمیوم با دستگاه جذب اتمی قرائت شد و جذب کادمیوم (q_e) با استفاده از رابطه (۱) که قبلاً توضیح داده شد، محاسبه شد (Gholami et al., 2020).

۲-۹- مدل‌های سینتیک جذب کادمیوم

نتایج به‌دست آمده از آزمایش سینتیک با روابط شبه درجه اول (رابطه ۵)، رابطه شبه درجه دوم (رابطه ۶) و رابطه ایلوویج (رابطه ۷) برازش داده شدند:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (۵)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \frac{t}{q_e} \quad (۶)$$

۲-۴- خاک مورد مطالعه

برای این پژوهش یک نمونه خاک مرکب از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متر از مزارع دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز نمونه‌برداری شد. پس از نمونه‌برداری، خاک به آزمایشگاه منتقل و هوا خشک شد. سپس از الک دو میلی‌متری عبور داده شد و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک به روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد.

۲-۵- آزمایش انکوباسیون

برای انجام آزمایش انکوباسیون جهت بررسی تأثیر بیوجاذب‌ها بر سینتیک و هم‌دمای جذب کادمیوم در خاک، به ۲۰۰ گرم از نمونه خاک هواخشک شد، مقدار صفر، ۰/۵ و یک درصد وزنی/وزنی از تیمارهای زغال زیستی نی، زغال زیستی نی اصلاح شده با کلرید آهن و نانو زغال زیستی نی در سه تکرار به خاک اضافه شد. پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلی اتیلنی قرار داده شدند و با افزودن آب مقطر به‌صورت اسپری، رطوبت نمونه به حدود ۷۰ درصد رطوبت ظرفیت مزرعه رسانده شد. سپس برای جلوگیری از هدررفت رطوبت در دوره انکوباسیون دهانه ظروف پلی اتیلنی با درپوش پلاستیکی بسته شدند و برای انجام تبادلات گازی روی درپوش‌ها پنج منفذ ریز یکنواخت ایجاد شد. تیمارها به مدت ۶۰ روز در شرایط کنترل شده با دمای 25 ± 2 درجه سانتیگراد سلسیوس قرار گرفته شد. در پایان دوره انکوباسیون برخی ویژگی‌های خاک و هم‌دما و سینتیک جذب کادمیوم اندازه‌گیری شد.

۲-۶- هم‌دمای جذب کادمیوم

برای تعیین هم‌دمای جذب کادمیوم، مقدار یک گرم از خاک (شاهد و تیمار شده با بیوجاذب‌ها در سطوح مختلف) در لوله‌های آزمایش ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد و سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول کادمیوم با غلظت‌های صفر، پنج، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به شکل نمک نترات کادمیوم (در نمونه شاهد مقدار نترات مورد استفاده در تیمارها محاسبه و اضافه شد) در محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار روی نمونه‌ها ریخته شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 25 ± 2 درجه سانتیگراد سلسیوس تکان داده شدند تا سوسپانسیون‌ها به تعادل برسد. سپس بعد از سانتریفوژ، مقدار کادمیوم در عصاره‌های حاصل با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شدند (Gholami et al., 2020). ظرفیت جذب کادمیوم (q_e) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد. در این رابطه، q مقدار یون جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)، C_i غلظت اولیه کادمیوم (میلی‌گرم در لیتر)، C_e

زغال زیستی بر ویژگی‌های شیمیایی خاک، آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام گرفت. تحلیل آماری داده‌ها با نرم‌افزار SPSS 26 و مقایسه میانگین از طریق آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد صورت گرفت. برازش داده‌های جذب با مدل‌های جذب و سینتیکی با استفاده از نرم‌افزار Excel-Solver صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، این خاک دارای درصد کربنات کلسیم بالایی است و خاک آهکی است. کلاس بافت خاک لوم شنی بود. مقدار pH در محدوده قلیایی و دارای شوری پایین است. همچنین، درصد ماده آلی خاک نیز پایین است. غلظت کادمیوم خاک مورد مطالعه براساس استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست (پنج میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر از حد مجاز بود و خاک غیرآلوده به کادمیوم است (EPA, 2003).

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

Table 1- Physical and chemical characteristics of the studied soil

| ویژگی | رس | سیلت | شن | ماده آلی | CCE | pH | EC | CEC | کادمیوم کل |
|---------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|--------------------|---------------------------|-----------------------|
| | | | | | | | | | |
| لوم رسی | 20.8±0.8 | 24.4±0.6 | 54.8±0.9 | 1.17±0.07 | 48.5±1.1 | 7.45±0.07 | 0.46±0.03 | 24.8±0.32 | 1.02±0.14 |
| شنی | | | | | | | | (دسی زمینس بر متر) | (میلی‌گرم بر کیلوگرم) |
| | | | (درصد) | | | - | (دسی زمینس بر متر) | (ساتی مول بار بر کیلوگرم) | (میلی‌گرم بر کیلوگرم) |

EC: قابلیت هدایت الکتریکی، CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی، CCE: کربنات کلسیم معادل

۳-۲- ویژگی‌های زغال زیستی و نانو زغال زیستی

ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی زغال زیستی نی، زغال زیستی نی اصلاح شده با آهن و نانو زغال زیستی نی در جدول ۲ آورده شده است. pH زغال زیستی اصلاح شده با کلرید آهن نسبت به pH اولیه زغال زیستی نی ۰/۱۶ واحد کاهش نشان داد. اما pH نمونه‌های نانو نسبت به نمونه‌های آسیاب نشده و در مقیاس ماکرو ۰/۰۵ واحد افزایش یافت که بیان‌گر این مطلب است که اندازه نانو تأثیر چندانی در افزایش pH نداشت. زغال زیستی اصلاح شده با کلرید آهن و زغال زیستی نانو هدایت الکتریکی (Zameni et al., 2024) و ظرفیت تبادل کاتیونی بیش‌تری نسبت به زغال زیستی نی نشان دادند. به طوری که ظرفیت تبادل کاتیونی در بیوچار نی اصلاح شده و نانو زغال زیستی نی در مقایسه با زغال زیستی نی به ترتیب ۴/۳ و ۳/۴ برابر افزایش یافت. یکی از دلایل افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی

زغال زیستی پیش از اصلاح با نمک فلزات می‌تواند افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند گروه‌های فنول، کربوکسیل و هیدروکسیل در ساختار زغال زیستی باشد. تحلیل طیف مادون قرمز نمونه‌ها نیز افزایش تعداد گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن را تأیید می‌کند (شکل ۲). مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی به نوع و محتوای گروه‌های عاملی مثل هیدروکسیل، کربوکسیل، فنول و کربوکسیل وابسته است. با این حال، کاهش اندازه ذرات در حد نانو به دلیل افزایش سطح ویژه جاذب می‌تواند تبادل کاتیونی را تسهیل کند (Liang et al., 2006). زغال زیستی نی اصلاح شده با کلرید آهن در مقایسه با زغال زیستی اصلاح نشده سطح ویژه بالاتری داشت. تشکیل ساختارهای اکسید و هیدروکسید فلزات در سطح و ساختمان زغال زیستی اصلاح شده با نمک فلزات می‌تواند منجر به افزایش سطح ویژه زغال زیستی و بهبود خواص جذبی و تبادلی این مواد

H/C بالاتری داشت (جدول ۲). بالا بودن نسبت H/C در نانو زغال زیستی نشان‌دهنده ساختار آروماتیکی پایین آن است که در نتیجه ممکن است مکان‌های جذب بیش‌تری برای آلاینده‌های معدنی داشته باشد. براساس نسبت‌های اتمی O/C و O+N/C (جدول ۲)، قطبیت سطح در زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی بالاتر از زغال زیستی نی بود. این نتیجه به این معناست که تعداد بیش‌تری از گروه‌های عامل قطبی (گروه‌های عامل حاوی اکسیژن) در سطح زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی وجود دارد. امروزه امکان تبدیل مکانیکی زغال زیستی به نانو زغال زیستی یا نانومواد زغال زیستی (نانوذرات و زغال زیستی-نانوکامپوزیت) وجود دارد. گزارش‌های موجود در این زمینه حاکی از ویژگی‌های سطحی قابل توجه و اثرات سودمند نانو زغال زیستی در تثبیت آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در طبیعت است. نانو زغال زیستی در مقایسه با زغال زیستی معمولی دارای سطح ویژه بسیار بالا و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن بیش‌تر است (Pratap et al., 2022). ویژگی‌های جذبی مواد حاصل از زغال زیستی عمدتاً به تخلخل، سطح ویژه و گروه‌های عاملی سطح بستگی دارند (Zheng et al., 2019). نانو زغال زیستی در مقایسه با زغال زیستی می‌تواند جذب‌های بهتری باشند و سبب بهبود ظرفیت تبادل کاتیونی خاک شوند که به دلیل افزایش سطح ویژه در نانو زغال زیستی است (Liang et al., 2006).

شود (Lawrinenko et al., 2017). همچنین، با تغییر اندازه ذرات از مقیاس ماکرو به مقیاس نانو افزایش قابل‌توجهی در سطح ویژه زغال زیستی ایجاد شد. سطح ویژه نانو زغال زیستی، به‌معنای مساحت سطح ذرات در واحد حجم است. سطح ویژه در نانو زغال زیستی نی در مقایسه با زغال زیستی نی و زغال زیستی نی اصلاح شده به‌ترتیب ۲/۴ و ۱/۴ برابر افزایش یافت. بنابراین، کاهش اندازه زغال زیستی در حد نانو سبب افزایش سطح ویژه شد. تغییرات اندازه منافذ و ساختمان زغال زیستی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها قابل مشاهده است (شکل ۱).

زغال زیستی به‌طور معمول حاوی عناصر کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن است و در کنار این عناصر برخی عناصر غذایی ضروری در غلظت‌های مختلف وجود دارد (Xiao et al., 2016; Xu et al., 2017). به‌طور کلی پس از اصلاح زغال زیستی با نمک آهن، محتوای کربن کاهش و اکسیژن افزایش یافت، در حالی‌که تغییرات هیدروژن و نیتروژن چندان مشهود نبود (جدول ۲). با تغییر اندازه ذرات از مقیاس ماکرو به مقیاس نانو کاهش قابل‌توجهی در محتوای کربن زغال زیستی مشاهده شد. نسبت اتمی عناصر برای تخمین آروماتیک بودن (H/C) و قطبیت زغال زیستی (O/C) و (O+N/C) استفاده می‌شود (Uchimiya et al., 2011). نتایج نشان داد که نانو زغال زیستی نسبت به زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی نی (C: کربن؛ H: هیدروژن؛ N: نیتروژن؛ O: اکسیژن)

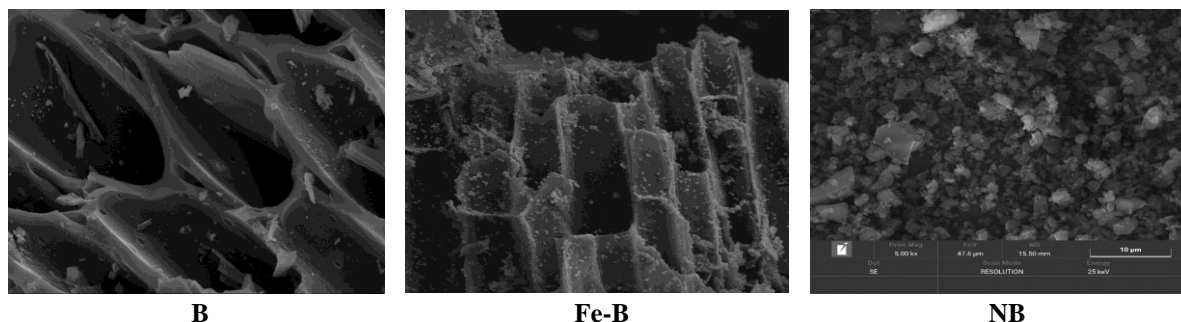
| ویژگی | واحد | زغال زیستی | زغال زیستی اصلاح شده با آهن | نانو زغال زیستی |
|---------------------|----------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------|
| pH | | 8.24±0.08 | 8.40±0.08 | 8.29±0.06 |
| EC | (دسی‌ژمنس بر متر) | 4.56±0.04 | 5.12±0.05 | 5.13±0.07 |
| ظرفیت تبادل کاتیونی | (سانتی‌مول بار بر کیلوگرم) | 23.45±0.3 | 101.43±0.7 | 80.65±0.4 |
| سطح ویژه | (مترمربع بر گرم) | 68.86±0.2 | 117.94±0.3 | 166.91±0.3 |
| C | (درصد) | 61.10±1.34 | 49.54±1.04 | 57.15±1.29 |
| H | (درصد) | 1.06±0.08 | 1.05±0.06 | 1.52±0.11 |
| N | (درصد) | 0.88±0.04 | 0.82±0.02 | 0.92±0.06 |
| O | (درصد) | 3.04±0.28 | 9.04±0.4 | 10.16±0.32 |
| O/C | | 0.037±0.009 | 0.137±0.01 | 0.133±0.01 |
| H/C | | 0.21±0.02 | 0.25±0.02 | 0.32±0.03 |
| (O+N)/C | | 0.047±0.007 | 0.151±0.01 | 0.147±0.008 |

(شکل ۱)، حفرات زغال زیستی نی به شکل لانه زنبوری بود که طبق نتایج Zhang et al. (2015b)، نشانه‌ای از ساختار کربناتی زیست‌توده لیگنوسولوزی است. همچنین، تصاویر SEM مربوط به نانو زغال زیستی نشان داد که شکل این ذرات به‌صورت ذرات کروی نامنظم است که اثربخشی فرآیند آسیاب گلوله‌ای را در تبدیل ذرات زغال زیستی به ذرات ریز و فوق ریز تأیید می‌کند

تصاویر SEM (اسکن الکترونی میکروسکوپی)، تصاویری از سطح زغال زیستی و نانو زغال زیستی با استفاده از اسکن الکترون‌های پراثرژی است. این تصاویر به‌عنوان یکی از روش‌های مهم برای بررسی ساختار سطحی و شکل ظاهری نانوذرات و نانو زغال زیستی به‌کار می‌روند. تصاویر SEM مربوط به زغال زیستی نی و زغال زیستی نی اصلاح شده نشان داد

زیستی به دلیل فرآیند آسیاب کاملاً تغییر کرده است. مطالعه Ramezanzadeh et al. (2021) در مورد نانو زغال زیستی که بیان می‌کند تصاویر SEM مربوط به نانو زغال زیستی حاصل از فرآیند آسیاب گلوله‌ای، به شکل ذرات کروی نامنظم است، تأییدکننده نتایج به دست آمده است.

(Kermannezhad et al., 2024). ذرات زغال زیستی در اندازه ماکرو بر خلاف ذرات نانو که گوشه‌های منحنی و گرد در آنها دیده شد، شکل کشیده با لبه‌های تیز داشتند. در مورد زغال زیستی اصلاح شده هم به وضوح تجمع ذرات آهن روی سطح زغال زیستی مشاهده شد. در حالت کلی، شکل منافذ در نانو زغال

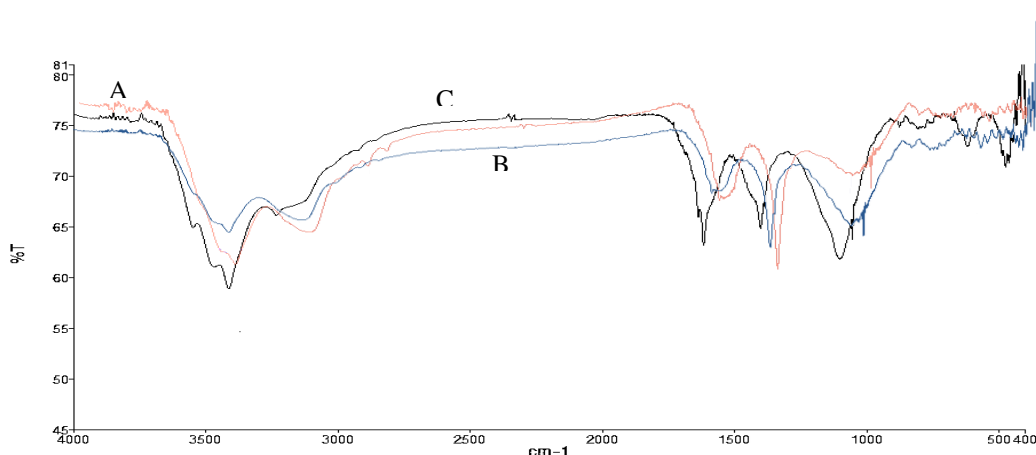


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی زغال زیستی و نانو زغال زیستی (B: زغال زیستی نی، Fe-B: زغال زیستی اصلاح شده، NB: نانو زغال زیستی نی)

Figure 1- SEM images of biochar and nanobiochar (B: reed biochar, Fe-B: modified biochar, NB: reed nanobiochar)

محدوده 1400 cm^{-1} در زغال زیستی احتمالاً به دلیل حضور پیوندهای $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{C}$ ، $\text{C}-\text{H}$ است. شدت این اوج نیز در نانو زغال زیستی بیش‌تر از سایر تیمارها بود. وجود اوج در ناحیه 1102 cm^{-1} در نانو زغال زیستی مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سلولز و همی‌سلولز شامل OH -الکلی و $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ آلیفاتیک و اسیدهای کربوکسیلیک است که با پهنای و شدت کم‌تر در تیمارهای زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده نیز مشاهده شد (Cantrell et al., 2012). اوج مربوط به محدوده 454 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} به پیوند هیدروکسید فلزات (مانند $\text{Fe}-\text{OH}$) مربوط است و نشان‌دهنده غیرمتحرک شدن آن‌ها در زغال زیستی اصلاح شده است (Krishnan and Haridas, 2008). به‌طور کلی نتایج نشان داد برخی اوج طیف مادون قرمز در نمونه نانو زغال زیستی به‌ویژه اوج‌های مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نسبت به نمونه‌های آسیاب نشده زغال زیستی با شدت بیش‌تری مشاهده شدند.

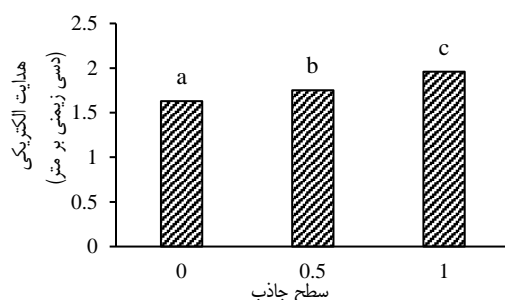
بررسی طیف مادون قرمز زغال زیستی در شکل ۲ نشان داد همه تیمارهای زغال زیستی در محدوده $3100-3800 \text{ cm}^{-1}$ اوج مشاهده شد که نشان‌دهنده ارتعاش کششی OH - قابل تبادل (Usman et al., 2016)، کشش پیوندهای $\text{N}-\text{H}$ و OH - به دلیل تشکیل آمونیاک (Zhang et al., 2013)، گروه‌های هیدروکسیل فنول، کشش پیوند آمین و کشش OH -اسید و متانول (Li et al., 2014) است. یک اوج پهن در محدوده 3400 cm^{-1} در طیف همه زغال زیستی مشاهده شد که در مورد تیمارهای نانو زغال زیستی شدت و پهنای بیش‌تری داشت. احتمالاً اوج مشاهده شده به دلیل حضور گروه‌های فنولی در ساختار آن‌ها (Farrokhian Firouzi et al., 2024) و یا ایجاد کمپلکس آهن و یون هیدروکسیل در ساختار آن‌ها است (Usman et al., 2016). اوج مربوط به گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}=\text{C}$ کربونیل در محدوده طول موج $1630-1600 \text{ cm}^{-1}$ در طیف مربوط به تمامی زغال زیستی مشاهده شد. پیک‌ها در



شکل ۲- طیف مادون قرمز زغال زیستی (A)، زغال زیستی اصلاح شده با آهن (B) و نانو زغال زیستی (C)
Figure 2- FTIR spectra of biochar (A), modified biochar with iron (B) and, nanobiochar (C)

دیگر نیز تأییدکننده این نتایج است (Ramezanzadeh et al., 2021; Rashid et al., 2023).

استفاده از زغال زیستی در خاک، می‌تواند به افزایش مقدار قابلیت هدایت الکتریکی خاک منجر شود. این افزایش ممکن است به دلیل آزاد شدن کاتیون‌های قلیایی موجود در زغال زیستی در محلول خاک باشد. در این راستا، Cimó et al. (2014) بیان کردند که در اثر کاربرد زغال زیستی در خاک، آزاد شدن کاتیون‌های قلیایی که پیوند ضعیفی با ساختار زغال زیستی دارند، می‌تواند مقدار EC خاک را افزایش دهد. هم‌چنین، نتایج مطالعه Usman et al. (2016) نشان داد که استفاده از زغال زیستی به‌عنوان بقایای کنوکارپوس می‌تواند در یک خاک آهکی، مقدار EC را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد.



شکل ۳- تأثیر سطح جاذب‌ها بر هدایت الکتریکی (EC) خاک حروف مشترک در هر ستون بر اساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن اختلاف معناداری ($P < 0.05$) ندارند.

Figure 3- Effect of adsorbents rate on the soil EC Based on Duncan's multiple range test, common letters in each column have no significant difference ($P < 0.05$)

بررسی مقایسه میانگین اثر نوع و مقدار زغال زیستی مورد استفاده در این پژوهش نشان داد که کاربرد زغال زیستی سبب

۳-۳- تأثیر نوع و مقدار جاذب بر ویژگی‌های شیمیایی خاک نتایج تحلیل واریانس داده‌ها طبق جدول ۳ نشان داد اثر اصلی سطح جاذب بر EC و کربن آلی خاک معنادار بود ($p < 0.01$)، اما اثر آن بر pH خاک تأثیر معنادار نبود. هم‌چنین، اثر متقابل تیمارها بر مقدار کربن آلی خاک نیز معنادار بود. اما اثر متقابل تیمارها بر pH و EC خاک معنادار نبود (جدول ۳).

جدول ۳- نتایج تحلیل واریانس تأثیر نوع و سطح بیوجاذب‌ها بر pH EC و مواد آلی خاک

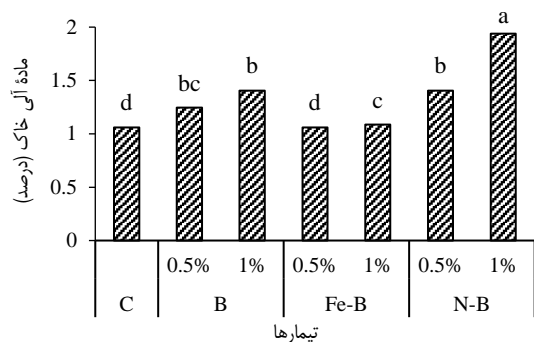
Table 3- ANOVA analysis of the effect of the type and rate of biosorbents on pH, EC, and soil organic matter

| میانگین مربعات | | | درجه آزادی | منابع تغییر |
|----------------|---------------------|---------------------|------------|---------------------|
| OM | EC | pH | | |
| 0.263** | 0.001 ^{ns} | 0.004 ^{ns} | 2 | نوع جاذب |
| 0.542** | 0.072** | 0.013 ^{ns} | 2 | سطح جاذب |
| 0.096** | 0.002 ^{ns} | 0.013 ^{ns} | 4 | نوع × مقدار جاذب |
| 0.006 | 0.003 | 0.011 | 18 | خطا |
| 5.89 | 6.98 | 1.36 | | ضریب تغییرات (درصد) |

ns غیرمعنادار و ** در سطح احتمال یک درصد معنادار است

نتایج مقایسه میانگین تأثیر سطح جاذب‌های مورد استفاده بر قابلیت هدایت الکتریکی (EC) خاک طبق شکل ۳ نشان داد، با افزایش سطح جاذب‌ها، مقدار قابلیت هدایت الکتریکی خاک افزایش یافت. به‌طوری‌که بیش‌ترین مقدار قابلیت هدایت الکتریکی خاک در سطح یک درصد جاذب‌ها و کم‌ترین مقدار در تیمار شاهد (بدون جاذب) مشاهده شد. قابلیت هدایت الکتریکی در سطح یک درصد در مقایسه با تیمار شاهد، ۲۴/۲۰ درصد افزایش یافت. کاربرد زغال زیستی در خاک به‌دلیل داشتن قابلیت هدایت الکتریکی بالا سبب افزایش شوری خاک می‌شود که نتایج مطالعات پژوهش‌گران

زغال زیستی می‌تواند با افزایش سطح خاک و بهبود تخلخل خاک، از جمله ماده آلی، به‌طور مستقیم باعث افزایش جذب کربن خاک شود. همچنین، نانو زغال زیستی می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیزور در فرآیند تجزیه ماده آلی خاک عمل کند و برای افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌های خاکی که در تجزیه ماده آلی نقش دارند، مفید باشد. بنابراین، استفاده از نانو زغال زیستی می‌تواند به‌عنوان یک روش سبز و اثربخش برای بهبود و افزایش ماده آلی خاک استفاده شود.



شکل ۴- تأثیر نوع و سطح زغال زیستی بر ماده آلی خاک (C: شاهد، B: زغال زیستی، Fe-B: زغال زیستی نی اصلاح شده با آهن، N-B: نانو زغال زیستی نی حروف مشترک در هر ستون بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معناداری ($P < 0.05$) ندارند.)

Figure 4- The effect of type and rate of biochars on soil organic matter (C; Control, B; Biochar, Fe-B; Biochar modified with iron, N-B; Nanobiochar According to Duncan's multiple range test, common letters in each column do not indicate significant differences ($P < 0.05$))

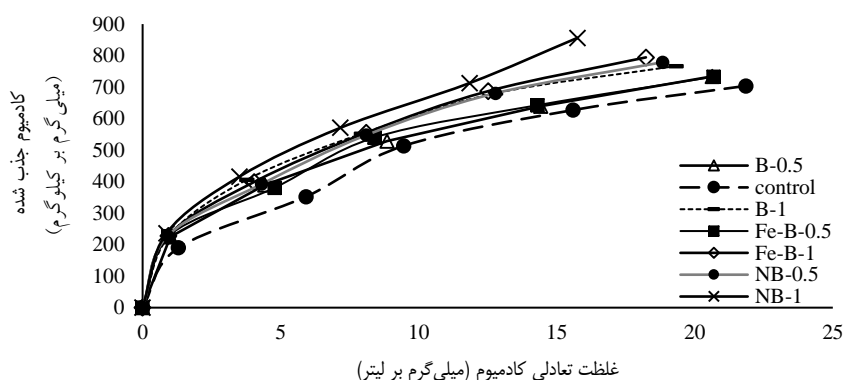
۳-۴- تأثیر نانو زغال زیستی بر همدمای جذب کادمیوم در خاک رابطه غلظت تعادلی کادمیوم در محلول (Ce) و مقدار کادمیوم جذب شده در خاک تیمار شده با زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی در سطوح ۰/۵ و ۱ درصد در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل می‌توان بیان کرد که رابطه بین غلظت تعادلی و جذب کادمیوم از همدمای نوع L بود. مشخصه این نوع همدمای این است که شیب منحنی با افزایش غلظت کاهش می‌یابد که بیان‌کننده این مطلب است که تمایل تیمارها به جذب کادمیوم در غلظت‌های کم بیش‌تر است (Elaiwu et al. 2014). مقدار جذب کادمیوم در خاک با افزایش غلظت کادمیوم در همه تیمارها افزایش یافت (شکل ۵). همچنین، افزایش سطح زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی از ۰/۵ به یک درصد سبب افزایش جذب کادمیوم در خاک شد. کم‌ترین و بیش‌ترین مقدار جذب کادمیوم خاک در تیمارهای مورد مطالعه به

افزایش درصد ماده آلی خاک شد (شکل ۴). همچنین، با افزایش مقدار کاربرد زغال زیستی مختلف، مادای آلی افزایش یافت. تیمار نانو زغال زیستی نی در سطح یک درصد در مقایسه با تیمارهای دیگر، بیش‌ترین تأثیر را در افزایش ماده آلی خاک داشت. نانو زغال زیستی نی در سطح ۰/۵ و یک درصد در مقایسه با تیمار شاهد به‌ترتیب سبب افزایش ۳۳/۰۲ و ۸۳/۰۲ درصد از ماده آلی خاک شد. با توجه به این که زغال زیستی حاوی کربن بالا است (جدول ۱)، بنابراین افزایش کربن آلی و ماده آلی خاک می‌تواند ناشی از کربن زغال زیستی باشد. بخشی از کربن موجود در زغال زیستی می‌تواند سبب افزایش ماده آلی و بهبود ویژگی‌های خاک شود و بخش دیگر آن منجر به تشکیل گروه‌های عاملی با بار منفی می‌شود (Lawrinenko et al., 2017). افزایش ماده آلی در اثر کاربرد زغال زیستی و نانو زغال زیستی توسط پژوهش‌گران دیگر نیز گزارش شده است (Liang et al., 2010; Rashid et al., 2023). در پژوهشی، Moradi and Karimi (2020) نیز بیان کردند که درصد کربن آلی در تیمارهای زغال زیستی ذرت و زغال زیستی ذرت اصلاح شده با آهن به‌دلیل افزوده شدن کربن زغال زیستی به خاک، بیش‌تر از تیمار شاهد بود، به طوری که مقدار کربن آلی در تیمار زغال زیستی ذرت و زغال زیستی ذرت اصلاح شده به‌ترتیب سه و ۲/۶ برابر بیش‌تر از تیمار شاهد بود. زغال زیستی خود نوعی ماده آلی است و به‌عنوان اصلاح‌کننده آلی در خاک استفاده می‌شود، بنابراین افزایش ماده آلی خاک در اثر کاربرد زغال زیستی در خاک دور از ذهن نیست. با توجه به این که زغال زیستی خود از انواع مواد آلی است، افزایش ماده آلی در خاک دور از ذهن نیست. استفاده از زغال زیستی در خاک‌های فقیر از مواد آلی، علاوه بر تأمین ماده آلی خاک، موجب بهبود خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک نیز می‌شود. در پژوهش‌هایی، Carter et al. (2013) و Beesley and Marmiroli (2011) بهبود شرایط خاک از نظر مواد آلی در اثر کاربرد زغال زیستی اشاره کرده‌اند. استفاده از زغال زیستی می‌تواند به‌عنوان راه‌حلی در غنی‌سازی خاک‌های فقیر و مستعد کردن آن‌ها برای کشاورزی استفاده شود. افزایش محتوای کربن آلی پیامدهایی مربوط به تغییر جهانی اقلیم، حذف CO₂ اتمسفر و ترسیب بلندمدت کربن خاک دارد. در مقایسه با زیست‌توده پیرولیز نشده، زغال زیستی پایداری کربن در برابر تجزیه میکروبی را افزایش می‌دهد (Baldock and Smemik, 2002).

به‌طور کلی مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از نانو زغال زیستی می‌تواند برای افزایش ماده آلی خاک مفید باشد. این اثر از طریق تغییراتی که در ساختار و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو زغال زیستی ایجاد می‌شود به‌دست می‌آید. به‌عنوان مثال، نانو

عنوان یک جاذب قوی برای آلاینده‌ها، پیچیده و متنوع است و شامل تبادل یونی، کمپلکس، رسوب و برهمکنش الکترواستاتیکی و جذب فیزیکی است (Zhang et al., 2022b). در پژوهش دیگری، Fan et al. (2020) نتیجه گرفتند که مکانیسم اصلی جذب فلزات سنگین توسط نانو زغال زیستی، واکنش و برهمکنش بین سطوح دارای بار منفی با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن و فلزات دارای بار منفی است. همچنین، Lyu et al. (2018) مشاهده کردند که آسیاب گلوله‌ای سبب افزایش مساحت سطح داخلی و خارجی روی سطح نانو زغال زیستی شده که سبب افزایش جذب نیکل می‌شود.

ترتیب مربوط به تیمار ۰/۵ درصد زغال زیستی و تیمار یک درصد نانو زغال زیستی بود. به‌طور کلی بیش‌ترین مقدار جذب کادمیوم در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی مشاهده شد و کم‌ترین مقدار جذب کادمیوم هم در تیمار شاهد بود و مکانیسم جذب نیز از نوع فیزیکی بود. جذب فیزیکی کادمیوم در نانو زغال زیستی به‌دلیل داشتن سطح ویژه بالاتر نسبت به زغال زیستی به راحتی رخ می‌دهد و سبب بهبود واکنش جذب می‌شود (Cui et al., 2015). پژوهش Ramezanzadeh et al. (2021) روی تأثیر نانو زغال زیستی بر جذب کادمیوم در خاک شنی انجام شده بود، نشان داد که کاربرد دو درصد نانو زغال زیستی سبب افزایش جذب کادمیوم به میزان ۴۱۲ درصد می‌شود. مکانیسم جذب نانو زغال زیستی به



شکل ۵- هم‌دماهای جذب کادمیوم در خاک آهکی تیمار شده با سطوح مختلف زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی (C؛ شاهد، B؛ زغال زیستی نی، Fe-B؛ زغال زیستی نی اصلاح شده با آهن، N-B؛ نانو زغال زیستی نی)

Figure 5- Adsorption isotherms of Cd in calcareous soil treated with different rates of biochar, modified biochar, and nanobiochar (C; control, B; reed biochar, Fe-B; modified reed biochar with iron, N-B; reed nanobiochar)

زغال زیستی بیش‌تر از تیمار شاهد بود. همچنین، حداکثر جذب کادمیوم با افزایش درصد جاذب‌های آلی نیز افزایش یافت. حداکثر جذب کادمیوم به‌ترتیب به‌صورت $NB-1 > F-B-1 > NB-0.5 > B-1 > Fe-B-0.5 > B-0.5 > C$ بود. حداکثر جذب کادمیوم در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی در مقایسه با تیمار شاهد، ۲۶/۷۸ درصد افزایش یافت. ثابت مدل لانگمویر هم که وابسته به قدرت پیوند (جذب) است با کاربرد جاذب‌های آلی افزایش یافت. بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار این ثابت به‌ترتیب در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی و تیمار شاهد به‌دست آمد. قابلیت جذب بالای زغال زیستی را می‌توان با مکانیسم‌های مختلفی توضیح داد که رسوب یکی از واکنش‌های اصلی روی سطح زغال زیستی است که می‌تواند بین آنیون‌های محلول (مانند CO_3^{2-} و OH^-) و یون‌های Cd^{2+} به‌دلیل pH بالا رخ دهد (Cui et al., 2015; Rizhiya et al., 2015). جذب فلزات سنگین توسط مکانیسم‌های تبادل یونی در زغال زیستی نادر گزارش شده است (Wang et al., 2015; Diatta et al., 2019).

۳-۵- پارامترهای هم‌دماهای جذب کادمیوم

مدل‌های هم‌دماهای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به‌صورت غیرخطی با داده‌های جذب کادمیوم برازش داده شدند. در جدول ۴ ضریب تبیین، خطای استاندارد و پارامترهای مدل‌ها مشاهده می‌شود. نتایج مربوط به ضریب تبیین مدل‌ها (R^2) نشان داد که هر سه رابطه برازش خوبی بر داده‌های جذب کادمیوم توسط جاذب‌های مورد مطالعه داشتند. اما مدل ایزوترم لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ و تمکین دارای بالاترین R^2 و کم‌ترین خطای استاندارد (SE) بود. در مطالعه Ramezanzadeh et al. (2021) که روی تأثیر نانو زغال زیستی بر جذب کادمیوم در خاک آهکی انجام دادند، بیان کردند که مدل لانگمویر در مقایسه با مدل‌های فروندلیچ، تمکین و دابین-رادوشکویچ، برازش بهتری بر داده‌های جذب کادمیوم داشت.

حداکثر جذب (q_{max}) کادمیوم به‌دست آمده از مدل لانگمویر در خاک تیمار شده با زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو

زیستی باشد که سطح جذب بالایی دارند. ضرایب مربوط به مدل تمکین نیز با کاربرد زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی افزایش یافت و تأثیر آن‌ها در مقادیر بالاتر بیشتر بود. یعنی در سطح یک درصد مقدار افزایش بیش‌تر از ۰/۵ درصد بود. همچنین، بیش‌ترین مقدار این ضرایب در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی نی به‌دست آمد (جدول ۴).

کاربرد تیمارهای مختلف زغال زیستی و نانو زغال زیستی نیز سبب افزایش ضرایب K_F (ظرفیت جذب) و n (شدت جذب) مدل فروندلیچ شدند و بیش‌ترین مقدار K_F و n مربوط به تیمار یک درصد نانو زغال زیستی بود. به‌طور کلی تیمارهای نانو زغال زیستی در هر دو سطح ۰/۵ و یک درصد نسبت به تیمارها زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده، کارایی بالایی در جذب کادمیوم نشان دادند که این امر می‌تواند به‌خاطر بالا بودن سطح ویژه نانو زغال

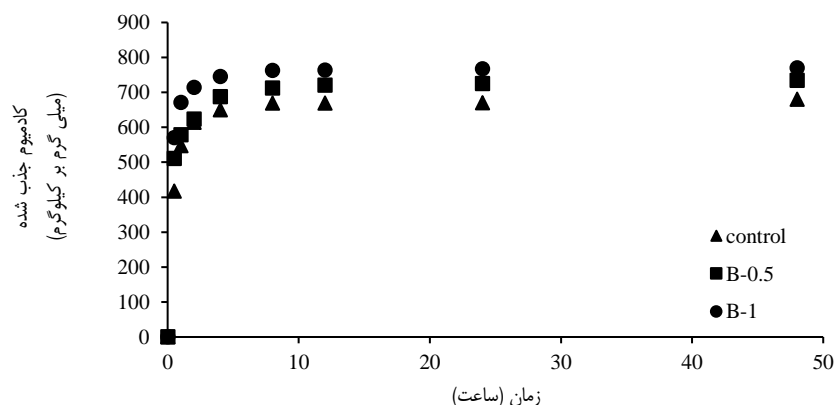
جدول ۴- پارامترهای مدل‌های ایزوترم برای جذب کادمیوم توسط زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی در خاک

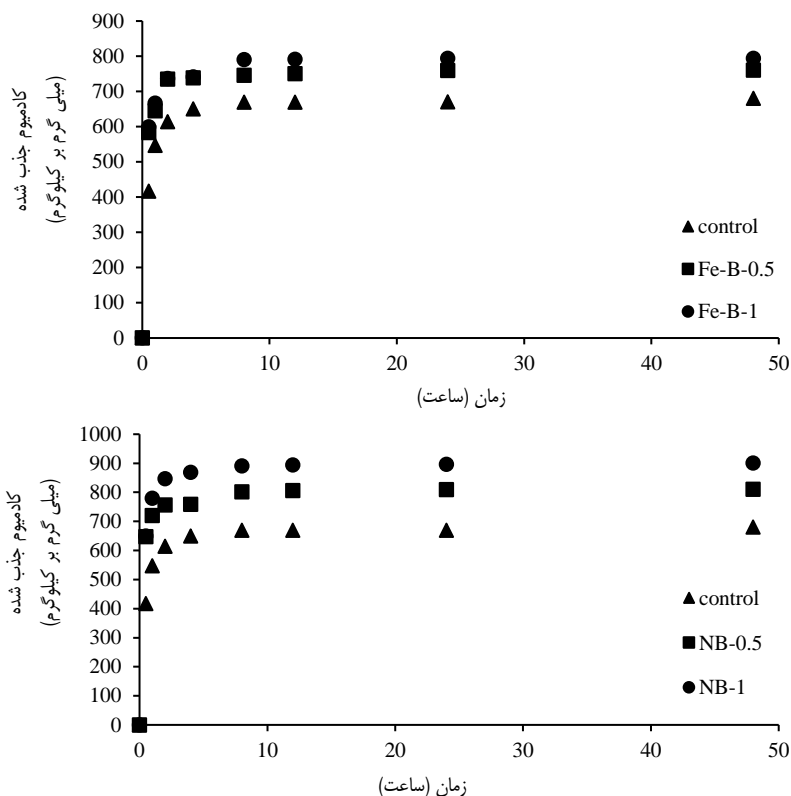
| مدل ایزوترمی | ضرایب ثابت مدل | شاهد | زغال زیستی نی | | زغال زیستی نی اصلاح شده | | نانو زغال زیستی نی | |
|--------------|---------------------------------|--------|---------------|--------|-------------------------|--------|--------------------|--|
| | | | (B) | (NB) | (Fe-B) | (NB) | | |
| لانگمویر | q_{max} (میلی‌گرم بر کیلوگرم) | 857.61 | 923.51 | 997.21 | 1084.28 | 904.46 | 978.14 | |
| | K_L (لیتر بر میلی‌گرم) | 0.14 | 0.24 | 0.29 | 0.38 | 0.24 | 0.31 | |
| | R^2 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | |
| | SE | 2.9 | 4.1 | 3.8 | 2.0 | 1.3 | 2.4 | |
| فروندلیچ | K_F | 173.69 | 210.03 | 221.19 | 249.85 | 218.49 | 221.87 | |
| | $1/n$ | 0.37 | 0.4 | 0.45 | 0.47 | 0.41 | 0.43 | |
| | R^2 | 0.96 | 0.98 | 0.97 | 0.98 | 0.97 | 0.98 | |
| | SE | 3.3 | 6.5 | 7.2 | 2.8 | 3.4 | 3.4 | |
| تمکین | B | 157.02 | 179.65 | 186.62 | 205.10 | 163.15 | 189.54 | |
| | K_T (لیتر بر میلی‌گرم) | 2.89 | 3.19 | 4.89 | 5.43 | 3.42 | 3.78 | |
| | R^2 | 0.91 | 0.98 | 0.95 | 0.95 | 0.96 | 0.91 | |
| | SE | 2.1 | 4.5 | 5.1 | 7.6 | 11.1 | 11.1 | |

(Feng et al., 2004). در این بخش نیز با کاربرد زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی، مقدار جذب کادمیوم بیش‌تر شد و تأثیر سطح یک درصد در افزایش جذب کادمیوم بیش‌تر از سطح ۰/۵ درصد بود. در حالت کلی، نانو زغال زیستی در سطح یک درصد بیش‌ترین تأثیر را در افزایش جذب کادمیوم نشان داد. نتایج مطالعه Gholami et al. (2020) نشان داد کاربرد زغال زیستی تفاله هویج و زغال زیستی تفاله هویج اصلاح شده با تیمار هویج با افزایش سطح آن‌ها از چهار به هشت درصد، سبب افزایش جذب کادمیوم در خاک شد که هم‌راستا با پژوهش حاضر بود.

۶-۳- تأثیر نانو زغال زیستی بر سیتیک جذب کادمیوم در خاک

یکی از عوامل مؤثر بر جذب، زمان تماس است. مقدار کادمیوم جذب شده در خاک توسط جاذب‌های مختلف، در زمان‌های تماس مختلف در شکل ۶ ارائه شده است. باتوجه به شکل ۶ می‌توان بیان کرد که با افزایش زمان تماس کادمیوم با جاذب‌های مورد مطالعه، مقدار کادمیوم جذب شده افزایش یافت. زمان تعادل برای جذب کادمیوم در خاک توسط تیمارهای مختلف، ۱۲ ساعت به‌دست آمد که نشان‌دهنده این مطلب است که جذب کادمیوم با افزایش زمان تماس بیش‌تر از ۱۲ ساعت، افزایش نمی‌یابد. این حالت به‌دلیل پرشدن مکان‌های موجود در سطح خاک و جاذب‌های آلی است





شکل ۶- تاثیر زمان تماس بر مقدار جذب کادمیوم در خاک آهکی تیمار شده با سطوح مختلف زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی

Figure 6- Effect of contact time on the Cd adsorption in calcareous soil treated with different rates of biochar, modified biochar, and nanobiochar

با تیمار شاهد افزایش یافت و این افزایش در سطح کاربرد یک درصد تیمارها بیش‌تر از سطح ۰/۵ درصد آن‌ها بود. مقدار ضریب سرعت (K_2) مربوط به مدل شبه درجه دوم نشان داد که سرعت جذب سطح کادمیوم در تیمارهای زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی سریع‌تر از تیمار شاهد بود (جدول ۵). بیش‌ترین مقدار ضریب سرعت در تیمار کاربرد یک درصد نانو زغال زیستی به‌دست آمد که در مقایسه با تیمار شاهد ۵/۷ برابر بیش‌تر بود. هم‌چنین مقدار q_e مربوط به رابطه شبه درجه اول نیز نشان داد که با کاربرد تیمارهای مختلف زغال زیستی افزایش یافت. مقدار q_e بین ۸۹۸/۷۳ تا ۹۷۲/۹۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بیش‌ترین مقدار جذب کادمیوم در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی و کم‌ترین مقدار در تیمار شاهد بود. هم‌چنین نتایج نشان داد با افزایش درصد کاربرد تیمار، مقدار q_e نیز افزایش یافت (جدول ۵). ثابت سرعت K_1 مدل شبه درجه اول نیز در تیمارهای مورد مطالعه در مقایسه با شاهد افزایش یافت و بیش‌ترین مقدار در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی نی مشاهده شد. در مورد جذب کادمیوم، بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار α ، به‌ترتیب در خاک تیمار شده با نانو زغال زیستی یک درصد و شاهد بود. β هم بیش‌ترین مقدار آن در

در این مطالعه برای بررسی سینتیک جذب کادمیوم در خاک تیمار شده با زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی از مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و ایلوویج استفاده شد. پارامترهای سینتیک جذب کادمیوم در خاک توسط جاذب‌های آلی مورد مطالعه در جدول ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مقایسه مدل‌های سینتیک مورد بررسی، رابطه شبه درجه دوم ضریب همبستگی بالا ($R^2=0.91-0.97$) و SE پایین‌تر نسبت به مدل‌های سینتیک شبه درجه اول ($0.95-0.97$) و ایلوویج ($R^2=0.87-0.97$) برآزش بهتری را بر داده‌های آزمایشی نشان داد و به مقادیر ظرفیت جذب کادمیوم مشاهده شده طی آزمایش نزدیک‌تر بوده است (جدول ۵). از آن جهت که بزرگ بودن مقدار R^2 و نزدیک بودن آن به یک نشان‌گر مناسب بودن آن مدل برای توصیف سینتیک جذب است، می‌توان گفت که مدل سینتیک شبه درجه دوم، توصیف بهتری را برای فرآیند جذب کادمیوم در خاک ارائه می‌دهد.

نتایج ظرفیت جذب کادمیوم (q_e) برآورد شده از مدل سینتیک شبه درجه دوم نشان داد (جدول ۵)، با کاربرد زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی، جذب کادمیوم در مقایسه

استفاده از نانو زغال زیستی به عنوان جاذب، از نظر محیط زیستی و اقتصادی نیز مزیت‌هایی دارد. به‌طور کلی، استفاده از نانو زغال زیستی به عنوان یک جاذب قوی و مؤثر برای جذب کادمیوم از خاک، می‌تواند به عنوان یک راه کار مؤثر در حفظ محیط زیست و سلامت انسان‌ها مطرح شود.

تیمار یک درصد نانو زغال زیستی و کم‌ترین مقدار آن در شاهد مشاهده شد. به‌طور کلی نتایج بیان‌گر این مطلب است که کارایی جذب کادمیوم توسط نانو زغال زیستی در مقایسه با زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده بالا است. با توجه به پژوهش‌های انجام شده، نانو زغال زیستی می‌تواند با کارایی بالا کادمیوم را از خاک جذب کند (Ramezanzadeh et al., 2021). علاوه بر این،

جدول ۵- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب کادمیوم توسط خاک تیمار شده با زغال زیستی، زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی

Table 5- Kinetic Parameters of Cd adsorption by soil treated with biochar, modified biochar, and nanobiochar

| نانو زغال زیستی نی | | زغال زیستی نی اصلاح شده | | زغال زیستی نی | | شاهد | ضرایب ثابت مدل | مدل سینتیکی |
|--------------------|--------|-------------------------|--------|---------------|--------|--------|---------------------------------|--------------|
| 1 | 0.5 | 1 | 0.5 | 1 | 0.5 | | | |
| 972.94 | 943.05 | 940.65 | 915.65 | 920.82 | 908.09 | 898.73 | q_{max} (میلی گرم بر کیلوگرم) | شبه درجه اول |
| 0.098 | 0.082 | 0.094 | 0.091 | 0.091 | 0.08 | 0.01 | K_L (لیتر بر میلی گرم) | |
| 0.92 | 0.91 | 0.95 | 0.77 | 0.91 | 0.81 | 0.72 | R^2 | |
| 4.56 | 1.91 | 1.67 | 1.67 | 2.82 | 2.46 | 2.71 | SE | |
| 982.95 | 953.04 | 950.64 | 925.65 | 930.83 | 918.08 | 901.73 | K_F | شبه درجه دوم |
| 0.057 | 0.037 | 0.041 | 0.021 | 0.024 | 0.022 | 0.01 | 1/n | |
| 0.94 | 0.91 | 0.95 | 0.97 | 0.95 | 0.96 | 0.97 | R^2 | |
| 4.22 | 1.77 | 1.54 | 1.54 | 2.61 | 2.28 | 2.51 | SE | |
| 616814 | 365299 | 358742 | 316981 | 273031 | 243017 | 206173 | B | ایلوویج |
| 36.65 | 28.81 | 28.06 | 26.14 | 26.69 | 25.34 | 23.39 | K_T (لیتر بر میلی گرم) | |
| 0.91 | 0.97 | 0.95 | 0.94 | 0.90 | 0.87 | 0.91 | R^2 | |
| 12.06 | 9.23 | 10.32 | 9.12 | 9.13 | 7.23 | 8.21 | SE | |

جذب کادمیوم و سرب، کیفیت خاک و باروری گیاه در خاک آهکی آلوده شد.

۴- نتیجه گیری

این مطالعه به بررسی کارایی زغال زیستی نی، زغال زیستی نی اصلاح شده با آهن و نانو زغال زیستی نی بر ویژگی‌های خاک و هم‌دما و سینتیک جذب کادمیوم در خاک آهکی آلوده پرداخته بود. ریز شدن اندازه ذرات زغال زیستی در حد نانو و اصلاح آن سبب بهبود قابل توجه تخلخل، گروه‌های عاملی و افزایش سطح ویژه زغال زیستی شد. تولید نانو زغال زیستی با روش آسیاب گلوله‌ای سبب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه و گروه‌های عاملی اکسیژنی شد. درصد ماده آلی خاک نیز در تیمارهای زغال زیستی اصلاح شده و نانو زغال زیستی بیش‌تر از تیمارهای دیگر بود. ماده آلی خاک با افزایش سطح کاربرد جاذب‌ها از ۰/۵ به یک درصد، افزایش یافت. جذب کادمیوم در تیمار نانو زغال زیستی بیش‌ترین افزایش را نشان داد. مدل همدمای جذب لانگمویر به دلیل ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد پایین، نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین برازش بهتری با داده‌های آزمایشی نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم در تیمار یک درصد نانو زغال زیستی که از مدل لانگمویر محاسبه شده ۱۰۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. سینتیک جذب کادمیوم در تیمارهای مورد

نانو زغال زیستی می‌تواند به عنوان یک اصلاح‌کننده مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از آب‌های آلوده و تثبیت آلاینده‌ها در خاک‌های آلوده استفاده شود (Zhang et al., 2022a). مطالعات قبلی نیز نشان داده‌اند که نانو زغال زیستی می‌تواند به شدت کادمیوم، سرب و مس را در سامانه‌های آبی جذب کند و راندمان حذف فلز سنگین با افزایش غلظت نانو زغال زیستی به تدریج افزایش می‌یابد. این افزایش در راندمان حذف فلز سنگین ممکن است به دلیل مکان‌های قابل تبادل جاذب و مساحت سطح ویژه بیش‌تر نانو زغال زیستی باشد (Yue et al., 2019; Vishnu et al., 2022). نتایج مطالعه Ramezanzadeh et al. (2021) نیز نشان داد که استفاده از نانو زغال زیستی می‌تواند جذب کادمیوم از خاک شنی را افزایش دهد. این نتایج هم‌راستا با نتایج به‌دست آمده در این تحقیق بود. به‌طور کلی جذب کادمیوم به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو زغال زیستی مانند مساحت سطح بالا و داشتن گروه‌های عاملی که با فلزات سنگین واکنش دهند، اتفاق می‌افتد. همچنین Moradi et al. (2022) نشان دادند که کاربرد نانو زغال زیستی نی و نانو زغال زیستی اصلاح شده با آهن سبب کاهش غلظت کادمیوم قابل دسترس و همچنین تثبیت کادمیوم در خاک آلوده طبیعی شدند. نتایج Zhang et al. (2022a) نیز نشان داد که نانو زغال زیستی اصلاح شده با فسفر سبب افزایش

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول: مفهوم‌سازی، نگارش نسخه اولیه مقاله؛ نویسنده دوم: راهنمایی، انجام تحلیل‌های آماری، ویرایش و بازبینی مقاله، کنترل نتایج؛ نویسنده سوم: مفهوم‌سازی، مشاوره، بازبینی متن مقاله.

منابع

- ضامنی، لیلا، صادق زاده، فردین، جلیلی، بهی و بهمنیار، محمد علی. (۱۴۰۳). جذب نیترات از محلول آبی توسط زغال‌زیستی و زغال‌زیستی پوشش‌دار آهن. *مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک*، ۱۴(۱)، ۷۰-۸۴. doi:10.22098/mmws.2023.12082.1203
- فرخیان فیروزی، احمد، بی‌ریا، میلاد، معزی، عبدالامیر و راهنما، افراسیاب. (۱۴۰۳). اثر بیوجار کنوکارپوس بر برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خاک آهکی تحت کشت ذرت. *مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک*، ۱۴(۳)، ۱۹-۳۸. doi:10.22098/mmws.2023.12233.1217
- کرمان‌نژاد، جلیل، ترابی‌پوده، حسن، قنبری عدیوی، الهام و شاهی نژاد، بابک. (۱۴۰۳). حذف کلراید از زه‌آب کشاورزی با استفاده از نانو زغال‌زیستی مغناطیسی باگاس نیشکر. *مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک*، ۱۴(۲)، ۱۸۹-۲۱۰. doi:10.22098/mmws.2023.12425.1240
- مرادی، نداء و کریمی، اکبر (۱۳۹۸). پیامد زغال‌زیستی اصلاح شده ذرت بر برخی ویژگی‌های زیستی یک خاک آهکی آلوده به کادمیوم. *مدیریت خاک و تولید پایدار*، ۹(۴)، ۱۲۷-۱۴۴. doi:10.22069/EJSMS/2020.16591.1888
- مرادی، نداء، معزی، عبدالامیر، خواجوی شجاعی، شیلا، و حاجی، پردیس (۱۴۰۱). تثبیت کادمیوم در خاک آلوده با استفاده از نانو زغال‌زیستی اصلاح شده با آهن. *تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۳(۴)، ۷۹۵-۸۰۸. doi:10.22059/IJSWR.2022.337907.669193

مطالعه با مدل سینتیکی شبه درجه دوم که دارای ضریب تبیین بالایی بود، برازش بهتری نشان داد. ظرفیت جذب (q_e) و ضریب سرعت (K₂) برای کادمیوم در تیمار نانو زغال‌زیستی نسبت به تیمارهای زغال‌زیستی و زغال‌زیستی اصلاح شده بالاتر بود. به طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که اصلاح خاک‌های آلوده به کادمیوم با نانو زغال‌زیستی عملکرد بهتری نسبت به تیمارهای زغال‌زیستی دارد. نانو زغال‌زیستی در سطح یک درصد به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد بهترین تیمار در این مطالعه برای بهبود ویژگی‌های خاک و افزایش جذب کادمیوم بود. در نتیجه استفاده از نانو زغال‌زیستی به عنوان جاذب، از نظر محیط زیستی و اقتصادی نیز مزیت‌هایی دارد. به طور کلی، استفاده از نانو زغال‌زیستی به عنوان یک جاذب قوی و مؤثر برای جذب کادمیوم از خاک، می‌تواند به عنوان یک راه‌کار مؤثر در حفظ محیط زیست و سلامت انسان‌ها مطرح شود.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی، فناوری و ارتباط با جامعه دانشگاه شهید چمران اهواز جهت حمایت‌های مالی از این پژوهش (پژوهانه به شماره SCU.AS1401.38670) تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی در خصوص نگارش و انتشار مطالب و نتایج این پژوهش ندارند.

دسترسی به داده‌ها

همه اطلاعات و نتایج در متن مقاله ارائه شده است.

References

- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., & Ok, Y.S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
- Baldock, J.A., & Smemik, R.J. (2002). Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinusresinosa (Red pine) wood. *Organic Geochemistry*, 33(9), 1093-1109. doi:10.1016/S01466380(02)00062-1
- Beesley, L., & Marmiroli, M. (2011). The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*, 159, 474-480. doi:10.1016/j.envpol.2010.10.016
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., & Ro, K.S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.084
- Carter, S., Shackley, S., Sohi, S., Suy, T.B., & Haefele, S. (2013). The impact of biochar application on soil properties and plant growth of pot grown lettuce (*Lactuca sativa*) and cabbage (*Brassica chinensis*). *Agronomy Journal*, 3(2), 404-418. doi:10.3390/agronomy3020404

- Chausali, N., Saxena, J., & Prasad, R. (2021). Nanobiochar and biochar based nanocomposites: Advances and applications. *Journal of Agriculture and Food Research*, 5, 100191. doi:10.1016/j.jafr.2021.100191
- Chen, H., Xie, A., & You, S. (2018). A review: Advances on absorption of heavy metals in the waste water by biochar. In: IOP Conference Series, Materials Science and Engineering. IOP Publishing. doi:10.1088/1757-899X/301/1/012160
- Chen, X., Zhou, B., Wang, Q., Tao, W., & Lin, H. (2019). Nano-biochar reduced soil erosion and nitrate loss in sloping fields on the Loess Plateau of China. *Catena*, 187, 104346. doi:10.1016/j.catena.2019.104346
- Cimo, G., Kucerik, J., Berns, A.E., Schaumann, G.E., Alonzo, G., & Conte, P. (2014). Effect of heating time and temperature on the chemical characteristics of biochar from poultry manure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(8), 1912-1918. doi:10.1021/jf405549z
- Cui, X., Fang, S., Yao, Y., Li, T., Ni, Q., Yang, X., & He, Z. (2016). Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar. *Science of the Total Environment*, 562, 517-525. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.248
- Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., & Yang, X. (2015). Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of the Total Environment*, 539, 566-575. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.022
- Diatta, J., Andrzejewska, A., & Rafałowicz, T. (2019). Reactivity, exchangeability, and solubility of Cu, Zn, and Cd in various soil materials: concepts and evaluation. *Eurasian Soil Science*, 52, 853-864. doi:10.1134/S1064229319070032
- Elaigwu, S.E., Rocher, V., Kyriakou, G., & Greenway, G.M. (2014). Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 5, 3467-3473. doi:10.1016/j.jiec.2013.12.036
- EPA. (2003). Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- Fan, Z., Zhang, Q., Li, M., Sang, W., Qiu, Y., Wei, X., & Hao, H. (2020). Removal behavior and mechanisms of Cd (II) by a novel MnS loaded functional biochar: Influence of oxygenation. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120672. doi:10.1016/j.jclepro.2020.120672
- Farrokhian Firouzi, A., Biria, M., Moezzi, A., & Rahnama, A. (2024). Effect of Conocarpus biochar on some physical and mechanical properties of calcareous soil under corn cultivation. *Water and Soil Management and Modelling*, 4(3), 19-38. doi:10.22098/mmws.2023.12233.1217 [In Persian]
- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S., & Shoya, M. (2004). Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 1-8. doi:10.1016/j.jcis.2004.05.030
- Gholami, L., Rahimi, G., & Khademi Jolgeh Nezhad, A. (2020). Effect of thiourea-modified biochar on adsorption and fractionation of cadmium and lead in contaminated acidic soil. *International Journal of Phytoremediation*, 22(5), 468-481. doi:10.1080/15226514.2019.1678108
- Hamzenejad Taghlidabad, R., Sepehr, E., Khodaverdiloo, H., Samadi, A., & Rasouli-Sadaghiani, M.H. (2020). Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arabian Journal of Geosciences*, 13, 448. doi:10.1007/s12517-020-05477-6
- Jiang, M., He, L., Niazi, N.K., Wang, H., Gustave, W., Vithanage, M., Geng, K., Shang, H., Zhang, X., & Wang, Z. (2023). Nanobiochar for the remediation of contaminated soil and water: challenges and opportunities. *Biochar*, 5(2), 1-21. doi:10.1007/s42773-022-00201-x
- Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., & Hofmann, T. (2017). Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Research*, 124, 673-692. doi:10.1016/j.watres.2017.07.070
- Kermannezhad, J., Torabipoozeh, H., Ghanbariadi, E., & Shahinejad, B. (2024). Chlorine removal from agricultural wastewater using sugarcane bagasse magnetic nano biochar. *Water and Soil Management and Modelling*, 4(2), 189-210. doi:10.22098/mmws.2023.12425.1240. [In Persian]
- Krishnan, A.K., & Haridas, A. (2008). Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 527-535. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.015
- Kumar, N., Fosso-Kankeu, E., & Ray, S.S. (2019). Achieving controllable MoS₂ nanostructures with increased interlayer spacing for efficient removal of pb (ii) from aquatic systems. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(21), 19141-19155. doi:10.1021/acsami.9b03853

- Lawrinenko, M., Jing, D., Banik, C. & Laird, D.A. (2017). Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. *Carbon*, 118, 422-430. doi:10.1016/j.carbon.2017.03.056
- Liang, B., Lehmann, J., Sohi, S.P., Thies, J.E., O'Neill, B., Trujillo, L., Gaunt, J., Solomon, D., Grossman, J., Neves, E.G., & Luizão, F.J. (2010). Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. *Organic Geochemistry*, 41(2), 206-13. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.09.007
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizao, F.J., Petersen, J., & Neves, E.G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1719-1730. doi:10.2136/sssaj2005.0383
- Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A.R., Ding, C., Huang, H., & Tang, J. (2018). Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. *Environmental Pollution*, 233, 54-63. doi:10.1016/j.envpol.2017.10.037
- Manahan, S.E. (2002). *Toxicological chemistry and biochemistry*. 3rd Edition: CRC Press, Limited Liability Company (LLC).
- Mench, M., Lepp, N., Bert, V., Schwitzguébel, J.P., Gawronski, S.W., Schöder, P., & Vangronsveld, J. (2010). Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments*, 10, 1039-1070. doi:10.1007/s11368-010-0190-x
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., & Pittman Jr, C.U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120
- Moradi, N., & Karimi, A. (2020). Effect of corn stover-modified biochar on some biological properties of a Cd-contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 9(4), 127-144. doi:10.22069/ejsms.2020.16591.1888. [In Persian]
- Moradi, N., Moezzi, A., Khajavi-Shojaei, S., & Khaji, P. (2022). Cadmium immobilization in contaminated soil by nano-biochar and Fe-modified nano-biochar. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53(4), 795-808. doi:10.22059/ijswr.2022.337907.669193. [In Persian]
- Mouni, L., Belkhiri, L., Bouzaza, A., & Bollinger, J. (2016). Chemical associations and sorption capacity of Pb and Zn: column experiments on a polluted soil from the Amizour mining district (Algreia). *Environmental Earth Sciences*, 75, 96-103. doi:10.1007/s12665-015-4854-0
- Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S.K., Kermanshahipour, A., Verma, M., & Surampalli, R.Y. (2017a). Immobilized laccase on oxygen functionalized nanobiochars through mineral acids treatment for removal of carbamazepine. *Science of the Total Environment*, 584-585, 393-401. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.021
- Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S.K., Rouissi, T., Verma, M., Surampalli, R.Y., & Valero, J.R. (2017b). A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1394-1405. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.084
- Pratap, T., Chaubey, A.K., Patel, M., Mlsna, T.E., Pittman Jr, C.U., & Mohan, D. (2022). Nanobiochar for aqueous contaminant removal. Pp. 667-704, In: Mohan D, Pittman CU and Mlsna TE (eds), *Sustainable Biochar for Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, Amsterdam. doi:10.1016/B978-0-12-8222256.00021-X.
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R., & Lehmann, J. (2011). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48(3), 271-284. doi:10.1007/s00374-011-0624-7
- Ramezanzadeh, H., Reyhanitabar, A., Oustan, S., Mohammadi, M.H., & van der Zee, S.E.A.T.M. (2021). Enhanced sorption of cadmium by using biochar nanoparticles from ball milling in a sandy soil. *Eurasian Soil Science*, 54, 201-211. doi:10.1134/s1064229321020125
- Rashid, M.I., Shah, G.A., Sadiq, M., Amin, N.u., Ali, A.M., Ondrasek, G., & Shahzad, K. (2023). Nanobiochar and copper oxide nanoparticles mixture synergistically increases soil nutrient availability and improves wheat production. *Plants*, 12, 1312. doi:10.3390/plants12061312
- Rizhiya, E.Y., Buchkina, N.P., Mukhina, I.M., Belinets, A.S., & Balashov, E.V. (2015). Effect of biochar on the properties of loamy sand spodosol soil samples with different fertility levels: a laboratory experiment. *Eurasian Soil Science*, 48, 192-200. doi:10.1134/S1064229314120084

- Shen, X., Huang, D., Zhu, H., Wang, Sh., Xu, Ch., He, Y., Luo, Z., & Zhu, Q. (2016). Phytoavailability of Cd and Pb in crop straw biochar-amended soil is related to the heavy metal content of both biochar and soil. *Journal of Environmental Management*, 168, 245-251. doi:10.1016/j.jenvman.2015.12.019
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., & Lehmann, J. (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. Csiro Publishing, 320 pages.
- Sun, Y., Lyu, H., Cheng, Z., Wang, Y., & Tang, J. (2022). Insight into the mechanisms of ball-milled biochar addition on soil tetracycline degradation enhancement: Physicochemical properties and microbial community structure. *Chemosphere*, 291, 132691. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.132691
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., & Lima, I.M. (2011). Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*, 82(10), 1431-1437. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.050.
- Usman, A.R., Ahmad, M., El-Mahrouky, M., Al-Omran, A., Ok, Y.S., Sallam, A.S., & Al-Wabel, M.I. (2016). Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO₃ removals from aqueous solutions. *Environmental Geochemistry and Health*, 38(2), 511-521. doi:10.1007/s10653-015-9736-6.
- Vishnu, D., Dhandapani, B., Vaishnavi, G., & Preethi, V. (2022). Synthesis of tri-metallic surface engineered nanobiochar from cynodon dactylon residues in a single step-batch and column studies for the removal of copper and lead ions. *Chemosphere*, 286, 131572. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131572.
- Wang, Z., Liu, G., Zheng, H., Li, F., Ngo, H.H., Guo, W., Liu, C., Chen, L., & Xing, B. (2015). Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. *Bioresource Technology*, 177, 308-317. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.077.
- Weber, J., & Karczewska, A. (2004). Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment. *Chemical Engineering Journal*, 247, 283-290. doi:10.1016/j.geoderma.2004.01.001.
- Xiao, Q., Zhu, L.X., Zhang, H.P., Li, X.Y., Shen, Y.F., & Li, S.Q. (2016). Soil amendment with biochar increases maize yields in a semi-arid region by improving soil quality and root growth. *Crop & Pasture Science*, 67, 495-507. doi:10.1071/CP15351.
- Xu, X., Zhao, Y., Sima, J., Zhao, L., Masek, O., & Cao, X. (2017). Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review. *Bioresource Technology*, 241, 887-899. doi:10.1016/j.biortech.2017.06.023.
- Yin, D., Wang, X., Chen, C., Peng, B., Tan, Ch., & Li, H. (2016). Varying effect of biochar on cd, pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. *Chemosphere*, 152, 196-206. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.044.
- Yue, L., Lian, F., Han, Y., Bao, Q., Wang, Z., & Xing, B. (2019). The effect of biochar nanoparticles on rice plant growth and the uptake of heavy metals: Implications for agronomic benefits and potential risk. *Science of the Total Environment*, 656, 9-18. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.364.
- Zameni, L., Sadeghzadeh, F., Jalili, B., & Bahmanyar, M. A. (2024). Adsorption of nitrate from aqueous solution by biochar and Fe-coated biochar. *Water and Soil Management and Modelling*, 4(1), 70-84. doi:10.22098/mmws.2023.12082.1203 [In Persian]
- Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., & Inyang, M. (2013). Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology*, 130, 457-462. doi:10.1016/j.biortech.2012.11.132.
- Zhang, C., Clark, G.J., Patti, A.F., Bolan, N., Cheng, M., Sale, P.W., & Tang, C. (2015a). Contrasting effects of organic amendments on phytoextraction of heavy metals in a contaminated sediment. *Plant and Soil*, 397(1-2), 331-345. doi:10.1007/s11104-015-2615-1
- Zhang, J., Liu, J., & Liu, R. (2015b). Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology*, 176, 288-291. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.011.
- Zhang, H., Shao, J., Zhang, S., Zhang, X., & Chen, H. (2020). Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 121349. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121349.
- Zhang, P., Xue, B., Jiao, L., Meng, X., Zhang, L., Li, B., & Sun, H. (2022a). Preparation of ball-milled phosphorus-loaded biochar and its highly effective remediation for Cd- and Pb-contaminated alkaline soil. *Science of the Total Environment*, 813, 152648. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152648.
- Zhang, X., Wells, M., Niazi, N., Bolan, N., Shaheeng, S., Hou, D., Gao, B., Wang, H., Rinklebe, J., & Wang, Z. (2022b). Nanobiochar-rhizosphere interactions:

- Implications for the remediation of heavy-metal contaminated soils. *Environmental Pollution*, 299, 118810. doi:10.1016/j.envpol.2022.118810.
- Zheng, B.X., Ding, K., Yang, X.R., Wadaan, M.A.M., Hozzein, W.N., Peñuelas, J., & Zhu, Y.G. (2019). Straw biochar increases the abundance of inorganic phosphate solubilizing bacterial community for better rape (*Brassica napus*) growth and phosphate uptake. *Science of the Total Environment*, 647, 1113–1120. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.454