

مقاله علمی-پژوهشی

## بررسی تأثیر بایوچارهای مهندسی شده بر سینتیک واجذب سرب در خاک آهکی آلوده

زهرا دیانت مهارلویی<sup>۱\*</sup> - مجید فکری<sup>۲</sup> - مجید محمود آبادی<sup>۳</sup> - اسما سلجوقی<sup>۴</sup> - مجید حجازی مهریزی<sup>۵</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۴

### چکیده

در سال‌های اخیر، برخی از محققین بر این باورند که کاربرد بایوچار خام در محیط‌های بسیار آلوده نمی‌تواند بر جذب آلاینده‌های مختلف موثر باشد، بنابراین به منظور حل این مشکل، بایوچارهای مهندسی شده با خصوصیات و ساختارهای جدید را پیشنهاد کردند. با توجه به این مساله، در این پژوهش با کاربرد دو نوع بایوچار (پوست نرم بادام و پوست برنج) اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{HNO}_3$  در سطوح صفر و ۴ درصد وزنی به خاک هر گلدان افزوده و به مدت یک ماه در شرایط رطوبت مزرعه‌ای نگهداری شدند. سپس سرب در سه سطح صفر، ۳۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به خاک گلدان‌ها اضافه گردید در همان شرایط قبلی به مدت ۵ ماه نگهداری شدند. بعد از گذشت ۵ ماه آنکوباسیون، سینتیک واجذب سرب در خاک مورد مطالعه بررسی گردید. نتایج نشان داد که در زمان‌های آغازین سرعت واجذبی سریع (۳۰ دقیقه اولیه) و به دنبال آن واجذبی با سرعتی کمتر (۸ ساعت) تا در نهایت رسیدن به تعادل در نمونه‌ها مشاهده گردید. تغییرات حاصله از میزان آزاد سازی سرب در خاک تیمار شده نسبت به شاهد نشان‌دهنده تأثیر مثبت بایوچارهای اصلاح شده در این تحقیق می‌باشد. افزودن بایوچار پوست نرم بادام و پوست برنج اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{HNO}_3$  به خاک منجر به کاهش واجذب سرب در تمام زمان‌های عصاره‌گیری نسبت به تیمار شاهد گردید، در حالیکه بایوچار پوست برنج در مقایسه با بایوچار پوست نرم بادام تأثیر بیشتری را در کاهش واجذبی سرب نشان داد. همچنین کمترین میزان واجذبی مربوط به بایوچار پوست برنج اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پوست برنج، پوست نرم بادام، سرب،  $\text{HNO}_3$ ،  $\text{NaOH}$

### مقدمه

ذوب فلز، آفت‌کش‌ها، لجن فاضلاب، کودهای دامی و کمپوست به محیط زیست اضافه می‌شوند بلکه دود خروجی از وسایل نقلیه نیز عامل افزایش این عنصر در منابع مختلف هوا، آب و خاک می‌باشد (۳). سرب توسط گیاهان جذب می‌شود، به راحتی وارد زنجیره غذایی شده و صدمات جبران ناپذیری را به محیط زیست وارد می‌سازد. همچنین از پتانسیل ایجاد مسمومیت برای انسان و سایر موجودات زنده برخوردار می‌باشد. سرب با ایجاد سمیت و تغییر در شاخص‌های فیزیولوژیکی رشد گیاهان سبب کاهش محصول در زمین‌های کشاورزی شده و به این ترتیب باعث بروز مشکلات جدی در امر کشاورزی می‌گردد (۲۹). سرب به شکل  $\text{pb}^{+2}$  در بدن انسان جذب و بطور عمده در استخوان‌ها، کلیه و کبد تجمع می‌یابد. سرب در غلظت‌های بالا، باعث انقباض‌های عضلانی و کم‌خونی می‌شود. همچنین از اثرات مزمن آن، می‌توان به بی‌خوابی، یبوست، بی‌اشتهایی و دردهای عضلانی اشاره کرد (۳۲).

تحقیقات زیادی جهت استفاده از روش‌های جایگزین و نوین برای پاکسازی محیط زیست از فلزات سنگین انجام گرفته است (۵۱). پاکسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین یکی از کارهای دشوار مهندسی محیط زیست می‌باشد. بدین منظور در سراسر جهان صنایع

امروزه آلودگی خاک از مسائل زیست محیطی مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد. فعالیت‌های صنعتی باعث آلودگی و تجمع فلزات سنگین در خاک می‌شوند آلودگی خاک به طور قابل توجهی کیفیت محیط زیست را کاهش می‌دهد و سلامتی انسان را تهدید می‌کند (۹). آلودگی خاک به فلزات سنگین به دلیل اثرات مخرب آن در محیط زیست تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است. فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی تجزیه‌پذیر نمی‌باشند. این واقعیت، فلزات سنگین را به یکی از خطرناکترین گروه آلاینده‌های زیست محیطی مبدل ساخته است (۴۸). سرب یکی از فلزات سنگین می‌باشد که در محیط‌زیست نه تنها از طریق عملیات معدن‌کاوی، فعالیت‌های

۱، ۲، ۳ و ۵ - به ترتیب دانشجوی دکتری، استادان و دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۴ - استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران  
(\*) نویسنده مسئول: Email: zahradianat@agr.uk.ac.ir

DOI: 10.22067/jsw.v34i5.86783

## مواد و روش‌ها

### ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

جهت انجام این پژوهش، مقدار کافی خاک از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری از مزرعه دانشکده کشاورزی شهید باهنر کرمان جمع-آوری شد. پس از هوا خشک کردن نمونه‌ها و عبور از الک دو میلی-متری، برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه شامل بافت خاک به روش هیدرومتر (۷)، قابلیت هدایت الکتریکی خاک در عصاره گل اشباع (۴۱)، pH در خمیر اشباع (۴۵)، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به روش استات سدیم (۴۴)، مقدار کربن آلی خاک به روش اکسایش تر (۳۶)، کربنات کلسیم معادل خاک به روش خنثی کردن با اسید کلریدریک (۴) اندازه‌گیری شد و عناصر کم مصرف و سرب با روش عصاره‌گیری با دی تی پی ۱ و تعیین غلظت با دستگاه جذب اتمی (۲۸) اندازه‌گیری شد (جدول ۱).

### تهیه و تجزیه آزمایشگاهی بایوچار مورد استفاده

جهت تهیه بایوچارها (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) شود. سپس به مدت چهار ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره قرار داده شدند تا زغالی که به آن بایوچار می‌گویند، تولید گردد (۱۹). دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به این دلیل انتخاب گردید زیرا بین دو دمای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، دمای کمتر از ۳۰۰ همه بقایا به بایوچار تبدیل نمی‌شود و در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد عملکرد به شدت کاهش می‌یابد (۳۰). پس از آسیاب کردن بایوچار و عبور از الک ۰/۵ میلی‌متری، برخی از ویژگی‌های شیمیایی آن اندازه‌گیری گردید (جدول ۲). pH و قابلیت هدایت الکتریکی بایوچار با روش هالاسچاک (۲۰)، ظرفیت تبادل کاتیونی با روش گاسکین و همکاران (۱۸)، جرم مخصوص ظاهری، جرم مخصوص حقیقی و تخلخل با روش سونگ و گتو (۴۲)، نیتروژن کل به روش کلدال (۸) اندازه‌گیری شدند. یک گرم از بایوچار پوست برنج به منظور تجزیه شیمیایی، در کوره الکتریکی به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس خاکستر شد و سپس در اسید کلریدریک دو نرمال حل شده و پس از عبور از کاغذ صافی با آب مقطر به حجم رسانده و غلظت آهن، منگنز، روی، مس و سرب با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید.

مجبور شدند مقدار ورودی عناصر سمی به محیط‌زیست را کاهش دهند (۱۰). بنابراین به کارگیری روش‌های مؤثر که افزون بر رفع آلودگی در محل، کم هزینه باشد و اثرات جانبی آن سلامت محیط زیست را به خطر نیندازد، بسیار حیاتی می‌باشد. یکی از روش‌های مناسب برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، جذب سطحی عناصر توسط مواد جاذب می‌باشد (۲۲). روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، ارزان و در دسترس بودن انواع مختلف جاذب‌ها، روشی ساده و نوین در راستای کاهش تحرک و زیست‌فراهمی این فلزات می‌باشد (۳۹).

یکی از روش‌های تثبیت فلزات سنگین در خاک استفاده از بایوچار می‌باشد. کاربرد بایوچار با توجه به ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه بالای آن و حضور کربوکسیل، فنولیک، هیدروکسیل و دیگر گروه‌های عاملی که شامل اکسیژن‌های سطحی‌اند، قادر است آلاینده‌های حاصل از آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین را کاهش دهد، موجب تثبیت فلزات سنگین و بهبود وضعیت گیاه و خاک از لحاظ آلودگی شوند (۵۰). بایوچار زیست توده پیرولیز شده در شرایط اکسیژن کم یا فاقد اکسیژن می‌باشد و به عنوان ماده‌ای برای کاهش آلودگی ناشی از فلزات سنگین و آلودگی‌های آلی در خاک‌های آلوده شناخته می‌شود (۵). اصلاح شیمیایی می‌تواند سطح بایوچار را تغییر دهد و باعث افزایش ظرفیت جذب در بایوچار اصلاح شده می‌گردد (۱۴). پس از اصلاح بایوچارها، گروه‌های کربوکسیلی دارای بار منفی در بایوچارها، پیوندهای بیشتری با فلزات دارای بار مثبت تشکیل می‌دهند بنابراین جذب فلزات سنگین را در خاک افزایش می‌یابد (۴۷). اصلاح شیمیایی بایوچار توسط مواد اصلاح‌کننده قلیایی سبب افزایش تخلخل و سطح ویژه در بایوچار می‌گردد (۱۳). همچنین بایوچار اصلاح شده با  $H_2SO_4/HNO_3$  دارای گروه‌های کربوکسیل بیشتری می‌شوند و در نتیجه سبب کاهش تحرک Cu، Pb و Zn در خاک می‌شوند (۴۶). هدف اصلی از تثبیت فلزات سنگین، کاهش غلظت بخش سمی فلزات با قابلیت تحرک و دسترسی بالا برای گیاهان و کاهش پتانسیل آشوبی می‌باشد (۲۶). بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده در بالا، هدف پژوهش حاضر تثبیت فلزات سنگین با کاربرد روش‌های ارزان قیمت امری کاملاً ضروری به نظر می‌رسد. از آنجایی که پوست برنج و پوست نرم بادام به فراوانی و با قیمت بسیار کم، قابل دسترس می‌باشد. ضمن آن که تجمع آن در اطراف اراضی کشاورزی و باغ‌ها سبب آلودگی محیط‌زیست و شرایط نامساعد در این مناطق می‌گردد. در این پژوهش به بررسی تاثیر بایوچارهای پوست برنج و پوست نرم بادام اصلاح شده با NaOH و  $HNO_3$  بر سینتیک و جذب سرب در خاک آهکی آلوده پرداختیم.

جدول ۱- برخى ويژگيهاى فيزيكى و شيميايى خاک مورد آزمون  
Table 1- Selected chemical and physical properties of the soil studied

| خاصيت<br>Property                     | واحد<br>Unit                            | مقدار<br>Value            |
|---------------------------------------|---|---------------------------|
| بافت<br>Soil texture                  | -----                                   | (لوم شنى)<br>(Sandy loam) |
| كربن آلى<br>OC                        | (%)                                     | (0.69 ±0.04)              |
| كربنات كلسيم معادل<br>CCE             | (%)                                     | (8.32 ±0.06)              |
| قابليت هدايت الكتريكي<br>EC           | (dS m <sup>-1</sup> )                   | (2.18 ±0.03)              |
| پهاس (خمير اشباع)<br>pH               | -----                                   | (7.50 ±0.08)              |
| ظرفيت تبادل كاتيوني<br>CEC            | (cmol <sub>(+)</sub> kg <sup>-1</sup> ) | (8.93 ±0.05)              |
| منگنز قابل استخراج با DTPA<br>DTPA-Mn | (mg kg <sup>-1</sup> )                  | (1.74 ±0.03)              |
| مس قابل استخراج با DTPA<br>DTPA-Cu    | (mg kg <sup>-1</sup> )                  | (0.5 ±0.03)               |
| آهن قابل استخراج با DTPA<br>DTPA-Fe   | (mg kg <sup>-1</sup> )                  | (1.52 ±0.04)              |
| روى قابل استخراج با DTPA<br>DTPA-Zn   | (mg kg <sup>-1</sup> )                  | (0.72 ±0.03)              |
| سرب قابل استخراج با DTPA<br>DTPA-Pb   | (mg kg <sup>-1</sup> )                  | (ناچيز)                   |

#### تهيه بايوچار اصلاح شده

اعمال تيمارهاى آلودگى سرب با توجه به حدود غلظت مجاز آن در خاک و شدت آلودگى اين عنصر در خاکهاى کشور انتخاب گرديد (۱). به گونه‌اى كه دامنه‌اى از غلظت صفر سرب تا چندين برابر غلظت مجاز را پوشش مى‌دهد. بنا بر اين، غلظت‌هاى سرب در دو سطح ۳۰۰ و ۶۰۰ ميلي‌گرم در كيلوگرم خاک انتخاب گرديد. و سپس خاک در همان شرايط قبلى به مدت ۵ ماه نگهدارى گرديد (۳۱).

براي تهيه بايوچار اصلاح شده با (NaOH و HNO<sub>3</sub>) از روش فن و همكاران (۱۶) با اعمال تغييرات استفاده گرديد. يك گرم بايوچار به ۱۰۰ ميلي‌ليتر آب مقطر اضافه شده و سپس ۱۰ ميلي‌ليتر اسيد نيتريك غليظ (يا ۱۰ گرم NaOH) به آن اضافه شد. در دماى ۶۰ درجه سانتى‌گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سرانجام با استفاده از سانترifiوژ فيلتر شد و چندين بار با آب مقطر شسته شد تا pH خنثى شود. پودر حاصل در دماى ۷۰ درجه سانتى‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشك شد.

#### بررسى سينتيك وا جذب سرب در خاک تحت تاثير بايوچار اصلاح شده با (NaOH و HNO<sub>3</sub>)

جهت مطالعات تغييرات سينتيك وا جذب سرب در دوره زمانى ۵ ماه پس از خوابانيدن، نمونه‌هاى ۵ گرمى خاک را در لوله‌هاى سانترifiوژ ۵۰ ميلي‌ليترى ريخته و سپس ۲۵ ميلي‌ليتر از عصاره‌گير EDTA ۰/۰۱ مولار (۱۲) به نمونه‌ها (۴۸ نمونه) افزوده و در دستگاه تكان دهنده به صورت جداگانه و براي دوره‌هاى زمانى مختلف (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقيقه) با سرعت ۱۵۰ دور بر دقيقه تكان داده شد. پس از اتمام هر زمان تكان دادن، لوله‌ها به مدت ۱۵ دقيقه در دستگاه گريز از مركز قرار داده شد و سپس محلول زلال رويى از كاغذ صافى عبور و سپس غلظت سرب،

#### طرح و آزمون گلخانه‌اى

جهت انجام آزمون، سه كيلوگرم خاک را درون گلدان‌ها ريخته سپس دو تيمار بايوچار پوست نرم بادام و پوست برنج اصلاح شده در دو سطح (صفر و چهار درصد وزنى) به خاک هر گلدان افزوده و كاملاً مخلوط شد و به مدت يك ماه در شرايط رطوبت مزرعه‌اى (تنظيم شده با روش توزين) در گلخانه خواباننده شد. بعد از يك ماه خوابانيدن (۳۷)، سرب (Pb<sup>2+</sup>) در دو سطح (۳۰۰ و ۶۰۰ ميلي‌گرم بر كيلوگرم) از نمك نيترات سرب به خاک هر گلدان افزوده و كاملاً مخلوط شد.

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 کرده تا به عنوان نمونه برای زمان‌های بعدی استفاده شود).

جدول ۲- برخی ویژگی‌های شیمیایی بایوچارهای مورد آزمایش  
Table 2- Selected chemical properties of the Biochars tested

| خصوصیت<br>Property                      | واحد<br>Unit                | بایوچار پوست نرم بادام<br>Almond soft Husk Biochar | بایوچار پوست برنج<br>Rice husk Biochar |
|---|-----------------------------|--|--|
| په‌اش (۱:۵)<br>pH (1:5)                 | -----                       | (9.81±0.08)  | (8.75±0.06)                            |
| قابلیت هدایت الکتریکی (۱:۵)<br>EC (1:5) | (dS m <sup>-1</sup> )       | (3.56±0.03)  | (2.93±0.05)                            |
| ظرفیت تبادل کاتیونی<br>CEC              | (cmol(+) kg <sup>-1</sup> ) | (30.86±0.5)  | (37.52±1)                              |
| وزن مخصوص ظاهری<br>Pb                   | (g cm <sup>-1</sup> )       | (0.45±0.03)  | (0.42±0.04)                            |
| وزن مخصوص حقیقی<br>Ps                   | (g cm <sup>-1</sup> )       | (1.07±0.05)  | (1.12±0.07)                            |
| تخلخل<br>F                              | (%)                         | (58±1)   | (62±1)                                 |
| آهن کل<br>Fe                            | (mg kg <sup>-1</sup> )      | (145±1)  | (143.5±0.7)                            |
| روی کل<br>Zn                            | (mg kg <sup>-1</sup> )      | (28.32±0.06)                                       | (3.75±0.03)                            |
| مس کل<br>Cu                             | (mg kg <sup>-1</sup> )      | (8.15±0.5)   | (2.15±0.08)                            |
| منگنز کل<br>Mn                          | (mg kg <sup>-1</sup> )      | (13.45±1)  | (93.85±0.8)                            |
| سرب<br>Pb                               | (mg kg <sup>-1</sup> )      | (ناچیز)  | (ناچیز)                                |

جدول ۳- معادله سینتیکی مورد استفاده در آزمایش  
Table 3-The kinetic equation used in the experiment

| شماره معادله<br>Equation number | مدل سینتیکی<br>Kinetic model              | معادله‌ها<br>Equations                                    | ضرایب<br>Coefficients   |
|---------------------------------|---|---|---|
| (1)                             | مرتبه صفر<br>Zero order                   | $q_t = q_0 - k_0 t$                                       | $K_0$ ثابت سرعت واجذب (mg kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )<br>$k_0$ , desorption rate constant (mg kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )   |
| (2)                             | مرتبه اول<br>First order                  | $\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$                               | $K_1$ ثابت سرعت واجذب (s <sup>-1</sup> )<br>$k_1$ , desorption rate constant (s <sup>-1</sup> )   |
| (3)                             | مرتبه دوم<br>Second order                 | $1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$                                   | $K_2$ ثابت سرعت واجذب [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]<br>$k_2$ , desorption rate constant [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]   |
| (4)                             | مرتبه سوم<br>Third order                  | $1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$                               | $K_3$ ثابت سرعت واجذب [(mg kg <sup>-2</sup> ) s <sup>-2</sup> ]<br>$k_3$ , desorption rate constant [(mg kg <sup>-2</sup> ) s <sup>-2</sup> ]   |
| (5)                             | پخشیدگی سهموی<br>Parabolic diffusion      | $q_t = q_0 - k_p t^{1/2}$                                 | $K_p$ ثابت سرعت واجذب [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>0.5</sup> ]<br>$K_p$ , desorption rate constant [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>0.5</sup> ]   |
| (6)                             | الوویچ ساده شده<br>Elovich                | $q_t = 1/\beta \ln(\alpha_s \beta_s) + (1/\beta_s) \ln t$ | $\alpha_s$ , $\beta_s$ [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ] و $\beta_s$ [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]<br>$\alpha_s$ , (mg kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ), $\beta_s$ [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ], Equations constants |
| (7)                             | تابع توانی<br>Two-constant rate equations | $q_t = a t^b$   | $a$ , $b$ [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ] و $b$ [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]<br>$a$ , (mg kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ), $b$ [(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ], Equations constants                                 |

$q_t$ : مقدار عنصر آزاد شده در زمان  $t$  (ثانیه)  
 $q_0$ : مقدار عنصر آزاد شده در زمان شروع  
 $q_t$ : The amount of element desorbed at time  $t$  (s)  
 $q_0$ : The amount of element desorbed at startup

$$SE = \left( \frac{(\sum (Mt - Mt^*))^2}{n - 2} \right)^{0.5} \quad (1)$$

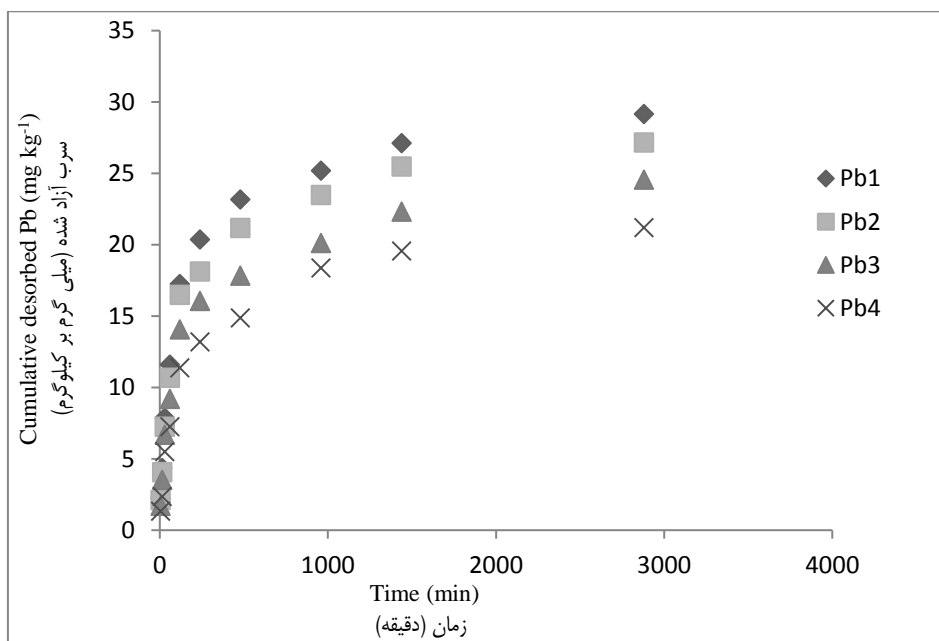
مورد مقایسه قرار گرفت (جدول ۳).

در این رابطه  $Mt$  مقدار فلز آزاد شده ( $mg\ kg^{-1}$ ) در زمان  $t$  (ثانیه)،  $Mt^*$  مقدار فلز برآورد شده ( $mg\ kg^{-1}$ ) از معادلات سرعت در زمان  $t$  (ثانیه)، و  $n$  تعداد مشاهدات می‌باشد. سطوح و نوع بایوچارهای اصلاح شده با علائم اختصاری در جدول ۴ نشان داده شده است.

معادله‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، الویج ساده شده، تابع توانی و پخشیدگی سهموی جهت توصیف سینتیکی واجذب عناصر ذکر شده، مورد استفاده قرار گرفت. معادلاتی که دارای بیشترین ضریب تبیین ( $R^2$ ) و کمترین خطا استاندارد ( $SE$ ) بود به عنوان بهترین معادلات پیش‌بینی‌کننده سینتیک واجذبی سرب در خاک انتخاب شدند. همچنین ضرایب مربوط به معادلات با قدرت پیش‌بینی بالا محاسبه و میانگین این ضرایب بین تیمارهای مختلف

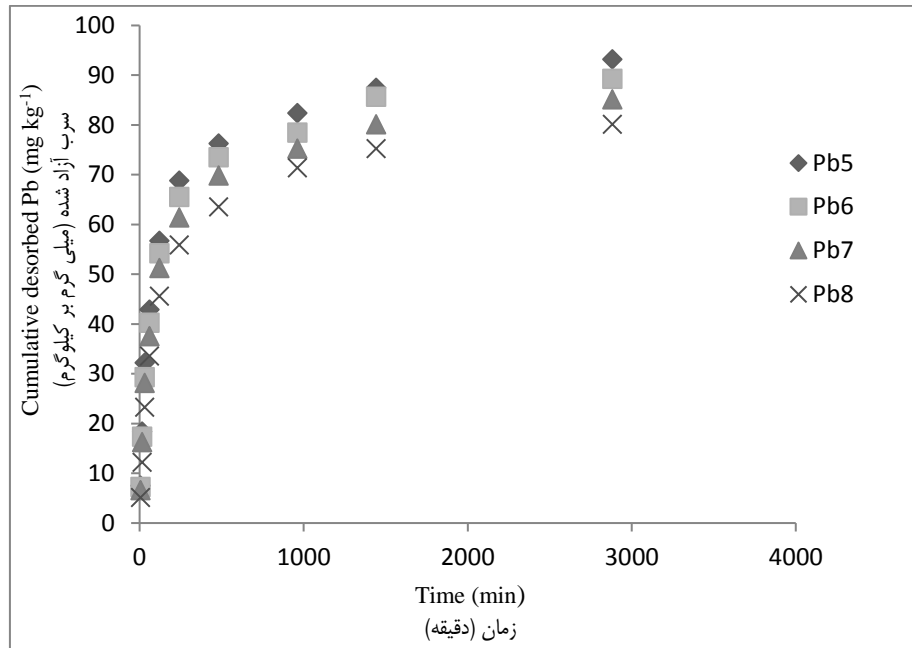
جدول ۴- سطوح و نوع بایوچارهای اصلاح شده در آزمایش  
Table 4- Experimental design for incubation experiment

| تیمارها<br>Treatment                              | اختصار<br>Abbreviation | آلودگی با سرب<br>Pollution with Pb | سطوح آلودگی با بایوچار پوست برنج<br>Level of rice husk biochar (RI) | سطوح آلودگی با بایوچار پوست بادام<br>Level of almond soft husk biochar (AL) |
|---|------------------------|------------------------------------|---|---|
| Pb <sub>300</sub> B <sub>0</sub>                  | Pb1                    | 300 mg kg <sup>-1</sup>            | 0 wt%   | 0 wt%   |
| Pb <sub>300</sub> B <sub>4</sub>                  | Pb2                    | 300 mg kg <sup>-1</sup>            | 4 wt%   | 4 wt%   |
| Pb <sub>300</sub> B <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> | Pb3                    | 300 mg kg <sup>-1</sup>            | 4 wt%   | 4 wt%   |
| Pb <sub>300</sub> B <sub>4</sub> NaOH             | Pb4                    | 300 mg kg <sup>-1</sup>            | 4 wt%   | 4 wt%   |
| Pb <sub>600</sub> B <sub>0</sub>                  | Pb5                    | 600 mg kg <sup>-1</sup>            | 0 wt%   | 0 wt%   |
| Pb <sub>600</sub> B <sub>4</sub>                  | Pb6                    | 600 mg kg <sup>-1</sup>            | 4 wt%   | 4 wt%   |
| Pb <sub>600</sub> B <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> | Pb7                    | 600 mg kg <sup>-1</sup>            | 4 wt%   | 4 wt%   |
| Pb <sub>600</sub> B <sub>4</sub> NaOH             | Pb8                    | 600 mg kg <sup>-1</sup>            | 4 wt%   | 4 wt%   |

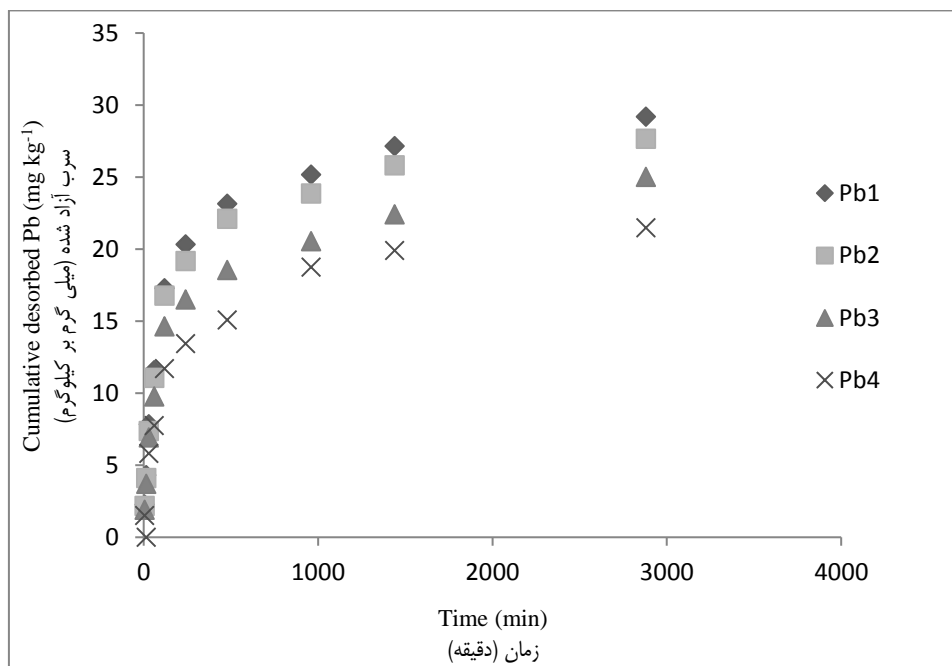


شکل ۱- آزادسازی سرب با زمان در خاک تیمار شده با بایوچار پوست برنج، در غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن

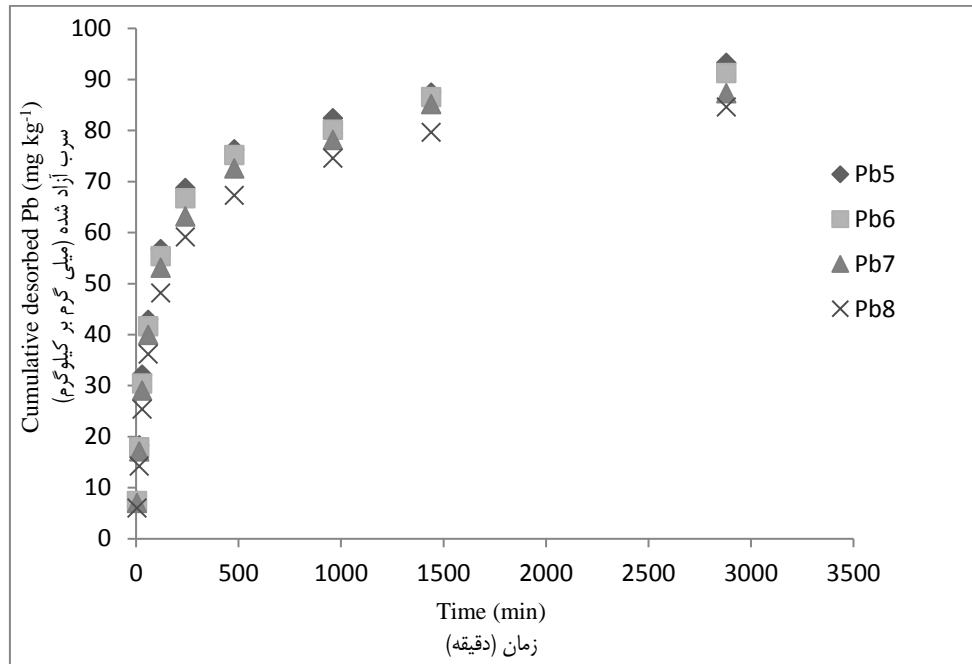
Figure 1- Lead desorption (cumulative) over time in the soil treated with rice husk biochar, at a concentration of 300 mg kg<sup>-1</sup>, 5 months after incubation



شکل ۲- آزادسازی سرب با زمان در خاک تیمار شده با بایوچار پوست برنج، در غلظت ۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن  
 Figure 2- Lead desorption (cumulative) over time in the soil treated with rice husk biochar, at a concentration of 600 mg kg<sup>-1</sup>, 5 months after incubation



شکل ۳- آزادسازی سرب با زمان در خاک تیمار شده با بایوچار پوست نرم بادام، در غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن  
 Figure 3- Lead desorption (Cumulative) over time in the soil treated with almond soft husk biochar, at a concentration of 300 mg kg<sup>-1</sup>, 5 months after incubation



شکل ۴- آزادسازی سرب با زمان در خاک تیمار شده با بایوچار پوست نرم بادام، در غلظت ۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن  
 Figure 4- Lead desorption (Cumulative) over time in the soil treated with almond soft husk biochar, at a concentration of 600 mg kg<sup>-1</sup>, 5 months after incubation

## نتایج و بحث

### سینتیک واجذب سرب در خاک

تأثیر کاربرد بایوچار اصلاح شده پوست نرم بادام و پوست برنج، ۵ ماه بعد از انکوباسیون بر سینتیک واجذب سرب در زمان‌های مختلف (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه) عصاره‌گیری نسبت به تیمار شاهد در شکل‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است.

تغییرات بوجود آمده از اثر زمان بر آزادسازی سرب در خاک‌های تیمار شده، ۵ ماه بعد از خوابانیدن نشان می‌دهد که الگوی واجذب این عنصر در همه نمونه‌ها به شکل یکسانی می‌باشد (شکل‌های ۱، ۲، ۳ و ۴). واجذب سریع اولیه در زمان‌های آغازین واجذب (۳۰ دقیقه اولیه) و به دنبال آن واجذب با سرعتی کمتر (۸ ساعت) و در نهایت رسیدن به تعادل در نمونه‌های تیمار شده و نمونه شاهد مشاهده گردید. تغییرات حاصله از میزان سرب آزاد شده در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک شاهد نشان‌دهنده تأثیر مثبت بایوچارهای به کار برده شده در این تحقیق می‌باشد. هان و همکاران (۲۱) بیان کردند که تغییر شکل فلزات سنگین که به صورت نمک‌های محلول به خاک اضافه می‌شود در ابتدا به صورت سریع اتفاق می‌افتد و سپس به کندی و در بلند مدت واجذب می‌شوند. دانگ و همکاران (۱۵) گزارش کردند که با افزایش زمان، غلظت عناصر آزاد شده افزایش یافته است که در ابتدا این میزان بیشتر و در زمان ۱۰ ساعت به تعادل می‌رسد و سپس با

سرعت کمتری افزایش می‌یابد. یانگ و همکاران (۴۹) در آزمایشی تأثیر pH، اسیدهای آلی و رقابت یون‌ها را بر واجذب سرب در دو خاک با خصوصیات متفاوت بررسی نموده و گزارش کردند که در هر دو خاک واجذب سرب با افزایش pH ۲۰ تا ۱۰۰ درصد کاهش نشان داد. افزودن بایوچار پوست نرم بادام و پوست برنج اصلاح شده به خاک منجر به کاهش واجذب سرب در تمام زمان‌های عصاره‌گیری نسبت به تیمار شاهد گردید، در حالی که بایوچار پوست برنج در مقایسه با بایوچار پوست نرم بادام سبب کاهش چشمگیری در مقدار واجذب سرب نسبت به خاک شاهد گردید. بیشترین میزان واجذب سرب مربوط به خاک بدون تیمار با بایوچار می‌باشد، در حالیکه کمترین میزان واجذب مربوط به بایوچار پوست نرم بادام و پوست برنج اصلاح شده با NaOH می‌باشد، کاربرد بایوچار پوست برنج اصلاح شده سبب کاهش واجذب سرب به مقدار بسیار کمتر در مقایسه با بایوچار پوست نرم بادام اصلاح شده گردید. ایکسیو و همکاران (۴۸) گزارش کردند که بایوچار می‌تواند محتوای مواد آلی و CEC خاک را افزایش داده و همچنین کمپلکس یون‌های فلزات سنگین در خاک را افزایش دهد، بنابراین می‌تواند مقدار فلزات سنگین در خاک را کاهش دهد (۱۱). مطالعات ژنگ و همکاران (۵۲) نشان داد که با افزایش pH، هیدرولیز کاتیون‌های فلزات سنگین افزایش یافته است که باعث تشکیل رسوب‌های این فلزات می‌شود بایوچار در خاک می‌تواند از طریق تشکیل رسوبات و افزایش جذب فلزات، تبدیل فلزات سنگین را از اشکال محلول به اشکال پایدار القا کند، که باعث افزایش راندمان

باعث افزایش مساحت سطح، گروه‌های عملکردی سطح حاوی اکسیژن و ظرفیت تبادل کاتیونی بایوچار حاصل از چوب گردید. یافته‌های حاصل از این کار نشان می‌دهد که برای اصلاح توانایی حذف فلزات سنگین می‌توان از روش اصلاح قلیایی برای بایوچار استفاده کرد و بایوچار اصلاح شده دارای پتانسیل بسیار خوبی به عنوان جاذب جایگزین برای اصلاح محیط زیست می‌باشد (۱۴).

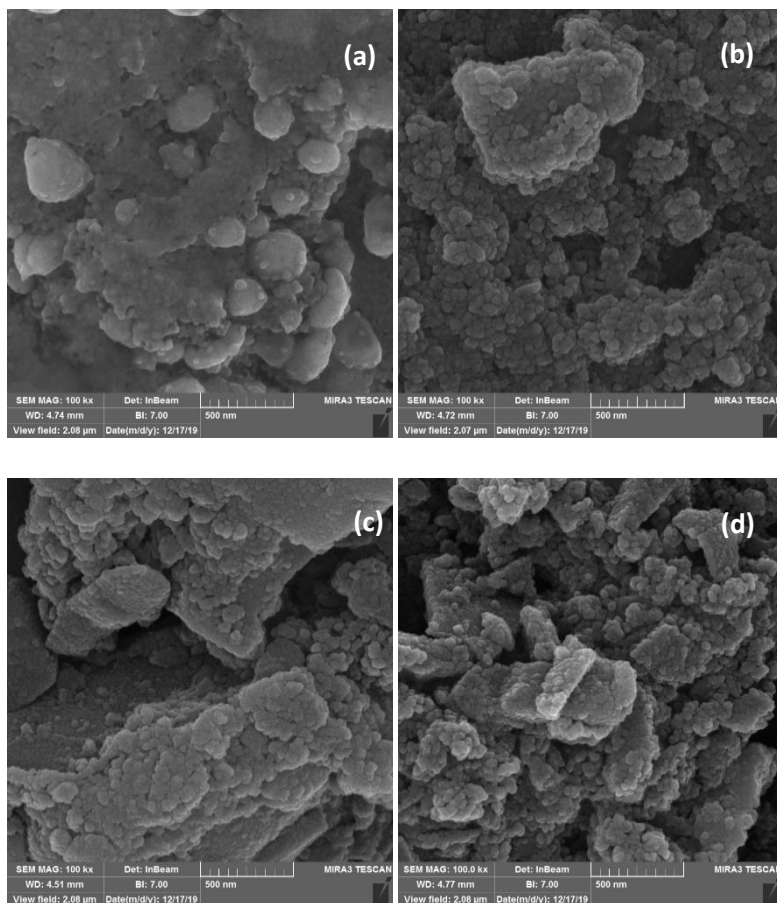
همانطور که در تصاویر FESEM (شکل ۵) مشاهده می‌شود، بایوچار پوست برنج و پوست نرم بادام اصلاح نشده تقریباً ساختار متخلخل دارند. بایوچار پوست برنج اصلاح شده با  $\text{HNO}_3$  و  $\text{NaOH}$  نشان می‌دهد که هر دو باعث افزایش تعداد حفره‌ها در بایوچار شده و این افزایش بیشتر در بایوچار اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  می‌باشد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که میزان حفره‌های ایجاد شده در بایوچار پوست برنج در حضور  $\text{NaOH}$  بیشتر است که می‌تواند بیانگر موفقیت بیشتر این ساختار در کاهش آلودگی‌های مورد نظر در مقایسه با بایوچار اصلاح شده با  $\text{HNO}_3$  باشد. علاوه بر این ایزوترم‌های جذب و دفع ازت برای نیتروژن برای نمونه‌های مختلف نشان داد که مساحت سطح پوست بادام و پوست برنج اصلاح نشده به ترتیب  $1/92$  و  $20/42$  متر مربع در گرم است. اصلاح بایوچار پوست برنج با  $\text{NaOH}$  منجر به افزایش بسیار چشمگیر مساحت سطح از  $20/42$  به  $81/6$  متر مربع در گرم شد که مطابق با تصاویر FESEM بود. از طرف دیگر، اصلاح بایوچار پوست برنج با  $\text{HNO}_3$  تأثیری بر مساحت سطح در مقایسه با بایوچار اصلاح نشده نشان نداد. اما قطر منافذ آن تقریباً دو برابر شده است.

#### مقایسه معادلات سینتیک واجذب سرب

برازش داده‌های واجذبی سرب بوسیله معادلات سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، پخشیدگی سهموی، الوویج ساده شده و تابع توانی بررسی گردید. ضریب‌های ثابت، ضریب تبیین و خطای استاندارد مدل‌های مختلف سینتیکی واجذبی سرب، ۵ ماه بعد از خوابانیدن در (جدول ۵ و ۶) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این معادلات نشان می‌دهد که معادلات سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، و مرتبه سوم به دلیل پایین بودن مقادیر ضریب تبیین قادر به پیش‌بینی قابل قبولی از واجذبی سرب در نمونه‌های خاک نمی‌باشند. با افزایش مرتبه واکنش از مرتبه صفر به مرتبه سه میزان ضریب تبیین کاهش یافته است. برازش داده‌های آزاد شدن سرب از خاک‌ها با معادله پخشیدگی سهموی نشان می‌دهد که به دلیل ضریب تبیین پایین و خطای استاندارد برآورد نسبتاً بالا، این معادله نمی‌تواند معادله قابل قبولی برای توصیف آزاد شدن سرب از خاک مورد مطالعه باشد.

حذف آن‌ها از محیط‌زیست می‌شود. نتایج نشان داد که کاربرد بایوچار پوست برنج و پوست نرم بادام اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  در تیمار  $300$  میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی سرب در خاک نسبت به خاک شاهد در دوره زمانی ۵ ماه بعد از خوابانیدن، مقدار سرب واجذب شده بعد از ۸ ساعت از خاک به ترتیب  $36$  و  $35$  درصد کاهش یافت، در حالی که در تیمار  $600$  میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب با کاربرد بایوچار پوست برنج و پوست نرم بادام اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  نسبت به تیمار شاهد، مقدار سرب واجذب شده بعد از ۸ ساعت از خاک به ترتیب  $17$  و  $13$  درصد کاهش یافت. تحقیقات انجام شده درخصوص تغییرات زیست‌فراهمی عناصر نشان می‌دهد که این عناصر بلافاصله بعد از افزوده شدن به خاک بیشترین فراهمی را دارند و با گذشت زمان پویایی و فراهمی آن‌ها توسط سازوکارهای مختلفی مانند جذب سطحی توسط کلونیدهای خاک، واکنش‌های تبدیلی و کلاته شدن کنترل شده و حلالیت آن‌ها کاهش می‌یابد (۳۳). ما و همکاران (۳۴) بیان کردند که کاهش واجذب سرب و مس در خاک تحت کشت برنج به علت افزایش ماده آلی 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. استوارت و همکاران (۴۳) بیان کردند که مقدار کم ماده آلی در خاک باعث واجذب بیشتر عناصر از خاک می‌شود. پادمانا بهام (۳۸) بیان نمود که با افزایش غلظت سرب خاک، مکان‌های قابل دسترس برای تشکیل پیوند با سرب کاهش یافته اما انرژی مورد نیاز برای جذب سرب افزایش می‌یابد بنابراین مقدار زیادی از سرب مصرفی، واجذب می‌گردد. ژنگ و همکاران (۵۲) گزارش کردند که کاربرد بایوچار حاصل از کاه برنج در یک خاک آلوده، سبب کاهش معنی‌دار غلظت سرب عصاره‌گیری شده به میزان  $94$  درصد نسبت به تیمار شاهد گردید. پوگا و همکاران (۴۰) مشاهده کردند که کاربرد بایوچار بقایای نیشکر در سطوح  $1/5$ ،  $3$  و  $5$  درصد وزنی در یک خاک آلوده سبب کاهش غلظت قابل استفاده سرب (عصاره‌گیری شده توسط DTPA) به میزان  $56$  درصد نسبت به تیمار شاهد شد. در بررسی اثر بایوچار تولید شده از بقایای هرس درختان در دمای  $500$  درجه سانتی‌گراد در سطوح  $0$ ،  $1/5$  و  $10$  درصد وزنی) بر قابلیت دسترسی و آبشویی فلزات سنگین در خاک مشاهده گردید که کاربرد بایوچار سبب کاهش قابل ملاحظه‌ای از کروم در مقایسه با تیمار شاهد شده است (۱۷). بایوچار مهندسی شده چوب درختان که با  $\text{NaOH}$  اصلاح گردید سبب بهبود سطح بایوچار و ظرفیت تبادل کاتیونی آن به طور قابل توجهی گردید. بایوچار اصلاح شده ظرفیت جذب فلزات سنگین (سرب، مس، کادمیم، روی و نیکل) را ( $2/6$  تا  $5/8$  برابر) نسبت به بایوچار شاهد افزایش داده است. بایوچار اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  می‌تواند به عنوان یک جاذب خوب برای جذب فلزات سنگین باشد. این کار نشان داد که اصلاح قلیایی ( $\text{NaOH}$ )





شکل ۵- تصاویر FESEM (a) بایوچار پوسته نرم بادام اصلاح نشده، (b) بایوچار پوسته برنج اصلاح نشده، (c) بایوچار پوست برنج اصلاح شده با  $HNO_3$ ، (d) بایوچار پوسته برنج اصلاح شده با  $NaOH$

Figure 5- FESEM for (a) non-modified almond soft husk biochar, (b) non-modified rice husk biochar, (c)  $HNO_3$ -modified rice husk biochar, and (d)  $NaOH$ - modified rice husk biochar

میزان واجذب و به عبارتی افزایش تثبیت سرب در خاک تیمار شده نسبت به نمونه شاهد می‌باشد. در تابع توانی با کاربرد بایوچار ضرایب a و b نسبت به شاهد کاهش یافت بنابراین سرعت واجذب سرب در خاک نیز کاهش یافت. مقادیر ثابت‌های  $K_p$  و  $q_0$  از معادله پخشیدگی سهموی نسبت به تیمار شاهد کاهش یافته است که نشان‌دهنده کاهش واجذب سرب در نمونه‌های تیمار شده با بایوچار نسبت به تیمار شاهد می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که کاربرد بایوچارهای اصلاح شده با  $NaOH$  در خاک سبب کاهش قابلیت دسترسی سرب در خاک می‌شود. در تابع توانی با کاربرد بایوچارهای اصلاح شده ضرایب a نسبت به شاهد کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش سرعت واجذبی سرب در خاک می‌باشد. واکنش‌های جذب واجذب فلزات سنگین از اجزای اصلی خاک، از جمله فرایندهای مهم در کنترل پویایی و زیست فراهمی این سرب در خاک می‌باشد (۲۵) و (۴۹). زیست فراهمی سرب در خاک به شدت وابسته به رفتار جذب واجذبی خاک می‌باشد (۳۵). فرآیند جذب، غیر پویا شدن سرب را

همچنین، برازش داده‌های رهاسازی سرب از خاک با معادله الویچ نشان می‌دهد که این معادله دارای ضریب تبیین و مقادیر خطای استاندارد برآورد بالایی می‌باشد، لذا نمی‌تواند به عنوان معادله ای مناسب جهت پیش‌بینی واجذبی سرب در خاک مورد مطالعه معرفی شود. استفاده از معادله تابع توانی برای برازش داده‌های آزاد شدن سرب از خاک نشان داد که این معادله به دلیل داشتن ضریب تبیین نسبتاً بالا و دارا بودن مقادیر خطای استاندارد برآورد پایین می‌تواند آزاد شدن سرب را از خاک توصیف کند و به عنوان بهترین معادله جهت توصیف واجذبی سرب در خاک مورد مطالعه معرفی گردد. لی و همکاران (۲۷) معادله تابع توانی را به عنوان بهترین معادله در سینتیک واجذبی سرب در خاک‌های آلوده به این عنصر معرفی کردند. مقادیر ثابت‌های سرعت  $\alpha_s$  و  $\beta_s$  معادله الویچ در خاک تغییرات زیادی را نشان می‌دهد (جدول ۵ و ۶). افزایش مقدار  $\beta_s$  و کاهش مقدار  $\alpha_s$  نشان‌دهنده کاهش سرعت واجذب سرب در خاک می‌باشد، ثابت  $\alpha_s$  بیانگر اثر مثبت بایوچارهای اصلاح شده در کاهش

مختلف انجام دادند دریافتند که در خاک با pH و CEC بالاتر، واجذب عناصر آسانتر صورت می‌گیرد. موادآلی موجود در خاک دارای گروه‌های عاملی مثل کربوکسیل و فنلی متصل به ساختمان حلقوی آروماتیک می‌باشند. این اجزای فعال می‌توانند با عناصر (یون) کمپلکس‌هایی را تشکیل دهند در نهایت واجذب عناصر را کاهش دهند. در یک آزمایش مزرعه‌ای در یک خاک آلوده به سرب و کادمیم در شرایط غرقابی تحت کشت برنج، با کاربرد بایوچار کلش گندم تولید شده در محدوده دمایی بین ۳۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان تثبیت‌کننده دو عنصر سرب و کادمیم استفاده کردند و نشان دادند که افزایش بایوچار به خصوص بایوچار تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش pH خاک، کربن آلی و همچنین سبب کاهش کادمیم و سرب استخراجی از خاک شده است (۶).

افزایش می‌دهد در حالی که فرآیند واجذب، غلظت سرب در محلول خاک را می‌افزاید (۳). واجذبی یون‌های جذب شده از فاز جامد، در حقیقت قابل دسترسی و پتانسیل آبسویی این یون‌ها را در خاک کنترل می‌کنند (۲۲). یانگ و همکاران (۴۹) بیان کردند که از عوامل مهم در کنترل واجذب سرب، پ هاش خاک می‌باشد. کیم و همکاران (۲۴) بررسی تأثیر اسیدهای آلی، pH و زمان را در واجذب سرب از خاک گزارش کردند بیان کردند که pH از عوامل مهم و تأثیرگذار در واجذب فلزات سنگین از خاک می‌باشد. آنها همچنین گزارش کردند که برخی خصوصیات خاک مثل pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، ماده آلی و اکسیدهای منگنز نیز تأثیر مهمی بر واجذب فلزات سنگین از خاک دارند و بیان نمودند که واجذب عناصر، با افزایش زمان ماندن عناصر در خاک، کاهش می‌یابد. کیم و همکاران (۲۴) نیز طی آزمایشی که بر روی دو خاک با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

جدول ۵- ضریب‌های ثابت، ضریب‌های تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی واجذب سرب در خاک تیمار شده با بایوچار پوست برنج، غلظت ۳۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن

Table 5- Fixed coefficients, coefficient of determination ( $R^2$ ) and standard error of estimation (SE) of kinetic equations of lead desorption in treated soil with of rice husk biochar, concentration 300 and 600, 5 months after incubation

|   |            | Pb1                 | Pb2                 | Pb3                 | Pb4                 | Pb5                 | Pb6                 | Pb7                 | Pb8                 |
|---|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| مرتبه صفر<br>Zero order                   | $q_0$      | 11.18               | 10.94               | 9.38                | 7.66                | 41.64               | 39.55               | 37.29               | 32.88               |
|   | $k_0$      | $1 \times 10^{-4}$  | $1 \times 10^{-4}$  | $1 \times 10^{-4}$  | $1 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  |
|   | $R^2$      | 0.57                | 0.58                | 0.62                | 0.63                | 0.54                | 0.55                | 0.55                | 0.57                |
|   | SE         | 6.78                | 6.22                | 5.22                | 4.60                | 21.58               | 20.88               | 19.74               | 18.77               |
| مرتبه اول<br>First order                  | $q_0$      | 2.22                | 2.14                | 1.99                | 1.75                | 3.50                | 3.45                | 3.38                | 3.22                |
|   | $k_1$      | $9 \times 10^{-6}$  | $9 \times 10^{-6}$  | $1 \times 10^{-5}$  | $1 \times 10^{-5}$  | $8 \times 10^{-6}$  | $9 \times 10^{-6}$  | $9 \times 10^{-6}$  | $1 \times 10^{-5}$  |
|   | $R^2$      | 0.36                | 0.37                | 0.38                | 0.38                | 0.33                | 0.34                | 0.34                | 0.34                |
|   | SE         | 0.73                | 0.73                | 0.74                | 0.79                | 0.71                | 0.71                | 0.71                | 0.78                |
| مرتبه دوم<br>Second order                 | $q_0$      | 0.15                | 0.16                | 0.19                | 0.26                | 0.04                | 0.04                | 0.05                | 0.06                |
|   | $k_2$      | $-1 \times 10^{-6}$ | $-1 \times 10^{-6}$ | $-1 \times 10^{-6}$ | $-2 \times 10^{-6}$ | $-3 \times 10^{-7}$ | $-3 \times 10^{-7}$ | $-3 \times 10^{-7}$ | $-4 \times 10^{-7}$ |
|   | $R^2$      | 0.19                | 0.19                | 0.18                | 0.19                | 0.16                | 0.16                | 0.16                | 0.16                |
|   | SE         | 0.12                | 0.13                | 0.16                | 0.22                | 0.04                | 0.04                | 0.04                | 0.06                |
| مرتبه سوم<br>Third order                  | $q_0$      | 0.04                | 0.05                | 0.07                | 0.12                | 0.01                | 0.01                | 0.01                | 0.01                |
|   | $k_3$      | $-4 \times 10^{-7}$ | $-4 \times 10^{-7}$ | $-6 \times 10^{-7}$ | $-1 \times 10^{-6}$ | $-3 \times 10^{-8}$ | $-3 \times 10^{-8}$ | $-4 \times 10^{-8}$ | $-6 \times 10^{-8}$ |
|   | $R^2$      | 0.11                | 0.10                | 0.10                | 0.11                | 0.11                | 0.11                | 0.11                | 0.11                |
|   | SE         | 0.06                | 0.07                | 0.11                | 0.18                | 0.01                | 0.01                | 0.01                | 0.01                |
| پخشیدگی سهموی<br>Parabolic diffusion      | $q_0$      | 7.11                | 6.47                | 5.45                | 4.09                | 26.94               | 25.22               | 23.67               | 19.57               |
|   | $k_p$      | 0.11                | 0.11                | 0.11                | 0.11                | 0.21                | 0.21                | 0.18                | 0.18                |
|   | $R^2$      | 0.81                | 0.81                | 0.84                | 0.85                | 0.79                | 0.78                | 0.79                | 0.81                |
|   | SE         | 4.61                | 4.19                | 3.42                | 2.91                | 15.10               | 14.51               | 13.66               | 12.70               |
| الویچ ساده شده<br>Elovich                 | $\alpha_s$ | 25.48               | 23.76               | 21.11               | 19.62               | 74.16               | 72.81               | 69.54               | 70.75               |
|   | $\beta_s$  | 3.41                | 3.80                | 4.31                | 4.63                | 12.58               | 13.22               | 13.89               | 14.32               |
|   | $R^2$      | 0.98                | 0.98                | 0.99                | 0.99                | 0.99                | 0.99                | 0.99                | 0.99                |
|   | SE         | 1.35                | 1.23                | 0.92                | 0.90                | 3.77                | 3.71                | 3.32                | 3.04                |
| تابع توانی<br>Two-constant rate equations | a          | 1.80                | 1.31                | 1.11                | 1.03                | 0.49                | 0.41                | 0.32                | 0.15                |
|   | b          | 0.43                | 0.41                | 0.41                | 0.41                | 0.41                | 0.37                | 0.37                | 0.37                |
|   | $R^2$      | 0.90                | 0.91                | 0.91                | 0.91                | 0.90                | 0.90                | 0.90                | 0.90                |
|   | SE         | 0.29                | 0.29                | 0.29                | 0.30                | 0.31                | 0.30                | 0.31                | 0.33                |

جدول ۶- ضریب‌های ثابت، ضریب‌های تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی و جذب سرب در خاک تیمار شده با بایوچار پوست نرم بادام، غلظت ۳۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، ۵ ماه بعد از خوابانیدن

Table 6- Fixed coefficients, coefficient of determination ( $R^2$ ) and standard error of estimation (SE) of kinetic equations of Lead desorption in treated soil with of almond soft husk biochar, concentration 300 and 600, 5 months after incubation

|   |            | Pb1                 | Pb2                 | Pb3                 | Pb4                 | Pb5                 | Pb6                 | Pb7                 | Pb8                 |
|---|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| مرتبه صفر<br>Zero order                   | $q_0$      | 11.86               | 11.32               | 9.79                | 7.58                | 41.64               | 40.51               | 38.94               | 35.24               |
|   | $k_0$      | $1 \times 10^{-4}$  | $1 \times 10^{-4}$  | $1 \times 10^{-4}$  | $1 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$  |
|   | $R^2$      | 0.57                | 0.57                | 0.61                | 0.61                | 0.54                | 0.55                | 0.54                | 0.57                |
|   | SE         | 6.77                | 6.47                | 5.33                | 4.41                | 21.59               | 21.18               | 20.62               | 19.44               |
| مرتبه اول<br>First order                  | $q_0$      | 2.22                | 2.17                | 2.04                | 1.82                | 3.50                | 3.47                | 3.43                | 3.31                |
|   | $k_1$      | $9 \times 10^{-6}$  | $9 \times 10^{-6}$  | $1 \times 10^{-5}$  | $1 \times 10^{-5}$  | $8 \times 10^{-6}$  | $9 \times 10^{-6}$  | $9 \times 10^{-6}$  | $9 \times 10^{-6}$  |
|   | $R^2$      | 0.37                | 0.36                | 0.37                | 0.39                | 0.33                | 0.34                | 0.34                | 0.35                |
|   | SE         | 0.73                | 0.73                | 0.72                | 0.74                | 0.71                | 0.71                | 0.71                | 0.74                |
| مرتبه دوم<br>Second order                 | $q_0$      | 0.15                | 0.16                | 0.18                | 0.23                | 0.04                | 0.04                | 0.05                | 0.05                |
|   | $k_2$      | $-1 \times 10^{-6}$ | $-1 \times 10^{-6}$ | $-1 \times 10^{-6}$ | $-2 \times 10^{-6}$ | $-3 \times 10^{-7}$ | $-3 \times 10^{-7}$ | $-3 \times 10^{-7}$ | $-4 \times 10^{-7}$ |
|   | $R^2$      | 0.19                | 0.19                | 0.19                | 0.19                | 0.16                | 0.16                | 0.16                | 0.16                |
|   | SE         | 0.12                | 0.13                | 0.15                | 0.19                | 0.04                | 0.04                | 0.04                | 0.05                |
| مرتبه سوم<br>Third order                  | $q_0$      | 0.04                | 0.05                | 0.06                | 0.09                | 0.01                | 0.01                | 0.01                | 0.01                |
|   | $k_3$      | $-4 \times 10^{-7}$ | $-4 \times 10^{-7}$ | $-5 \times 10^{-7}$ | $-4 \times 10^{-7}$ | $-3 \times 10^{-8}$ | $-3 \times 10^{-8}$ | $-3 \times 10^{-8}$ | $-5 \times 10^{-8}$ |
|   | $R^2$      | 0.11                | 0.11                | 0.11                | 0.11                | 0.09                | 0.09                | 0.09                | 0.09                |
|   | SE         | 0.06                | 0.07                | 0.08                | 0.14                | 0.01                | 0.01                | 0.01                | 0.01                |
| پخشیدگی سهموی<br>Parabolic diffusion      | $q_0$      | 7.06                | 6.77                | 5.84                | 4.44                | 26.99               | 26.01               | 24.77               | 21.40               |
|   | $k_p$      | 0.07                | 0.06                | 0.06                | 0.05                | 0.20                | 0.20                | 0.19                | 0.19                |
|   | $R^2$      | 0.80                | 0.80                | 0.83                | 0.85                | 0.78                | 0.78                | 0.78                | 0.81                |
|   | SE         | 4.60                | 4.42                | 3.55                | 2.91                | 15.11               | 14.75               | 14.28               | 13.13               |
| الویچ ساده شده<br>Elovich                 | $\alpha_s$ | 25.50               | 24.14               | 20.95               | 19.28               | 74.21               | 73.53               | 72.51               | 71.94               |
|   | $\beta_s$  | 3.41                | 3.83                | 4.39                | 4.64                | 13.36               | 13.71               | 14.11               | 14.32               |
|   | $R^2$      | 0.98                | 0.98                | 0.99                | 0.99                | 0.99                | 0.99                | 0.99                | 0.99                |
|   | SE         | 1.36                | 1.35                | 0.97                | 0.85                | 3.78                | 3.67                | 3.53                | 2.95                |
| تابع توانی<br>Two-constant rate equations | a          | 1.54                | 1.15                | 1.07                | 1.03                | 0.49                | 0.45                | 0.38                | 0.09                |
|   | b          | 0.41                | 0.39                | 0.39                | 0.39                | 0.39                | 0.37                | 0.37                | 0.37                |
|   | $R^2$      | 0.90                | 0.90                | 0.90                | 0.92                | 0.90                | 0.90                | 0.90                | 0.90                |
|   | SE         | 0.29                | 0.29                | 0.28                | 0.28                | 0.31                | 0.31                | 0.30                | 0.31                |

## نتیجه‌گیری

کاهش در تیمار بایوچار پوست برنج اصلاح شده با NaOH نسبت به بایوچار پوست نرم بادام بیشتر می‌باشد. می‌توان بیان کرد که بایوچار پوست برنج به دلیل ساختار متخلخل‌تر و ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر موفق‌تر از بایوچار پوست نرم بادام عمل نموده است. با توجه به مطالب فوق‌الذکر ممکن است بتوان کاربرد بایوچار را به عنوان یک ماده اصلاحی در خاک‌های آلوده به این عنصر توصیه نمود. همچنین از بین معادله‌هایی که برای ارزیابی و جذب سرب مورد استفاده قرار گرفت معادله تابع توانی به دلیل ضریب تبیین ( $R^2$ ) بالا و خطای استاندارد (SE) پایین به عنوان بهترین مدل جهت برآورد داده‌ها انتخاب گردید.

به طور کلی مکانیسم‌های جذب فلزات سنگین توسط بایوچار شامل برهمکنش‌های الکترواستاتیک، تبادل یونی، رسوب شیمیایی و تشکیل کمپلکس با گروه‌های عاملی در سطح بایوچار می‌باشد. بایوچار بر روی سطح خود دارای گروه‌های عاملی آلی (هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل) می‌باشد، که می‌توانند ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را افزایش داده و تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین را افزایش دهند. همچنین بار منفی در گروه‌های عاملی در طول زمان و در طی اکسیداسیون در خاک افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، بایوچار اصلاح شده با NaOH باعث کاهش چشمگیری در و جذب سرب نسبت به بقیه تیمارها گردید که این

## منابع

- 1- Abaspour A., Kalbasi M., Haj Rasoliya Sh., and Gholchin A. 2005. Investigating the contamination of some Iranian agricultural lands with cadmium and lead. Ninth Iranian Soil Science Congress, Tehran 543-545. (In Persian)
- 2- Adhikari T., and Singh M.V. 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma* 114: 81-92.
- 3- Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., and Ok Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99: 19-33.
- 4- Allison L.E., and Moodie C.D. 1965. Carbonate. p. 1379 -1396. In C.A. Black (ed.). *Methods of Soil Analysis*. part 2. American. Society. Agronomy, Madison. WI.
- 5- Beesley L., and Marmiroli M. 2011. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution* 159: 474-480.
- 6- Bian R., Joseph S., Cui L., Pan G., Li L., Liu X., and Donne S. 2014. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *Journal of Hazardous Materials* 272: 121-128.
- 7- Bouyoucos G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils. *Agronomy Journal* 54: 464-465.
- 8- Bremner J.M. 1996. Nitrogen Total. In: D.L. Sparks et al., (eds) *Methods of Soil Analysis*. 1085-1122. part 3- American. Society. Agronomy, Madison. WI.
- 9- Canbay M., Aydin A., and Kurtulus C. 2010. Magnetic susceptibility and heavy-metal contamination in topsoils along the Izmit Gulf coastal area and IZAYTAS (Turkey). *Journal of Applied Geophysics* 70: 46-57.
- 10- Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscelny P., and Robens E. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* 56: 91-106.
- 11- Dai S., Li H., Yang Z., Dai M., Dong X., Ge X., Sun M., and Shi L. 2018. Effects of biochar amendments on speciation and bioavailability of heavy metals in coal-mine-contaminated soil. *Human Ecological Risk Assess* 24: 1887-1900.
- 12- 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.
- 13- Dehkhoda A.M., Ellis N., and Gyenge E. 2016. Effect of activated biochar porous structure on the capacitive deionization of NaCl and ZnCl<sub>2</sub> solutions, *Microporous and Mesoporous Materials* 224: 217-228.
- 14- 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.
- 15- Dong D., Zhao X., Hua X., Liu J., and Gao M. 2009. Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in northeast China. *Journal of Hazardous Materials* 162: 1261- 1268.
- 16- 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.
- 17- Fellet G., Marchiol L., Delle Vedove G., and Peressotti A. 2011. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere* 83: 1262-1267.
- 18- 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.
- 19- Hall G., Woodborne S., and Scholes M. 2008. Stable carbon isotope ratios from archaeological charcoal as palaeoenvironmental indicators. *Chemical Geology* 247: 384-400.
- 20- Haluschak P. 2006. Laboratory methods of soil analysis. Canada -Manitoba soil survey 3-133.
- 21- Han F.X., Banin A., and Triplett G.B. 2001. Redistribution of heavy metals in arid- zone soils under a wetting- drying cycle soil moisture regime. *Soil Science Journal* 166: 18- 28.
- 22- Hutchison J.M., Seaman J.C., Aburime S.A., and Radcliffe D.E. 2003. Chromate transport and retention in variably saturated soil columns. *Vadose Zone Journal* 2: 702-714.
- 23- Jiang J., Xu R., Kou M., Jiang T., Yu S., and Li, Z. 2012. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials* 229-230: 145-150.
- 24- Kim B., and McBride M.B. 2006. A test of sequential extraction for determining metal speciation in sewage sludge- amended soils. *Environmental Pollution Journal* 144: 475 - 482.
- 25- Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., and Kozak L.M. 1999. Sorption and desorption kinetics of cadmium from

- soils: influence of phosphate. *Soil Science Journal* 164: 888-898.
- 26- Kumpiene J., Lagerkvist A., and Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. *Waste Management* 28: 215-225.
  - 27- Li J.S., Wang P., and Liu L. 2013. Environmental prediction model for dynamic release of lead in contaminated soil under washing remediation. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering* 18: 55-70.
  - 28- 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.
  - 29- Lone M.I., He Z., Stoffella P.J., and Yang X. 2008. Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: Progresses and perspectives. *Journal Zhejiang University Science* 9: 210-220.
  - 30- 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.
  - 31- Lu S.G., Sun F.F., and Zong Y.T. 2014. Effect of rice husk biochar and coalfly ash on some physical properties of expansive clayey soil (Vertisol). *Catena* 114: 37-44.
  - 32- Luo C., Shen Z., Lou S., and Li X. 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere* 59: 1-11.
  - 33- Ma L.Q., and Gade R.N. 1997a. Chemical Fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal Environmental Science* 26: 259 - 264.
  - 34- Ma L., Xu R., and Jiang J. 2010b. 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.
  - 35- Mouni L., Merabet D., Robert D., and Bouzaza A. 2009. Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on to Amizour soil (Algeria). *Geoderma* 154: 30-35.
  - 36- Nelson D.W., and Sommers L.E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p. 961-1010. 3rd 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.
  - 37- Norozi M., Tabatabaïi 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)
  - 38- Padmanabham, M. 1983. Comparative study of the adsorption - desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) and lead (II) at the goethite solution interface. *Australian Journal Soil Research* 21: 515-525.
  - 39- Park J.H., Ok Y.S., Kim S.H., Cho J.S., Heo J.S., Delaune R.D., and Seo D.C. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere* 31: 142. 77-83.
  - 40- Puga A.P., Abreu C.A., Melo L.C.A., and Beesley L. 2015. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *Journal of Environmental Management* 159: 86-93.
  - 41- 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. p. 417-435. *Methods of Soil Analysis. Part 3- Chemical Methods.*
  - 42- 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.
  - 43- Stewart M.A., Jardine P.M., Barnett M.O., Mehlhoun T.L., Heyder L.K., and McKay L.D. 2003. Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium (III). *Journal Environmental Quality* 32: 129-137.
  - 44- 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. p. 1201-1229. *Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical Methods.*
  - 45- Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. p. 475- 490. In D.L. Sparks et al., (eds) *Methods of Soil Analysis. part 3-American Society of Agronomy., Madison. WI.*
  - 46- Uchimiya M., Bannon D.I., and Wartelle L.H. 2012. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60: 1798-1809.
  - 47- 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.
  - 48- Xu Z., Xu X., Tsang D.C.W., Cao X. 2018. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils. *Environmental Pollution* 242: 1362-1370.
  - 49- Yang J.Y., Yang, X.E. He Z.L., Li T.Q., Shentu J.L., and Stoffella P.J. 2006. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. *Environmental Pollution* 143: 9-15.

- 50- Yu X.Y., Ying G.G., and Kookana R.S. 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere* 76: 665–671.
- 51- Zhang W.X. 2003a. Nano scale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332.
- 52- Zhang R.H., Li Z.G., Liu X.D., Wang B.C., Zhou G.L., Huang X.X., Lin C.F., Wang A.H., and Brooks M. 2017b. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice strawderived biochar. *Ecological Engineering* 98: 183–188.

## Investigating the Effect of Engineered Biochars on Lead Desorption Kinetics in Contaminated Calcareous Soils

Z. Dianat Maharlucci<sup>1\*</sup>- M. Fekri<sup>2</sup>- M. Mahmoodabadi<sup>3</sup>- A. Saljooqi<sup>4</sup>- M. Hejazi<sup>5</sup>

Received: 26-05-2020

Accepted: 25-08-2020

**Introduction:** Today, soil pollution is an important environmental issue that should be taken into account. Industrial activities cause pollution and accumulation of heavy metals in the soil. Soil pollution significantly reduces the quality of the environment and threatens human health. Heavy metals are one of the most important pollutants in the environment, which has received a lot of attention in recent decades. Heavy metal pollution is a serious problem in developing countries and urban areas. Among heavy metals, lead is found in large amounts in the Earth's crust, which has several effects on human health and the environment. Lead is a non-essential element for the plants and one of the most important pollutants, which is toxic even at very low concentrations. Its presence in the culture medium has a negative effect on germination rate, water status in the plant, dry root weight and aerial part of the plant, photosynthesis, absorption of nutrients and enzymatic activity. Much research has been done to use alternative and modern methods to clean the environment of heavy elements. One way to stabilize heavy metals in the soil is to use biochar. Due to its cation exchange capacity and high specific surface area, biochar is able to reduce the pollution caused by organic pollutants and heavy metals, stabilize heavy metals and improve the condition of plants and soil in terms of pollution. The aim of this study was to investigate the effect of modified biochars rice husk and almond soft husk on lead desorption kinetics in contaminated calcareous soil.

**Materials and Methods:** To conduct this research, a sufficient amount of soil from a depth of zero to 30 cm was collected from the farm of Shahid Bahonar Agricultural College in Kerman. Physical and chemical properties of the studied soil were measured after air drying and passing through a 2 mm sieve. To prepare the biochars (rice husk and almond soft husk), the residues, after collection, were air-dried and ground and then packaged in aluminum foil to limit the oxygenation process. They were then placed in an oven at 500 °C for four hours to produce a charcoal called biochar. Also, to prepare the modified biochar (NaOH and HNO<sub>3</sub>), one gram of biochar was added to 100 ml of distilled water and then 10 ml of concentrated acid (or 10 g of alkali) was added to it. Stirring at 60 °C for 24 hours. Finally, it was filtered using a centrifuge and washed several times with distilled water to neutralize the pH. The produced powder was dried at 70 °C for 24 hours. The lead desorption kinetics experiment was studied at several times (5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1440 and 2880 minutes) in two levels of biochar (0 and 4 wt %) and three levels of lead (0, 300 and 600 mg kg<sup>-1</sup>), which were incubated for 5 months under field moisture in a greenhouse.

**Results and Discussion:** The kinetics results showed that the desorption of lead has the same pattern in all the time studied. Early rapid desorption occurred in the early desorption times (initial 30 minutes) followed by low-velocity desorption (8 hours) and finally, equilibrium was observed in the treated and control samples. The significant difference between the amount of lead released from the treated soils and control indicated a positive effect of both used engineered biochars on reducing lead desorption. The highest amount of lead desorption was observed in soil without biochar, while the lowest desorption rate occurred in treatments of rice husk and almond soft husk modified by sodium hydroxide. The application of modified biochar rice husk highly reduced lead desorption, compared to modified biochar almond soft husk.

**Conclusion:** According to the results, the modified biochar with sodium hydroxide caused a significant reduction in lead desorption compared to other treatments, and this reduction was more in biochar rice husk than the almond soft husk one. It can be stated that rice husk biochar has been more successful than almond soft husk biochar due to its more porous structure and cation exchange capacity. Among the equations used for lead

1, 2, 3 and 5- Ph.D. Student, Professor, Professor and Associate Professor in Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran, respectively.

4- Professor in Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

(\*- Corresponding Author Email: zahradianat@agr.uk.ac.ir)

DOI: 10.22067/jsw.v34i5.86783

desorption estimation, the two-constant rate equation was selected as the best model for data fit due to high explanatory coefficient ( $R^2$ ) and low standard error (SE). According to the above, the use of biochar can be recommended as a modifier in lead contaminated soils.

**Keywords:** Almond soft husk, Lead, Nitric acid, Rice husk, Sodium hydroxide