

## سینتیک واجذب مس در یک خاک لوم شنی آلوده شده به مس با کاربرد بیوچار اصلاح شده

زهرا دیانت مهارلویی<sup>۱\*</sup>، مجید فکری<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۰۲)

### چکیده

آلودگی و انباشتگی فلزات سنگین در خاک یکی از مهمترین چالش‌های زیست محیطی می‌باشد که زندگی گیاهان، حیوانات و انسان‌ها را تهدید می‌نماید. یکی از روش‌های مؤثر در جهت کاهش اثرات زیان‌آور فلزات سنگین در خاک‌های آلوده افزودن بیوچار به عنوان یک ماده اصلاح‌کننده به خاک می‌باشد. در این پژوهش کارایی بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج (دمای گرماکافت ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) همچنین بیوچار اصلاح شده آن‌ها با NaOH و HNO<sub>3</sub> جهت به حداقل رساندن آلودگی خاک به مس مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار اجرا شد. به همین منظور دو تیمار بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج (اصلاح نشده و اصلاح شده با NaOH و HNO<sub>3</sub>) در سطوح شاهد (بدون بیوچار) و چهار درصد وزنی استفاده گردید. به خاک هر گلدان مس در سه سطح (صفر، ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) از منبع نمک سولفات مس (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) اضافه شد. در این راستا مدل‌های سینتیک واجذب مس مورد ارزیابی قرار داده شدند. در دوره‌های زمانی مختلف از ۳۰ دقیقه تا ۴۸ ساعت به وسیله EDTA عصاره‌گیری انجام شد و غلظت مس موجود در نمونه‌ها تعیین گردید. نتایج نشان داد کاربرد بیوچارهای اصلاح شده در تمام زمان‌ها باعث کاهش معنی‌دار واجذب مس نسبت به تیمار شاهد گردید. بین بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج و همچنین ترکیبات اصلاح‌کننده بیوچارها اختلاف معنی‌داری از نظر آماری در سطح ۵ درصد وجود داشت. بیوچار پوست برنج اصلاح شده نسبت به بیوچار پوست نرم بادام اصلاح شده موثرتر می‌باشد. بیوچار پوست برنج اصلاح شده با NaOH در مقایسه با بیوچار پوست نرم بادام اصلاح شده در غلظت ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در زمان ۴۸۰ دقیقه، به ترتیب به مقدار ۲۱ و ۳۷ درصد کاهش نشان داد. معادله تابع توانی به دلیل ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد پایین به عنوان بهترین معادله سینتیک واجذب مس معرفی شد.

**واژه‌های کلیدی:** پوست برنج، اسید نیتریک، هیدروکسید سدیم، پوست نرم بادام، معادله تابع توانی

دیانت مهارلویی ز.، فکری م. ۱۴۰۱. سینتیک واجذب مس در یک خاک لوم شنی آلوده شده به مس با کاربرد بیوچار اصلاح شده. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۱۰، شماره ۱. صفحه: ۲۹-۴۵.

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید باهنر کرمان

\* پست الکترونیک: [zahradianat@agr.uk.ac.ir](mailto:zahradianat@agr.uk.ac.ir)

## مقدمه

با گسترش شهرنشینی و توسعه صنعت، تأمین امنیت غذایی جمعیت در حال رشد جهان با توجه به محدود بودن منابع زمین به نحوی که کمترین تأثیر را بر محیط زیست بگذارد، یک مسئله بسیار مهم می‌باشد (Buragohain *et al.*, 2010). فلزات سنگین از جمله مهمترین منابع آلاینده محیط زیست به شمار می‌آیند، آلودگی خاک به وسیله فلزات سنگین با آلودگی آب یا هوا متفاوت می‌باشد. چرا که فلزات سنگین زمان ماندگاری و بقای بیشتری در خاک دارند (Ullah *et al.*, 2017). فلزات سنگین تجزیه نمی‌شوند و به تدریج در بدن گیاهان و جانوران تجمع می‌یابند، بنابراین وارد رژیم غذایی بشر شده و باعث رسوب و انباشته شدن در بافت‌های چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل انسان‌ها می‌گردند (Sacmaci *et al.*, 2012).

مس از عناصر کم مصرف ضروری می‌باشد که جزو فلزات سنگین نیز طبقه‌بندی می‌شود و نقش‌های ساختاری و عملکردی فراوانی در فرآیندهای متابولیکی گیاهان دارد، اما هم کمبود و هم مقدار اضافی آن در خاک به عنوان عامل محدود کننده رشد برای گیاهان محسوب می‌شود (Grejtovsky *et al.*, 2006). آلودگی خاک‌ها به ترکیبات مس، در نتیجه کاربرد کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و سموم کشاورزی، فاضلاب‌های کشاورزی و شهری و همچنین انتشار گازهای سمی از طریق فعالیت‌های صنعتی و کارخانجات می‌باشد (Kabata-Pendias & Pendias; 2000).

تحقیقات زیادی در رابطه با کاهش آلودگی‌های خاک انجام شده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از مواد آلی و بیوچار جهت تثبیت فلزات سنگین اشاره کرد. امروزه استفاده از بیوچار به عنوان اصلاح‌کننده آلی خاک‌ها رو به افزایش است. بیوچار زغال تهیه شده از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی می‌باشد (Lehmann *et al.*, 2011). بیوچار یک ماده غنی از کربن می‌باشد که طی فرآیند گرماکافت در دماهای نسبتاً بالا در شرایطی با محدودیت اکسیژن تولید می‌شود. از ویژگی‌های منحصر به فرد بیوچار، سطح ویژه و تخلخل بالا و همچنین دارا بودن گروه‌های عاملی فراوان و متنوع می‌باشد (Shen *et al.*, 2016). امروزه بیوچارهای اصلاح شده نیز از طریق تغییر شیمی سطح و شرایط گرماکافت به منظور افزایش قدرت جذب، جهت کاربردهای زیست محیطی تهیه می‌شوند

(Wang *et al.*, 2015). به طور کلی پنج روش برای اصلاح شیمیایی بیوچار وجود دارد. که شامل اصلاح بیوچار با اسید و باز، اصلاح با مواد اکسنده، اصلاح با نمک‌های فلزی یا اکسیدهای فلزی و اصلاح با مواد کربنی می‌باشد (Wang & Wang, 2019). اصلاح بیوچار با استفاده از مواد شیمیایی مختلف، می‌تواند سطح بیوچار را تغییر دهد و در نتیجه منجر به افزایش جذب فلزات سنگین را در خاک گردد (Usman *et al.*, 2016; Inyang *et al.*, 2012; Sefidgar *et al.*, 2020; Karimi *et al.*, 2020). پس از اصلاح بیوچار، گروه‌های کربوکسیلی دارای بار منفی، پیوندهای بیشتری با فلزات با بار مثبت تشکیل می‌دهند (Wang *et al.*, 2015). بسیاری از مواد شیمیایی برای اصلاح بیوچار جهت اهداف مختلف استفاده می‌شوند، مواد اصلاح‌کننده اسیدی و قلیایی شامل  $H_2SO_4$ ،  $HCl$ ،  $HNO_3$ ،  $NaOH$  و  $KOH$  می‌باشند (Rajapaksha *et al.*, 2016). اصلاح بیوچار با اسید سبب افزایش سطح ویژه به دلیل افزایش میکروپورها در بیوچار می‌گردد. به عنوان مثال، اصلاح کردن بیوچار با اسید سولفوریک سطح ویژه آن را افزایش می‌دهد (Vithanage *et al.*, 2015). اصلاح با  $NaOH$  سبب افزایش سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچار می‌شود (Ding *et al.*, 2016). ونگرود و همکاران (Wongrod *et al.*, 2018) تأثیر بیوچار تولید شده از لجن فاضلاب قبل و پس از اصلاح شیمیایی با هیدروکسید پتاسیم در جذب آلودگی کادمیم را مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که فرآیند اصلاح تأثیر چشمگیری بر جذب کادمیم دارد به طوری که توانایی جذب برای بیوچار اولیه و بیوچار اصلاح شده به ترتیب  $16/1$  و  $315/8$  میکرومول بر گرم گردید. تن و همکاران (Tan *et al.*, 2017) نیز از روش اصلاح مغناطیسی برای افزایش کارایی جذب کادمیم توسط بیوچار کاه و کلش برنج استفاده کردند و نشان دادند بیوچار اصلاح شده می‌تواند آلودگی کادمیم را تا بیش از ۹۱ درصد نسبت به بیوچار اولیه افزایش دهد. فینگ و زئو (Feng & Zhu; 2018) از  $NaOH$  برای اصلاح بیوچارهای تهیه شده از زیست توده‌های متفاوت در دماهای مختلف استفاده کردند و گزارش کردند که اصلاح بازی بیوچارها می‌تواند ظرفیت جذب فنانترین را از محیط آلوده افزایش دهد. تارلی و همکاران (Tarley *et al.*, 2004) گزارش کردند پوست برنج اصلاح شده با هیدروکسید سدیم ظرفیت جذب کادمیم را نسبت به تیمار شاهد ۲ برابر

مزرعه دانشکده کشاورزی شهید باهنر کرمان در مختصات جغرافیایی ۵۷ درجه و ۱۰ دقیقه طول شرقی و ۳۰ درجه و ۱۹ دقیقه عرض شمالی جمع‌آوری شد. پس از هوا خشک کردن نمونه‌ها و عبور از الک دو میلی‌متری، برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه از جمله بافت خاک (روش هیدرومتر (Gee & Bauder, 1986)، قابلیت هدایت الکتریکی خاک در عصاره گل اشباع (توسط دستگاه هدایت سنج الکتریکی (Rhoades et al., 1996)، pH در خمیر اشباع (توسط دستگاه پ‌هاش‌متر (Thomas, 1996)، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به روش استات سدیم (Sumner et al., 1996)، مقدار کربن آلی (روش اکسایش مرطوب) (Nelson & Sommers, 1996)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Loeppert & Suarez; 1996)، نیتروژن کل به روش کدال (Bremner, 1996) و عنصر مس با روش عصاره‌گیری با DTPA با استفاده از دستگاه shimadzu AA-670 محصول کمپانی shimadzu، کشور ژاپن (Lindsay & Norvell, 1978)) اندازه‌گیری شد (جدول ۱).

کرده است. همچنین در پژوهشی دیگر نشان داده شد که پوست بادام زمینی اصلاح شده با اسید سولفوریک ظرفیت بالایی در حذف آلودگی کروم، سرب و مس دارد (Li et al., 2006). جهت اطلاع از رفتار شیمیایی فلزات در خاک، مطالعه سینتیک واجذب آنها امری لازم و ضروری می‌باشد. با توجه به مطالب گفته شده و با توجه به اینکه در کشور، بیوجار به عنوان یک ماده اصلاحی کمتر مورد توجه قرار گرفته است، هدف از این پژوهش کاربرد بیوجارهای اصلاح شده پوست نرم بادام و پوست برنج و استفاده بهینه از این بهسازها به عنوان جاذب برای به حداقل رساندن آلودگی خاک به مس و در نهایت پاک‌سازی محیط‌زیست می‌باشد. همچنین ارزیابی کارایی بیوجارهای اصلاح شده در کاهش تحرک عنصر مس در یک خاک آلوده شده به مس با استفاده از مدل‌های سینتیک واجذب می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

جهت انجام این پژوهش، مقدار کافی خاک به صورت نمونه برداری مرکب از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری خاک از

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش

Table 1. Some physical and chemical properties of the soil tested

Property	Unit	Value
Soil textural class	-----	Sandy loam
sand	(%)	75.56
silt	(%)	16
clay	(%)	8.44
OC	(%)	0.40
CCE	(%)	8.32
Ec	(dS m <sup>-1</sup> )	2.18
pH	-----	7.50
CEC	(Cmol(+) kg <sup>-1</sup> )	8.93
Total Nitrogen	(%)	0.03
Absorbable Copper	(mg kg <sup>-1</sup> )	0.5

تولید گردد (Hall et al., 2008). دمای ۵۰۰ درجه سانتی-گراد به این دلیل انتخاب گردید زیرا بین دو دمای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، دمای کمتر از ۳۰۰ همه بقایا به بیوجار تبدیل نمی‌شود و در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد عملکرد به شدت کاهش می‌یابد (Lua et al., 2004). پس از آسیاب کردن بیوجار با هاون چینی و عبور از الک ۰/۵ میلی‌متری، برخی از ویژگی‌های شیمیایی آن اندازه‌گیری گردید (جدول ۲). بیوجار با آب مقطر با نسبت ۱:۵ (آب/بیوجار) به مدت ۲۴ ساعت شیک شد،

تهیه و تجزیه آزمایشگاهی بیوجار مورد استفاده جهت تهیه بیوجارها (پوست نرم بادام از باغ بادام و پوست برنج کامفیروزی از کارخانه برنج کوبی در شهرستان شیراز تهیه شد)، بقایا پس از جمع‌آوری، هوا خشک شده و پس از آسیاب کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری در ورقه‌های آلومینیومی بسته‌بندی شدند تا فرایند اکسیژن رسانی محدود (اعمال گاز نیتروژن با فشار یک اتمسفر به صورت پیوسته) شود. سپس به مدت چهار ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در داخل کوره قرار داده شدند تا بیوجار

با آب مقطر به حجم رسانده و غلظت مس با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید.

$$\text{Pb (gr cm}^3\text{)} = \frac{(\text{gr}) \text{ Ms}}{(\text{cm}^3)\text{Vt}} \quad (1)$$

#### تهیه بیوچار اصلاح شده

برای تهیه بیوچار اصلاح شده از محلول‌های NaOH و HNO<sub>3</sub> و روش فن و همکاران (Fan *et al.*, 2010) با اعمال تغییرات استفاده گردید. یک گرم بیوچار به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و سپس ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد جرمی (یا ۱۰ گرم هیدروکسید سدیم) به آن اضافه شد. در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سرانجام بعد از سانتریفیوژ کردن، چندین بار با آب مقطر شسته شد تا pH محلول خروجی خنثی شود. پودر حاصل در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

سپس pH و قابلیت هدایت الکتریکی بیوچار (Haluschak, 2006) اندازه‌گیری گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی با روش گاسکین و همکاران (Gaskin *et al.*, 2008)، جرم مخصوص ظاهری (برای این منظور وزن دقیقی از بیوچار را داخل سیلندر شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت یک دقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار داده شد تا بیوچار داخل سیلندر در حجم مشخصی ثابت شود، سپس چگالی ظاهری از وزن کردن مجدد سیلندر حاوی بیوچار طبق معادله ۱ بدست آمد. در این معادله Pb جرم مخصوص ظاهری، Ms وزن بیوچار و Vt حجم بیوچار داخل سیلندر می‌باشد)، جرم مخصوص حقیقی و تخلخل با روش سونگ و گئو (Song & Guo, 2012)، نیتروژن کل به روش کدال (Bremner, 1996) اندازه‌گیری شدند. یک گرم از بیوچار (پوست برنج و پوست نرم بادام) به منظور تجزیه شیمیایی، در کوره الکتریکی به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس خاکستر شد (Koushafar *et al.*, 2011)، سپس در اسید کلریدریک دو نرمال حل شده و پس از عبور از کاغذ صافی

جدول ۲- برخی ویژگی‌های شیمیایی بیوچارهای مورد آزمایش

Table 2. Some chemical properties of the Biochars tested

Property	Unit	Almond soft Husk Biochar	rice husk Biochar
(1:5) pH	-----	9.81	8.75
(1:5) EC	(dS m <sup>-1</sup> )	3.56	2.93
CEC	(Cmol(+) kg <sup>-1</sup> )	30.86	37.52
Pb	(g cm <sup>-1</sup> )	0.45	0.42
Ps	(g cm <sup>-1</sup> )	1.07	1.12
F	(%)	58	62
Total Copper	(mg kg <sup>-1</sup> )	8.15	2.15
Total Nitrogen	(%)	0.72	1.72

خاک هر گلدان مس در سه سطح (صفر، ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) به صورت محلول از منبع نمک سولفات مس (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) به خاک هر گلدان با اسپری افزوده و کاملاً مخلوط شد و سپس در شرایط قبلی (شرایط رطوبت مزرعه‌ای) به مدت ۵ ماه نگهداری گردید.

بررسی سینتیک واجذب مس در خاک تحت تاثیر بیوچار جهت مطالعات تغییرات سینتیک واجذب مس در دوره زمانی ۵ ماه پس از خوابانیدن، نمونه‌های ۵ گرمی خاک را در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و سپس ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره گیر EDTA ۰/۰۱ مولار به هر نمونه

#### طرح و آزمایش گلخانه‌ای

آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار اجرا شد. جهت انجام آزمایش، سه کیلوگرم خاک را درون گلدان‌ها ریخته سپس دو تیمار بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج (اصلاح نشده و اصلاح شده با NaOH و HNO<sub>3</sub>) در سطوح شاهد (بدون بیوچار) و چهار درصد وزنی به خاک هر گلدان افزوده و کاملاً مخلوط شد و به مدت یک ماه در شرایط رطوبت ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه‌ای (تنظیم شده با روش توزین) در گلخانه نگهداری شد. بعد از گذشت یک ماه (Norozi *et al.*, 2016)، به

نمونه برای زمان‌های بعدی استفاده گردد) روش دنگ و همکاران (Dang *et al.*, 1994). سپس مدل‌های مرتبه صفر (Gilmour, 1984)، مرتبه اول (Cheng *et al.*, 2004)، مرتبه دوم (Ho, 2006)، مرتبه سوم (Sparks, 1986)، الویج ساده شده (Chien & Clyton, 1980)، تابع توانی (Sparks, 1986) و پخشیدگی سهموی (Aharoni *et al.*, 1991) جهت توصیف سینتیکی واجذب مس مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳).

اضافه گردید و سپس در دستگاه تکان‌دهنده به صورت جداگانه و برای دوره‌های زمانی مختلف (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه) قرار داده شد. پس از اتمام هر زمان تکان دادن، لوله‌ها در دستگاه گریز از مرکز به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد و سپس محلول زلال رویی از کاغذ صافی عبور و سپس غلظت مس، عصاره‌گیری شده توسط دستگاه جذب اتمی تعیین گردید (پس از استخراج عصاره در هر زمان مجدداً به همان نمونه ۵ گرمی خاک، عصاره‌گیر EDTA اضافه شد تا به عنوان

جدول ۳- مدل‌های سینتیکی استفاده شده در این مطالعه

Table 3. The kinetic models used in this study

Equation number	Kinetic model	Equations	Coefficients
(1)	Zero order	$q_t = q_0 - k_0 t$	$k_0$ , desorption rate constant ( $\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
(2)	First order	$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	$k_1$ , desorption rate constant ( $\text{min}^{-1}$ )
(3)	Second order	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	$k_2$ , desorption rate constant [ $(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$ ]
(4)	Third order	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	$k_3$ , desorption rate constant [ $(\text{mg kg}^{-2}) \text{min}^{-2}$ ]
(5)	Parabolic diffusion	$q_t = q_0 - k_p t^{1/2}$	$K_p$ , desorption rate constant [ $(\text{mg kg}^{-1})^{0.5}$ ]
(6)	Simple Elovich	$q_t = 1/\beta \ln(\alpha_s \beta_s) + (1/\beta_s) \ln t$	$\alpha_s$ , ( $\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), $\beta_s$ [ $(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$ ], Equations constants
(7)	Two-constant rate equations	$q_t = at^b$	$a$ , ( $\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), $b$ [ $(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$ ], Equations constants

$q_t$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): مقدار عنصر آزاد شده در زمان  $t$  (دقیقه)

$q_0$ : مقدار عنصر آزاد شده در زمان شروع

$q_t$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): The amount of desorbed metal at time  $t$  (min)  $q_0$ : The amount of desorbed metal at  $t = 0$

پوست برنج اصلاح شده با  $\text{HNO}_3$  و  $\text{NaOH}$  نشان می‌دهد که هر دو باعث افزایش جدایی ذرات از یکدیگر شده‌اند. بنابراین تعداد حفره‌ها در بیوپچار افزایش یافته است که مطابق با نتایج روش جذب و واجذب نیتروژن است، این افزایش در بیوپچار اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  بیشتر می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که میزان حفره‌های ایجاد شده در بیوپچار پوست برنج در حضور  $\text{NaOH}$  بیشتر می‌باشد. بنابراین، بیانگر موفقیت بیشتر این ساختار در کاهش آلودگی‌های مورد نظر در مقایسه با بیوپچار اصلاح شده با  $\text{HNO}_3$  باشد. علاوه بر این ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های مختلف نشان داد که مساحت سطح پوست بادام و پوست برنج اصلاح نشده به ترتیب ۱/۱۹۲ و ۲۰/۴۲ متر مربع در گرم است. اصلاح بیوپچار پوست برنج با  $\text{NaOH}$  منجر به افزایش بسیار چشمگیر مساحت سطح

خطای استاندارد با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$SE = \left( \frac{\sum (q_t - qt^*)^2}{n - 2} \right)^{0.5} \quad (2)$$

که در این رابطه  $qt$  مقدار اندازه‌گیری شده فلز آزاد شده ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) در زمان  $t$  (دقیقه)،  $qt^*$  مقدار فلز برآورد شده فلز آزاد شده ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) از معادلات سرعت در زمان  $t$  (دقیقه)، و  $n$  تعداد اندازه‌گیری می‌باشد.

## نتایج و بحث

### تصاویر FESEM از بیوپچارها

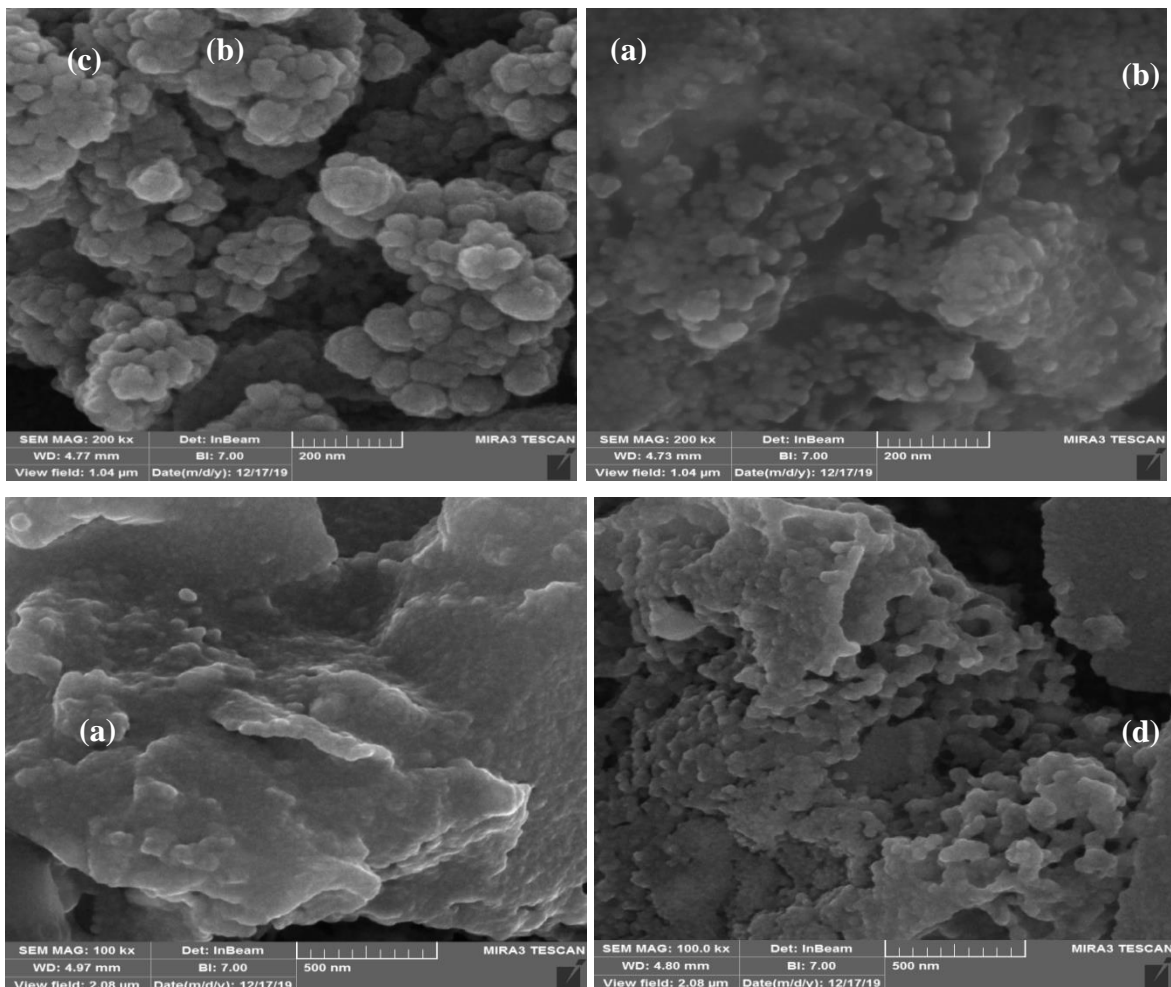
همانطور که در تصاویر FESEM (شکل ۱) مشاهده می‌شود، بیوپچار پوست برنج و پوست نرم بادام اصلاح نشده شکل تقریباً کروی دارند. ذرات در بیوپچار برنج کروی‌تر و توزیع یکنواخت‌تری نسبت به بیوپچار بادام دارند. بیوپچار

شد. یکی از کاربردی‌ترین روش‌های شناسایی گروه‌های عاملی ترکیبات آلی، استفاده از طیف سنجی مادون قرمز است. با استفاده از این روش اطلاعات کیفی و تقریبی در رابطه با ساختمان یک ترکیب آلی به دست می‌آید. در شکل (۱) ترکیب a در ناحیه  $1300\text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-O را نشان می‌دهد. همچنین پیک‌های زیر  $3000\text{ cm}^{-1}$  حدود  $2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک می‌باشد. پیک در ناحیه  $1700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به O-H کششی ساختار است. در تمام طیف‌های b، c و d پیک‌های ذکر شده در بالا مطابقت دارد. در ساختار d پیک پهن‌تر شده است، که می‌تواند مربوط به گروه‌های O-H ناشی از گروه عاملی کربوکسیلیک اسید (-COOH) باشد. اما یک پیک غالب در تمام طیف‌ها C-O اتری کششی می‌باشد که در ناحیه  $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

از  $20/42$  به  $81/6$  مترمربع در گرم شد. که مطابق با تصاویر FESEM بود. از طرف دیگر، اصلاح بیوچار پوست برنج با  $\text{HNO}_3$  تاثیری بر مساحت سطح در مقایسه با بیوچار اصلاح نشده نشان نداد. اما طبق آنالیز جذب و واجذب نیتروژن قطر منافذ آن تقریباً دو برابر شده است.

#### طیف IR از بیوچارها

همانطور که در تصاویر IR (شکل ۲) مشاهده می‌شود، جهت طیف‌سنجی مادون قرمز، نمونه‌های کاملاً پودر شده با برمیدپتاسیم مخلوط و تحت فشار قرار گرفت. در اثر فشار، برمیدپتاسیم ذوب و ترکیب مورد نظر به صورت ماتریس تبدیل شد. محصول نهایی به صورت یک قرص KBr است که در سلول دستگاه طیف‌سنج قرار داده می‌شود. طیف‌های بیوچارها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر FTIR در محدوده عدد موجی استفاده شده  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$  اندازه‌گیری

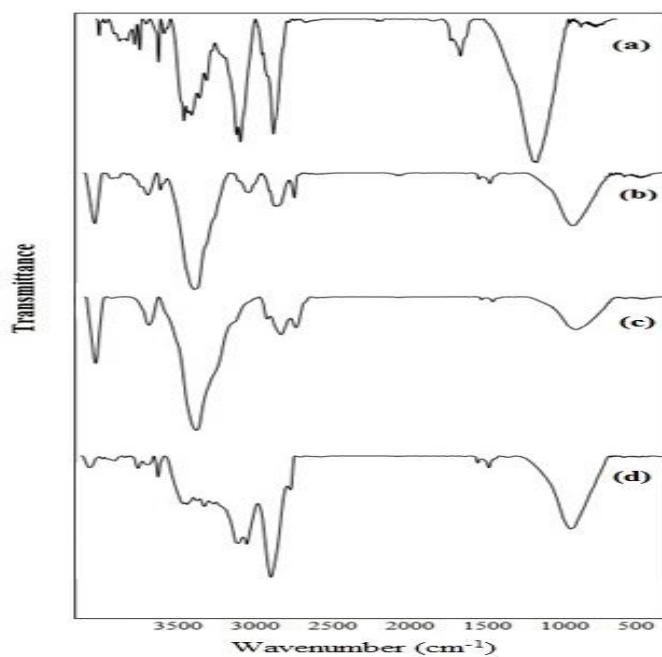


شکل ۱- تصاویر FESEM (a) بیوچار پوسته نرم بادام اصلاح نشده، (b) بیوچار پوسته برنج اصلاح نشده، (c) بیوچار پوست برنج اصلاح شده با  $\text{HNO}_3$ ، (d) بیوچار پوسته برنج اصلاح شده با NaOH

Figure 1. FESEM images (a) Unmodified almond soft husk biochar, (b) Unmodified rice husk biochar, (c)  $\text{HNO}_3$  modified rice husk biochar, (d) NaOH modified rice husk biochar

جدول ۴- پارامترهای فیزیکی مواد برای جذب و واجذب  $N_2$ Table 4. Physical parameters of material by  $N_2$  adsorption and desorption

Samples	BJH (nm)	BJH ( $cm^3g^{-1}$ )	BET ( $m^2g^{-1}$ )
Almond soft husk biochar	2.12	0.0042	1.192
Rice husk biochar	1.22	0.026	20.42
Rice husk biochar/ $HNO_3$	2.4	0.038	12.77
Rice husk biochar/ $NaOH$	1.22	0.099	101.17



شکل ۲- طیف IR (a) بیوچار پوسته نرم بادام اصلاح نشده، (b) بیوچار پوسته برنج اصلاح نشده، (c) بیوچار پوست برنج اصلاح شده با  $NaOH$

Figure 2. IR spectrum (a) Unmodified almond soft husk biochar, (b) Unmodified rice husk biochar, (c)  $HNO_3$  modified rice husk biochar, (d)  $NaOH$  modified rice husk biochar

### سینتیک واجذب مس در خاک

در شکل (۳، ۴، ۵ و ۶) اثر افزودن بیوچار اصلاح شده پوست نرم بادام و پوست برنج به خاک بر سینتیک واجذب مس در زمان‌های مختلف عصاره‌گیری نسبت به سطح شاهد نشان داده شده است. تغییرات بوجود آمده از اثر دوره‌های زمانی مختلف (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه) بر واجذب مس در خاک تیمار شده، ۵ ماه بعد از انکوبه کردن.

سطوح و نوع بیوچارهای (ا اصلاح شده و اصلاح نشده) با علائم اختصاری در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد مقدار مس واجذب شده در خاک مورد مطالعه، با گذشت زمان (۳۰ تا ۲۸۸۰ دقیقه) به صورت تجمعی افزایش یافت (شکل ۳ تا ۶). بطوریکه با افزایش زمان در

ابتدای فرایند سرعت واجذب مس در تیمارهای مورد مطالعه سریع و با گذشت زمان از سرعت واجذب کاسته شده تا در نهایت در نمونه‌های تیمار شده و شاهد به تعادل رسیده است. کاربرد بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج (اصلاح نشده و اصلاح شده با  $NaOH$  و  $HNO_3$ ) در سطوح شاهد (بدون بیوچار) و چهار درصد وزنی در تمام زمان‌های عصاره‌گیری به طور معنی‌داری سبب کاهش واجذب مس نسبت به تیمار شاهد گردید، سطح ۴ درصد وزنی بیوچار اصلاح شده با هیدروکسید سدیم نسبت به سایر بیوچارها در تمام زمان‌های عصاره‌گیری، کاهش واجذب مس را نشان داد، در حالیکه بیشترین میزان واجذب مس مربوط به خاک بدون تیمار با بیوچار می‌باشد (شکل ۷ و ۸).

جدول ۵- سطوح و نوع بیوچارهای (اصلاح شده و اصلاح نشده)

Table 5. Levels and type of applied (modified and unmodified) biochars

treatment	abbreviation	pollution with Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Level of rice husk biochar (RI) (wt%)	Level of almond soft husk biochar (AL) (wt%)
Cu <sub>50</sub> B <sub>0</sub>	Cu1	50	0	0
Cu <sub>50</sub> B <sub>4</sub>	Cu2	50	4	4
Cu <sub>50</sub> B <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub>	Cu3	50	4	4
Cu <sub>50</sub> B <sub>4</sub> NaOH	Cu4	50	4	4
Cu <sub>200</sub> B <sub>0</sub>	Cu5	200	0	0
Cu <sub>200</sub> B <sub>4</sub>	Cu6	200	4	4
Cu <sub>200</sub> B <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub>	Cu7	200	4	4
Cu <sub>200</sub> B <sub>4</sub> NaOH	Cu8	200	4	4

غلظت ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در زمان ۴۸۰ دقیقه، به ترتیب به مقدار ۲۱ و ۳۷ درصد کاهش نشان داد. با افزایش غلظت مس از ۵۰ به ۲۰۰ مقدار مس واجذب شده ۶ برابر افزایش یافت. شارپلی و همکاران (Sharpley, 1983) بیان کردند که در قابلیت رها سازی عنصر، مقدار عنصر قابل استفاده اولیه در خاک موثر می‌باشد، هر چه مقدار اولیه عنصر در خاک بیشتر باشد، میزان رها سازی آن بیشتر خواهد بود. در مقادیر کم مس، یون‌ها برای جذب روی سطوح در مکان‌هایی دور از هم برای به حداقل رساندن دافعه بین یون‌ها قرار می‌گیرند و در نتیجه با انرژی بیشتری در سطح نگهداری می‌شوند. وقتی که میزان مس افزوده شده بیشتر می‌گردد، یون‌ها در مکان‌های نزدیک به هم قرار می‌گیرند و این امر باعث افزایش دافعه بین یون‌ها می‌شود، این موضوع می‌تواند از جمله دلایلی باشد که وقتی میزان مسی که به خاک داده می‌شود افزایش یابد، مس به میزان بیشتر و راحت‌تر از ذرات خاک جدا شده و وارد محلول خاک می‌گردد (Kuo & Lotse; 1974). کرمی و همکاران (Karami et al., 2011) گزارش کردند که کاربرد بیوچار در یک خاک آلوده به مس سبب کاهش مقدار آلودگی در محلول خاک گردید و همچنین فراهمی زیستی این عنصر کاهش یافت. ما و همکاران (Ma et al., 2010) بیان کردند که کاهش واجذب سرب و مس در خاک تحت کشت برنج به علت افزایش ماده آلی در خاک می‌باشد. زیرا افزایش ماده آلی باعث افزایش جذب اختصاصی سرب و مس به وسیله خاک شده و اجازه‌ی واجذب عناصر را توسط نمک‌های غیر بافری نمی‌دهد. گومز-ایلس و همکاران (Gomez-Eyles et al., 2011) گزارش کردند که بیوچار تولید شده از چوب سخت سبب کاهش تحرک مس در محلول خاک می‌گردد. اصلاح

تغییرات حاصله از میزان آزاد سازی مس در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک شاهد نشان‌دهنده تاثیر مثبت بیوچارهای به کار برده شده در این تحقیق می‌باشد. نتایج نشان داد که کاربرد بیوچار پوست برنج اصلاح شده با هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک و بیوچار اصلاح نشده نسبت به شاهد در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در زمان ۴۸۰ دقیقه به ترتیب ۶۶، ۴۷ و ۲۵ درصد واجذب مس را کاهش داد. در حالیکه کاربرد بیوچار پوست نرم بادام اصلاح شده با هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک و بیوچار اصلاح نشده نسبت به شاهد در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در زمان ۴۸۰ دقیقه به ترتیب ۵۷، ۳۷ و ۲۱ درصد واجذب مس را کاهش داد (شکل ۷). همچنین کاربرد بیوچار پوست برنج اصلاح شده با هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک و بیوچار اصلاح نشده نسبت به شاهد در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در زمان ۴۸۰ دقیقه به ترتیب ۶۴، ۳۹ و ۲۲ درصد واجذب مس را کاهش داد. در حالیکه کاربرد بیوچار پوست نرم بادام اصلاح شده با هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک و بیوچار اصلاح نشده نسبت به شاهد در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در زمان ۴۸۰ دقیقه به ترتیب ۴۴، ۲۸ و ۹ درصد واجذب مس را کاهش داد (شکل ۸). بین بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج اختلاف معنی‌داری از نظر آماری در سطح ۵ درصد وجود داشت. همچنین بین ترکیبات اصلاح‌کننده مختلف نیز اختلاف معنی‌داری وجود داشت. بررسی‌ها نشان داد که هر دو بیوچار سبب کاهش واجذب مس در خاک می‌گردند. اما بیوچار پوست برنج اصلاح شده نسبت به بیوچار پوست نرم بادام اصلاح شده موثرتر می‌باشد. کاربرد بیوچار پوست برنج اصلاح شده با هیدروکسید سدیم در مقایسه با بیوچار پوست نرم بادام اصلاح شده در

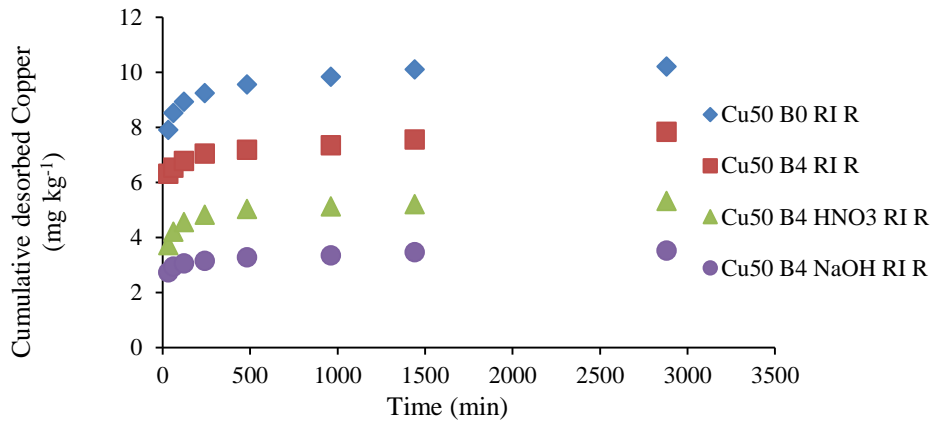


که معادله الویچ ساده دارای ضریب تبیین بالا می‌باشد اما بدلیل خطای استاندارد برآورد بالا نتوانست به عنوان معادله مناسب جهت بررسی سینتیک واجذب مس استفاده شود. بر اساس مقادیر بدست آمده از ضریب تبیین و خطای استاندارد برآورد، معادله تابع توانی به عنوان بهترین معادله سینتیک واجذب مس در خاک معرفی شد. خاطر و زقلول (Khater & Zaghloul, 2001) گزارش کردند که معادله تابع توانی، به عنوان بهترین معادله جهت توصیف واجذب مس از خاک‌های مورد مطالعه بوده است. ریحانی تبار و کریمیان (Reyhanitabar & Karimian, 2008) در بررسی واجذبی مس از ۱۲ خاک آهکی در ایران گزارش کردند که معادلات الویچ ساده شده و تابع توانی به عنوان معادلات برتر در پیش بینی واجذب مس می‌باشند. مقادیر ثابت‌های سرعت  $\alpha_s$  و  $\beta_s$  معادله الویچ در خاک تغییرات زیادی را نشان می‌دهد (جداول ۶ و ۷). افزایش در مقدار  $\beta_s$  و کاهش در مقدار  $\alpha_s$  نشان‌دهنده کاهش سرعت واجذب مس می‌باشد که با افزایش  $\beta_s$  سرعت واجذب پیدا می‌کند و مقدار  $\alpha_s$  در خاک‌هایی که واجذب کمتری دارند مقدار کمتری را نشان می‌دهد ثابت  $\alpha_s$  بیانگر اثر مثبت بیوچارهای اصلاح شده در کاهش میزان واجذب و به عبارتی افزایش تثبیت مس در خاک تیمار شده نسبت به نمونه شاهد شده است. در تابع توانی با کاربرد بیوچارهای اصلاح شده ضریب  $a$  نسبت به شاهد کاهش یافت و مقدار ضریب  $b$  نسبت به شاهد افزایش یافت. بنابراین سرعت واجذب مس در خاک نیز کاهش یافت. دانگ و همکاران (Dang et al., 1994) گزارش کردند که افزایش در مقدار ضریب  $a$  و کاهش در مقدار ضریب  $b$  در معادله تابع توان نشان‌دهنده افزایش در میزان رها سازی عنصر است. چین و کلیتون (Chien & Clyton, 1980) بیان کردند که افزایش در مقدار ضریب  $\alpha_s$  و کاهش در مقدار ضریب  $\beta_s$  در معادله الویچ ساده شده نشان‌دهنده افزایش در میزان رها سازی عنصر است. این نتایج نشان می‌دهد که کاربرد بیوچارهای اصلاح شده با هیدروکسید سدیم در کاهش واجذب مس در خاک موثرتر می‌باشد.

بیوچار می‌تواند تخلخل و مساحت سطح را در بیوچار بهبود بخشد. در نهایت، ظرفیت جذب بیوچار را برای آلاینده‌ها افزایش دهد (Zhang et al., 2017). اصلاح بیوچار با هیدروکسید پتاسیم (KOH) یا هیدروکسید سدیم (NaOH)، باعث افزایش مساحت سطح و گروه‌های هیدروکسیلی در بیوچار می‌گردد (Basta et al., 2009). بنابراین توانایی حذف فلزات سنگین را بهبود می‌بخشد (Regmi et al., 2012). چیا و همکاران (Chia et al., 2015) بیان کردند که اصلاح بیوچار با NaOH، سبب افزایش سطح و حجم منافذ در مقایسه با بیوچار اصلاح نشده می‌گردد. در تحقیقی که هو و همکاران (Hu et al., 2015) انجام دادند که اصلاح بیوچار با  $HNO_3$  سبب افزایش گروه‌های عملکردی دارای اکسیژن می‌گردد. مکانیسم‌های موثر در تثبیت آلاینده‌های خاک با توجه به نوع ماده افزودنی، میزان و ماهیت آلودگی متفاوت می‌باشد. مهمترین مکانیسم‌های مورد استفاده شامل رسوب، تشکیل کمپلکس، جذب و تغییر در پتانسیل اکسیداسیون یک آلاینده می‌باشد (Smith, 2009).

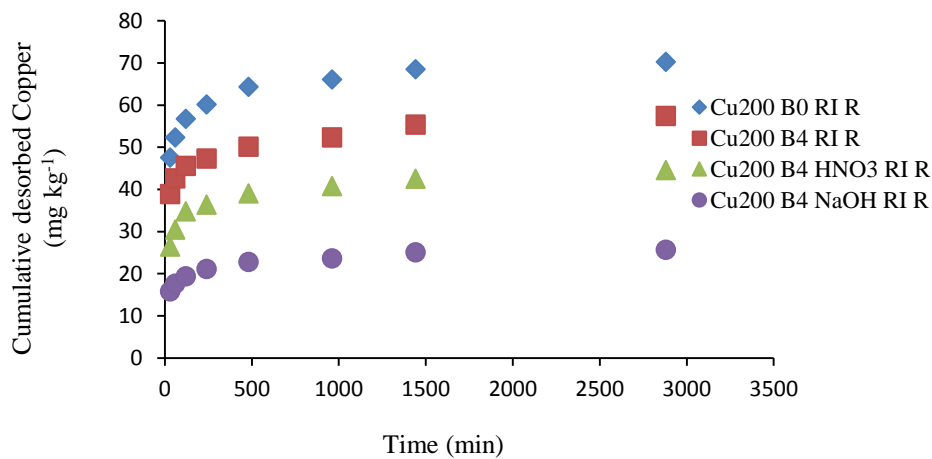
#### مقایسه معادلات سینتیک واجذب مس

مقادیر ضریب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد (SE) حاصل از برازش داده‌های واجذب مس با معادلات سینتیک (جداول ۶ و ۷) نشان داده شده است. معادلاتی که ضریب تبیین بالا ( $R^2$ ) و خطای استاندارد (SE) کم داشته باشند به عنوان معادله برتر در توصیف واجذب مس انتخاب می‌شود. نتایج بدست آمده از این معادلات برای تیمارهای بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج اصلاح شده نشان می‌دهد که معادلات سینتیک مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، و مرتبه سوم به دلیل پایین بودن مقادیر ضریب تبیین قادر به پیش‌بینی قابل قبولی از واجذب مس در نمونه‌های خاک نمی‌باشد. برازش داده‌های واجذب مس از خاک با معادله پخشیدگی سهموی نشان می‌دهد که به دلیل ضریب تبیین پایین و خطای استاندارد برآورد نسبتاً بالا، این معادله نمی‌تواند معادله مناسبی برای توصیف واجذب مس در خاک مورد مطالعه باشد، هرچند



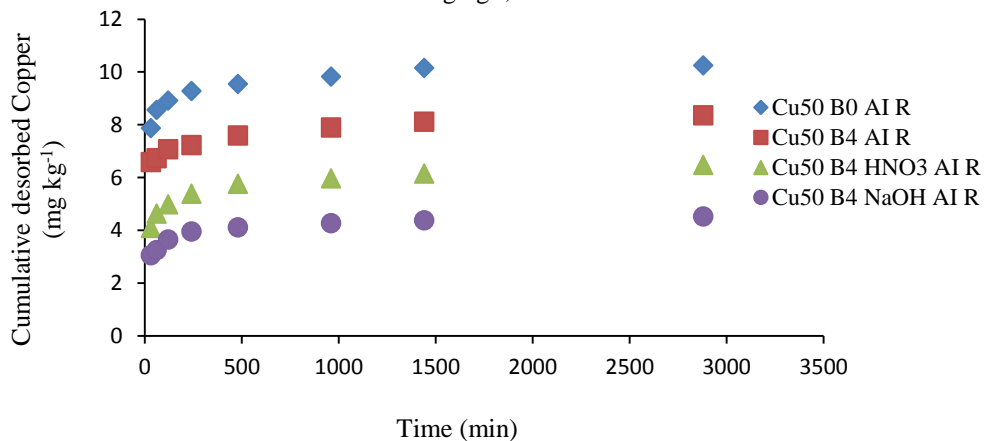
شکل ۳- آزاد سازی مس در طول زمان از خاک تیمار شده با بیوجار پوست برنج، در غلظت ۵۰ میلی گرم مس در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن

Figure 3. Copper desorption (Cumulative) over time from the soil treated with rice husk biochar, at Cu concentration of 50 mg kg<sup>-1</sup>, after 5 months incubation



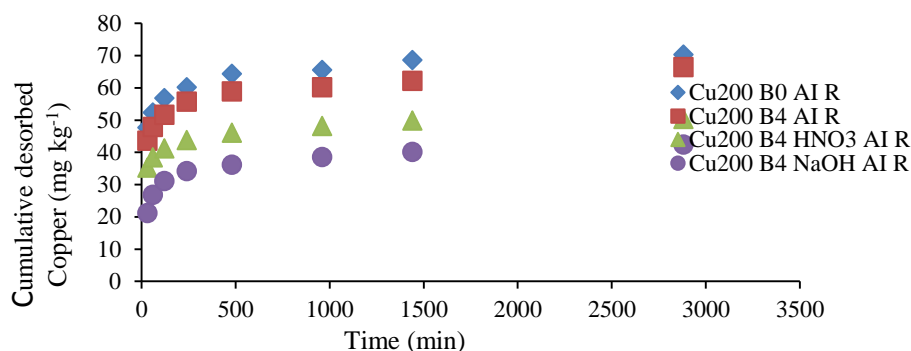
شکل ۴- آزاد سازی مس در طول زمان از خاک تیمار شده با بیوجار پوست برنج، در غلظت ۲۰۰ میلی گرم مس در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن

Figure 4. Copper desorption (Cumulative) over time from the soil treated with rice husk biochar, at Cu concentration of 200 mg kg<sup>-1</sup>, after 5 months incubation



شکل ۵- آزاد سازی مس در طول زمان از خاک تیمار شده با بیوجار پوست نرم بادام، در غلظت ۵۰ میلی گرم مس در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن

Figure 5. Copper desorption (Cumulative) over time from the soil treated with almond soft husk biochar, at Cu concentration of 50 mg kg<sup>-1</sup>, after 5 months incubation



شکل ۶- آزاد سازی مس در طول زمان از خاک تیمار شده با بیوجار پوست نرم بادام، در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم مس در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خواباندن

Figure 6. Copper desorption (Cumulative) over time from the soil treated with almond soft husk biochar, at Cu concentration of 200 mg kg<sup>-1</sup>, after 5 months incubation

جدول ۶- ضریب‌های ثابت، ضریب‌های تبیین (R<sup>2</sup>) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی واجذب مس در خاک تیمار شده با بیوجار پوست برنج، غلظت ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خواباندن

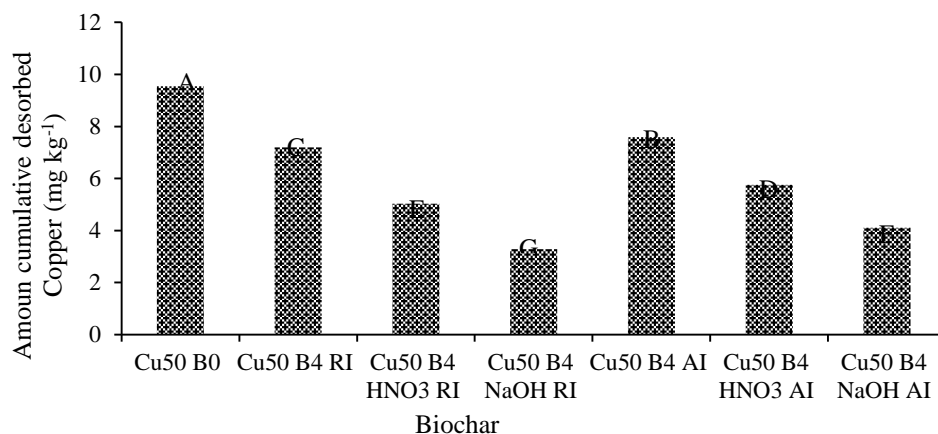
Table 6. Parameters, coefficient of determination (R<sup>2</sup>) and standard error of estimation (SE) of kinetic equations for Copper desorption from treated soil with of rice husk biochar, concentration 50 and 200, after 5 months incubation

		Cu50 B0 RI	Cu50 B4 RI	Cu50 B4 HNO3 RI	Cu50 B4 NaOH RI	Cu200 B0 RI	Cu200B4 RI	Cu200 B4 HNO3 RI	Cu200 B4 NaOH RI
Zero order	q <sub>0</sub>	8.79	6.72	4.43	3.01	55.71	44.46	33.03	19.16
	k <sub>0</sub>	1×10 <sup>-5</sup>	8×10 <sup>-6</sup>	7×10 <sup>-6</sup>	4×10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>-4</sup>	9×10 <sup>-5</sup>	-8×10 <sup>-5</sup>	5×10 <sup>-5</sup>
	R <sup>2</sup>	0.61	0.76	0.51	0.66	0.63	0.74	0.64	0.65
	SE	0.54	0.27	0.42	0.17	5.22	3.50	3.98	2.27
First order	q <sub>0</sub>	2.17	1.90	1.49	1.10	4.02	3.79	3.49	2.94
	k <sub>1</sub>	1×10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	2×10 <sup>-6</sup>	2×10 <sup>-6</sup>	2×10 <sup>-6</sup>	2×10 <sup>-6</sup>
	R <sup>2</sup>	0.59	0.74	0.47	0.63	0.59	0.69	0.58	0.60
	SE	0.06	0.04	0.10	0.06	0.09	0.08	0.12	0.12
Second order	q <sub>0</sub>	0.11	0.14	0.23	0.33	0.02	0.02	0.03	0.05
	k <sub>2</sub>	-1×10 <sup>-7</sup>	-1×10 <sup>-7</sup>	-3×10 <sup>-7</sup>	-4×10 <sup>-7</sup>	-3×10 <sup>-7</sup>	-3×10 <sup>-8</sup>	-4×10 <sup>-8</sup>	-4×10 <sup>-8</sup>
	R <sup>2</sup>	0.55	0.54	0.43	0.56	0.54	0.57	0.52	0.55
	SE	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Third order	q <sub>0</sub>	0.01	0.02	0.05	0.11	0.01	0.01	0.01	0.01
	k <sub>3</sub>	-3×10 <sup>-8</sup>	-4×10 <sup>-8</sup>	-1×10 <sup>-7</sup>	-2×10 <sup>-7</sup>	-1×10 <sup>-9</sup>	-2×10 <sup>-9</sup>	-4×10 <sup>-8</sup>	-1×10 <sup>-8</sup>
	R <sup>2</sup>	0.52	0.68	0.41	0.56	0.51	0.59	0.45	0.49
	SE	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Parabolic diffusion	q <sub>0</sub>	8.30	6.40	4.11	2.85	50.74	40.48	29.22	16.93
	k <sub>p</sub>	5×10 <sup>-3</sup>	4×10 <sup>-3</sup>	4×10 <sup>-3</sup>	2×10 <sup>-3</sup>	0.1	0.05	0.04	0.03
	R <sup>2</sup>	0.81	0.92	0.71	0.85	0.83	0.90	0.83	0.84
	SE	0.38	0.16	0.32	0.11	3.57	2.12	2.75	1.50
Simple Elovich	α <sub>s</sub>	4.41	3.91	1.54	1.46	12.02	9.88	0.64	0.42
	β <sub>s</sub>	0.27	0.33	0.35	0.51	2.23	3.81	3.95	4.94
	R <sup>2</sup>	0.97	0.99	0.93	0.98	0.98	0.99	0.98	0.98
	SE	0.04	0.06	0.14	0.16	0.41	1.01	1.12	1.18
Two-constant rate equations	a	1.68	1.50	0.83	0.63	3.27	3.07	2.53	1.99
	b	0.05	0.05	0.06	0.07	0.08	0.08	0.11	0.11
	R <sup>2</sup>	0.96	0.99	0.96	0.99	0.96	0.99	0.98	0.99
	SE	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01

جدول ۷- ضریب‌های ثابت، ضریب‌های تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی واجذب مس در خاک تیمار شده با بیوچار پوست نرم بادام، غلظت ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن

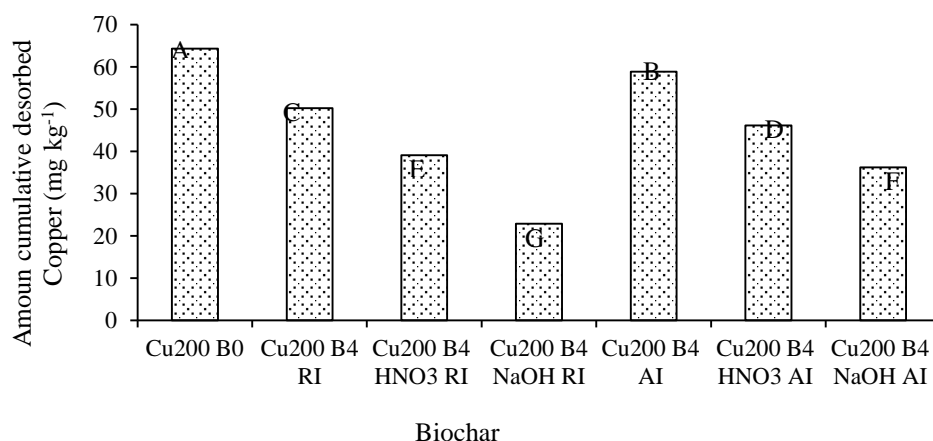
Table 7. Parameters, coefficient of determination ( $R^2$ ) and standard error of estimation (SE) of kinetic equations for Copper desorption from treated soil with of almond soft husk biochar, concentration 50 and 200, after 5 months incubation

		Cu50 B0 AI	Cu50 B4 AI	Cu50 B4 HNO3 AI	Cu50 B4 NaOH AI	Cu200 B0 AI	Cu200B4 AI	Cu200 B4 HNO3 AI	Cu200 B4 NaOH AI
Zero order	$q_0$	8.79	6.99	4.90	3.57	55.71	50.77	40.74	29.41
	$k_0$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
	$R^2$	0.62	0.77	0.67	0.60	0.64	0.71	0.62	0.61
	SE	0.54	0.33	0.51	0.36	5.20	4.57	3.65	4.81
First order	$q_0$	2.17	1.95	1.58	1.27	4.02	3.92	3.70	3.37
	$k_1$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$
	$R^2$	0.59	0.75	0.61	0.56	0.59	0.64	0.58	0.52
	SE	0.06	0.05	0.11	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09
Second order	$q_0$	0.11	0.14	0.21	0.28	0.02	0.02	0.02	0.02
	$k_2$	$-1 \times 10^{-7}$	$-2 \times 10^{-7}$	$-4 \times 10^{-7}$	$-5 \times 10^{-7}$	$-3 \times 10^{-8}$	$-3 \times 10^{-8}$	$-4 \times 10^{-8}$	$-9 \times 10^{-8}$
	$R^2$	0.56	0.72	0.55	0.52	0.55	0.59	0.55	0.44
	SE	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Third order	$q_0$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01
	$k_3$	$-3 \times 10^{-8}$	$-5 \times 10^{-8}$	$-1 \times 10^{-7}$	$-2 \times 10^{-7}$	$-1 \times 10^{-9}$	$-1 \times 10^{-9}$	$-2 \times 10^{-9}$	$-6 \times 10^{-9}$
	$R^2$	0.53	0.64	0.45	0.49	0.51	0.53	0.51	0.36
	SE	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Parabolic diffusion	$q_0$	8.28	6.59	4.41	3.24	50.75	46.02	37.31	25.04
	$k_p$	$6 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.04	0.05
	$R^2$	0.82	0.93	0.85	0.80	0.83	0.87	0.83	0.80
	SE	0.38	0.18	0.34	0.26	3.56	3.02	2.48	3.44
Simple Elovich	$\alpha_s$	4.32	3.49	0.65	0.43	12.04	8.90	10.64	9.44
	$\beta_s$	0.33	0.43	0.51	0.51	3.40	4.39	4.76	4.94
	$R^2$	0.96	0.98	0.96	0.97	0.98	0.97	0.96	0.97
	SE	0.10	0.10	0.11	0.15	1.40	0.77	0.96	1.17
Two-constant rate equations	a	1.68	1.47	0.73	0.49	3.27	3.15	3.01	2.12
	b	0.05	0.06	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	$R^2$	0.96	0.99	0.97	0.98	0.99	0.98	0.98	0.98
	SE	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.07	0.07



شکل ۷- مقایسه بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج در مقدار آزاد سازی مس در زمان ۴۸۰ دقیقه، غلظت ۵۰ میلی گرم مس در کیلوگرم. زمان ۴۸۰ دقیقه به طور مثال نشان داده شده است

Figure 7. Comparison of almond soft husk and rice husk biochar at copper desorption time of 480 minutes, Cu at concentration of 50 mg kg<sup>-1</sup>. The time of 480 minutes is shown as an example



شکل ۸- مقایسه بیوچار پوست نرم بادام و پوست برنج در مقدار آزاد سازی مس در زمان ۴۸۰ دقیقه، غلظت ۲۰۰ میلی گرم مس در کیلوگرم. زمان ۴۸۰ دقیقه به طور مثال نشان داده شده است

Figure 8. Comparison of almond soft husk and rice husk biochar at copper desorption time of 480 minutes, Cu at concentration of 200 mg kg<sup>-1</sup>. The time of 480 minutes is shown as an example

### نتیجه گیری کلی

بالایی برای شبیه سازی فرایند واجذب مس از خاک تیمار شده را دارد. طبق نتایج این تحقیق معادله تابع توانی به عنوان مدل کارا برای توصیف واجذب مس در نمونه های خاک های آلوده، ۵ ماه بعد از خواباندن می باشد. با توجه به مطالب فوق می توان کاربرد بیوچار و بخصوص بیوچارهای اصلاح شده را به عنوان یک ماده اصلاحی در خاک های آلوده به این عنصر توصیه نمود. همچنین پیشنهاد می گردد که اثر بیوچار تولید شده در دماهای مختلف و مواد اولیه متفاوت بر سینتیک واجذب مس همراه با کشت گلخانه ای جهت تأیید بیشتر نتایج حاصله مورد بررسی قرار گیرد.

نتایج این مطالعه نشان می دهد که مقدار مس واجذب شده با عصاره گیر EDTA در زمان های مختلف با کاربرد بیوچارهای اصلاح شده (بیوچار پوست برنج و پوست نرم بادام) کاهش یافت. کاربرد بیوچار اصلاح شده با هیدروکسید سدیم سبب کاهش چشمگیری در واجذب مس نسبت به بقیه تیمارها گردید. بطوریکه این کاهش در تیمار بیوچار پوست برنج اصلاح شده با هیدروکسید سدیم نسبت به بیوچار پوست نرم بادام اصلاح شده بیشتر می باشد. می توان گفت بیوچار پوست برنج برای تثبیت مس در خاک موثرتر از بیوچار پوست نرم بادام می باشد. بررسی برآزش داده های واجذب مس از خاک مورد مطالعه با مدل های مختلف سینتیکی نشان داد که مدل تابع توانی قابلیت

## References

- Aharoni C., Levinson S., Ravina I., and Sparks DL. 1991. Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 1307-1312.
- Basta A.H., Fierro V., El-Saied H., and Celzard A. 2009. 2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresource Technology*, 100: 3941-3947.
- Bouyoucos G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils. *Agronomy Journal*, 54: 464-465.
- Bremner J.M. 1996. Nitrogen Total in: D.L. Sparks *et al.*, (Eds) Methods of Soil Analysis. Part 3, 3rd ed., American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 1085 – 1122.
- Buragohain M., Bhuyan B., and Sarma H.P. 2010. Seasonal variations of lead, arsenic, cadmium and aluminium contamination of groundwater in Dhemaji district, Assam, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170: 345-51.
- Cheng W., Tsuruta H., Chen B., and Yagi K. 2004. N<sub>2</sub>O and NO production in various Chinese agricultural soils by nitrification. *Soil Biology and Biochemistry*, 36: 953-963.
- Chien S.H., and Clyton W.R. 1980. Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society America Journal*, 44: 265-286.
- Chia C.H., Downie A., and Munroe P. 2015. Characteristics of Biochar: Physical and Structural Properties. In: Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation, 89 p.
- Ding Z., Hu X., Wan Y., Wang S., and Gao B. 2016. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33: 239–245.
- Dang Y.P., Dalal R.C., Edwards D.G., and Tiller K.G. 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58: 1392-1399.
- Fan Y., Wang B., Yuan S., Wua X., Chen J., and Wang L. 2010. Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource Technology*, 101: 7661-7664.
- Feng Z., and Zhu L. 2018. Sorption of phenanthrene to biochar modified by base. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12: 1-12.
- Gaskin J., Steiner C., Harris K., Das K., and Bibens B. 2008. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agriculture use. *Transaction of the Asabe*, 51: 2061-2069.
- Gee G.W., and Bauder J.W. 1986. Particle-Size Analysis. In A. Klute (Ed.) Method of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 383-411.
- Gilmour J.T. 1984. The effect of soil properties on nitrification and nitrification inhibition. *Soil Science Society America Journal*, 48: 1262-1266.
- Gomez-Eyles J.L., Sizmur T., Collins C.D., and Hodson M.E. 2011. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*, 159: 616-622.
- Grejtovsky A., Grejtovsky A., Markusova K., Eliasova A., and Safarik, P.J. 2006. The response of chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) plants to soil zinc supply. *Plant, Soil and Environment*, 52: 1-7.
- Hall G., Woodborne S., and Scholes M. 2008. Stable carbon isotope ratios from archaeological charcoal as palaeoenvironmental indicators. *Chemical Geology*, 247: 384-400.
- Haluschak P. 2006. Laboratory methods of soil analysis. Canada -Manitoba soil survey, 3-133.
- Ho Y.S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 681-689.
- Hu X., Ding Z., Zimmerman A.R., Wang S., and Gao B. 2015. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water Research*, 68: 206-216.
- Inyang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A.R., Pullammanappallil P., and Cao X. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, 110: 50–56.
- Kabata-Pendias A., and Pendias H. 2000. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida.

- Karimi A., Moezzi A.A., Chorom M., and Enayatizamir N. 2020. Influence of Sugarcane bagasse biochar on nutrition availability and biological properties of a calcareous soil. *Applied Soil Research*, 8(1): 1-17. (In Persian)
- Karami N., Clemente R., Moreno-Jiménez E., Lepp N. W., and Beesley L. 2011. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials*, 191: 41-48.
- Khater A.H., and Zaghoul A.M. 2001. Copper and zinc desorption kinetics from soil: Effect of pH, Paper Presented at the 17th World Conference on Soil Science. In Thailand, Symposium, 47 p.
- Koushafar M., Khoshgoftarmanesh A.H., Moezzi A.A., and Mobli M. 2011. Effect of dynamic unequal distribution of salts in the root environment on performance and crop per drop (CPD) of hydroponic-grown tomato. *Scientia Horticulturae*, 131: 1-5.
- Kuo S., and Lotse E.G. 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Science Society of America*, 38: 50- 54.
- Lehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W., and Crowley D. 2011. Biochar effects on soil biota. A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43: 1812-1836.
- Li Q., Zhai J., Zhang W., Wang M., and Zhou J. 2006. Kinetic studies of adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *Journal of Hazardous Material*, 141: 163.167.
- Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- Loeppert R.H., and Suarez D.L. 1996. Carbonate and Gypsum. In: Sparks, D.L. (Eds). *Methods of Soil Analysis. Part 3. 3<sup>rd</sup> Ed.* Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, pp. 437- 474.
- Lua A.C., Yang T. and Guo J. 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72: 279-287.
- Ma L., Xu R., and Jiang J. 2010. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. *Journal Environmental Science*, 22: 689- 695.
- Nelson D.W., and Sommers L.E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. 3<sup>rd</sup> Ed. In: Sparks, D. L., *et al.*, (Ed). *Methods of Soil Analysis. Part 3- Chemical Methods and Microbiological Properties.* Soil Science of America and American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, pp. 961-1010.
- Norozi M., Tabatabaai S.H., Norozi M.R., and Motaghyan H.R. 2016. Biochar short-term effects of date leaves on maintaining moisture in sandy loam soil. *Journal of Water and Soil Conservation*, 6: 137-150. (In Persian)
- Rajapaksha A.U., Chen S.S., Tsang D.C., Zhang M., Vithanage M., Mandal S., Gao B., Bolan N.S., and 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.
- Regmi P., Garcia Moscoso J.L., Kumar S., Cao X., Mao J., and Schafran G. 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*, 109: 61-69.
- Reyhaniatabar A., and Karimian N. 2008. Kinetics of copper desorption of selected calcareous soils from Iran. *American Eurasian Journal Agricultural Environmental Science*, 4: 287-293.
- Rhoades J.D., Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., Soltanpour P.N., and Sumner M.E. 1996. Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. *Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical Methods*, pp. 417-435.
- Sacmaci S., Kartal S., and Sacmaci M. 2012. Determination of Cr (III), Fe (III), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions by FAAS in environmental samples after separation and preconcentration by solvent extraction using a triketone reagent. *Environmental Bulletin*, 21: 1563-70.
- Sefidgar shahkolaie S., Barani Motlagh M., Dordipour E. and Khormali F. 2020. Effects of organic and inorganic amendments on fractionation of cadmium during incubation time in a contaminated calcareous soil. *Applied Soil Research*, 8(3): 14-26. (In Persian)
- Sharpley A.N. 1983. Effect of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption. *Soil Science Society of America*, 47: 462- 467.

- Shen X., Huang D., Zhu H., Wang Sh., Xu Ch., He Y., Luo Z., and 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.
- Smith SR. 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste compost compared to sewage sludge. *Environment International*, 35: 142-56.
- Song W., and Guo M. 2012. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 94: 138-145.
- Sparks DL, 1986. Soil Physical Chemistry. Kinetics of Reactions in Pure and Mixed Systems. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 83- 145.
- Sumner M.E., Miller W.P., Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., and Johnston C.T. 1996. Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients. Methods of Soil Analysis. Part 3- Chemical Methods, pp. 1201-1229.
- Tan Z., Wang Y., Kasiuliene A., Huang C., and Ai P. 2017. Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19: 761-774.
- Thomas G.W. 1996. Soil pH and Soil Acidity. In: D.L. Sparks *et al.*, (Eds) Methods of Soil Analysis. part 3-American Society of Agronomy., Madison. WI, pp. 475-490.
- Tarley CRT, Ferreira SLC, and Arruda MAZ. 2004. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, 77: 163-175.
- Usman A.R.A., Ahmad M., El-Mahrouky M., Al-Omran A., Ok Y.S., Sallam A.S., El-Naggar A.H., and Al-Wabel M.I. 2016. Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO<sub>3</sub> removal from aqueous solutions. *Environmental Geochemistry and Health*, 38: 511–521.
- Ullah H., Noreena Fozia S., Rehman A., Waseem A., Zubair S., Adnana M., and Ahmad I. 2017. Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: 10-18.
- Vithanage M., Rajapaksha A.U., Zhang M., Thiele-Bruhn S., Lee S.S., and Ok Y.S. 2015. Acid-activated biochar increased sulfamethazine retention in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 2175–2186.
- Wang H., Gao B., Wang S., Fang J., Xue Y., and Yang K. 2015. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO<sub>4</sub> treated hickory wood. *Bioresource Technology*, 197: 356–362.
- Wang J., and Wang S. 2019. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. *Journal of Cleaner Production*, 227: 1002-1022.
- Wongrod S., Simon S., van Hullebusch E.D., Lens P.N., and Guibaud, G. 2018. Changes of sewage sludge digestate-derived biochar properties after chemical treatments and influence on As (III and V) and Cd (II) sorption. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 135: 96-102.
- Zhang Q.P., Liu Q.C., Li B., Yang L., Wang C.Q., Li Y.D., and Xiao R. 2017. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. *Chemosphere*, 175: 332–340.



## Kinetics of Cu Desorption in a Cu -Contaminated Sandy Loam Soil Using Modified Biochar

Zahra Dianat Maharluei<sup>1\*</sup>, Majid Fekri<sup>2</sup>

(Received: October 2020 Accepted: April 2021)

### Abstract

Pollution and accumulation of heavy metals in the soil are the most important environmental challenges that threaten the lives of plants, animals and humans. One of the effective methods to reduce the harmful effects of heavy metals in contaminated soils is the application of biochar as a soil amendment. In this study, the efficiency of almond soft husk and rice husk biochars (temperature of 500 °C) as well as their modified biochars with NaOH and HNO<sub>3</sub> were investigated to reduce soil contamination by copper. The experiment was performed in a factorial experiment in a completely randomized design with three replications. For this purpose, two biochar treatments of almond soft husk and rice husk (unmodified and modified with NaOH and HNO<sub>3</sub>) were used in two levels (without biochar as a control and 4% by weight). Copper was added in the soil of each pots in three levels (0, 50 and 200 mg kg<sup>-1</sup>) from the copper sulfate salt source (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O). In this regard, different kinetics desorption models of copper were evaluated. Copper concentrations in different time periods (from 30 minutes to 48 hours) were determined using EDTA method in the samples. The results showed that the application of modified biochars at different times caused a significant reduction in copper desorption compared to the control treatment. There was a statistically significant difference between almond soft husk and rice husk and also between different Modified biochar at 5% level. Modified rice husk is more effective than almond soft husk. Sodium hydroxide-modified rice husk biochar reduced copper by 21% and 37%, respectively, compared to almond soft husk modified biochar at 50 and 200 mg kg<sup>-1</sup> in 480 minutes, respectively. The power function was introduced as the best Copper desorption kinetics equations due to its high values coefficient of determination (R<sup>2</sup>) and low values standard error of estimation (SE).

**Key words:** Rice husk, Nitric acid, Sodium hydroxide, Almond soft husk, Power function equation.

Dianat Maharluei Z., and Fekri M. 2022. Kinetics of Cu desorption in a Cu -contaminated sandy loam soil using modified biochar. *Applied Soil Research*. 10 (1): 29-45.

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman

<sup>2</sup> Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman

\* Corresponding Author Email: [zahradianat@agr.uk.ac.ir](mailto:zahradianat@agr.uk.ac.ir)