

Cadmium Sorption Kinetics and Isotherm in a Paddy Soil Treated with Magnesium Chloride-Modified Rice Husk Biochar

Bahram Abolfazli Behrooz¹  | Shahin Oustan^{2*}  | Hossein Mirseyed Hosseini³  | Hassan Etesami⁴ 

Introduction

Cadmium (Cd) contamination has been a widespread concern in paddy soils because of its subsequent transfer to the food chain. Biochar amendment is proposed to stabilize Cd in the contaminated soils. However, the pristine biochar shows limited functionality towards Cd sorption in practice. Recently, Mg-modified biochars have attracted much attention for their low toxicity. These biochars are coated by MgO or Mg(OH)₂ precipitates during the pyrolysis process. Magnesium chloride (MgCl₂)-modified biochars have been used widely in the removal of heavy metals from the aqueous solutions. However, there is little literature about their performance in soils. The present study therefore was conducted to investigate the effects of application of unmodified and MgCl₂-modified rice husk biochars on the kinetics and isotherms of Cd sorption in a clayey paddy soil.

Materials and Methods

The unmodified and MgCl₂-modified biochars were produced from rice husk at 600°C. Some relevant characteristics of the produced biochars (including elemental composition, pzc, pH_{1:10}, ash content and BET surface area) were determined. Moreover, the studied soil was taken from a paddy field (0-20 cm) in the Qaemshahr region of Mazandaran province. The biochars (< 0.5 mm) were added to the soil samples at three levels (0, 3, and 5% w/w) and the amended soils were incubated at 25°C for 45 days. Then, the kinetic experiments of Cd sorption at a concentration of 375 mg Cd/L at times of 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24 and 48 hours and the isothermal experiments of Cd sorption at concentrations of 50, 100, 150, 200, 300, 350, 400, 600 and 800 mg Cd/L were performed. In both kinetic and isotherm experiments, a 0.01 M KCl solution was used as the background electrolyte. Finally, the relevant kinetic and isotherm models were fitted to the sorption data and their parameters were calculated.

Results and Discussion

Biochar characterization indicated that modification with MgCl₂ resulted in an increase of the O/C ratio (from 0.27 to 0.48) and pH (from 7.67 to 8.60). This modification also increased the H/C ratio (from 0.032 to 0.071) and the specific surface area (from 195.6 to 231.2 m²/g). As a result, the MgCl₂-modified biochar was more hydrophilic and less carbonized than the unmodified one. Moreover, the characteristic peaks of the MgCl₂-modified biochar (3700, 1428 and 500 cm⁻¹) were present in its FTIR spectrum. The results revealed that about 74 to 89% of the Cd sorption by the soils occurred in times less than 2 hours. With MgCl₂-modification, the sorption equilibration time was reduced from 48 hours to 24 hours. In contrast, the unmodified biochar had no considerable effect on the Cd sorption kinetics. Among the kinetic models, the Elovich model with lower SEE was the best to fit the Cd sorption kinetic data. The intra-particle diffusion model was not satisfactory for Cd sorption on the biochars. Freundlich model with lower SEE well described the Cd sorption isotherms. Application of 3% and 5% MgCl₂-modified biochar increased the Freundlich K_F parameter by 2.4 and 2.8 times as compared to the control. Moreover, the aforementioned treatments increased the heterogeneity parameter of the Freundlich model (n) from 3.48 to 6.08. The Temkin model could not reasonably fit the sorption data. In contrast, the unmodified biochar did not show any considerable effect on the Cd sorption capacity of the clayey soil used in this research. This finding means that the unmodified biochar could not improve the sorption performance of negatively charged soil clay particles.

Conclusions

According to the results obtained, it could be concluded that the Cd sorption behavior of the soil treated with unmodified rice husk biochar was similar to that of the untreated soil. Whereas, the MgCl₂-modification improved both sorption rate and sorption capacity of the soil for Cd. Application of MgCl₂-modified biochar improved the Cd sorption properties of a clayey soil with high intrinsic sorption ability. Thus, this may be a promising approach in remediation of Cd-contaminated paddy soils with the aim of reducing Cd mobility and availability. However, there is

need to do more research to create awareness about the importance of biomass nature as well as pyrolysis temperature, the ratio of $MgCl_2$ to biomass, the mechanism of Cd stabilization and the desorption of Cd from soils treated with $MgCl_2$ -modified biochars.

Keywords: Cadmium availability, Clayey soil, Elovich model, Freundlich model

مجله علمی پژوهشی
فصلنامه علمی پژوهشی
پژوهش‌های محیط زیست

سینتیک و همدمای جذب کادمیم در یک خاک شالیزاری تیمار شده با بیوچار پوسته برنج اصلاح شده با کلرید منیزیم

بهرام ابوالفضلی بهروز^۱ شاهین اوستان^۲ حسین میر سید حسینی^۳ حسن اعتصامی^۴

چکیده

آلودگی خاک‌های شالیزاری به کادمیم (Cd) در کشورهای تولیدکننده برنج یک معضل جدی به شمار می‌رود. به‌علاوه، بیوچار یک اصلاح‌کننده مهم در خاک‌های شالیزاری آلوده به کادمیم می‌باشد. با این حال، ضروری است ظرفیت بیوچار برای جذب این فلز سنگین افزایش یابد. بیوچار اصلاح شده با کلرید منیزیم ($MgCl_2$) به‌طور گسترده‌ای در حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است. با این حال، اطلاعات کمی درباره کارایی آن در خاک وجود دارد. در مطالعه حاضر تأثیر سطوح مختلف (۰، ۳ و ۵ درصد وزنی) بیوچار پوسته برنج اصلاح شده و اصلاح نشده با $MgCl_2$ (تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس) بر سینتیک و همدمای جذب کادمیم در یک خاک شالیزاری با بافت رس شنی بررسی شد. نتایج نشان داد که اصلاح بیوچار با $MgCl_2$ باعث افزایش نسبت O/C از ۰/۲۷ به ۰/۴۸ و افزایش مساحت سطح از ۱۹۵/۶ به $231/2 \text{ m}^2/\text{g}$ شد. خاک‌های تیمار شده با بیوچارها به مدت ۴۵ روز در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور نگهداری شدند. سپس، آزمایش سینتیک جذب در غلظت ۳۷۵ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر در زمان‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت و آزمایش همدمای جذب در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر انجام گرفت. داده‌های سینتیکی جذب کادمیم توسط مدل الوویج با خطای معیار تخمین (SEE) کوچک‌تر توصیف شدند. همچنین، داده‌های همدمای جذب کادمیم توسط مدل فروندلیچ با SEE کوچک‌تر توصیف شدند. کاربرد ۳ و ۵ درصد بیوچار اصلاح شده، پارامتر K_F مدل فروندلیچ برای جذب کادمیم را به ترتیب ۲/۴ و ۲/۸ برابر نسبت به خاک تیمار نشده با بیوچار افزایش داد، در حالی که کاربرد بیوچار اصلاح نشده تأثیری قابل ملاحظه‌ای بر این پارامتر نداشت. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بیوچار پوسته برنج اصلاح شده با $MgCl_2$ قادر به کاهش تحرک و فراهمی کادمیم حتی در یک خاک شالیزاری رس شنی با ظرفیت بالا برای جذب کادمیم بود، هرچند که نتیجه‌گیری قطعی در این مورد منوط به انجام مطالعات واجذب کادمیم است.

واژه‌های کلیدی: خاک رسی، فراهمی کادمیم، مدل الوویج، مدل فروندلیچ

مقدمه

فلزهای سنگین به دلیل غیرقابل تجزیه بودن، سمیت و انباشت‌پذیری در زمره آلاینده‌های اصلی محیط زیست و به‌ویژه خاک هستند. آلودگی خاک به فلزهای سنگین معضلی در مقیاس جهانی است که سلامت انسان و امنیت غذایی را تهدید می‌کند. حضور فلزهای سنگین در خاک می‌تواند طبیعی یا در نتیجه فعالیت‌های انسانی باشد. منابع طبیعی فلزهای سنگین شامل نشر آتشفشانی در جو، انتقال ریزگرد، هواپدگی سنگ‌های غنی از فلز و فوران‌های آتشفشانی است. به‌علاوه، معدن‌کاوی، ذوب فلزها، مصرف مواد شیمیایی و پسماندهای حاوی فلز (آفت‌کش‌ها، کودهای شیمیایی و لجن فاضلاب)، احتراق سوخت‌های فسیلی، فعالیت‌های نظامی و قطعات الکترونیکی (استفاده در تولید و دفع) از منابع مهم انسانی این فلزها در خاک هستند (Khan et al., 2021a). خاک نقشی بنیادی در سلامت غذایی داشته و آلودگی خاک با کاهش کیفیت محصولات کشاورزی، سلامتی انسان را مورد تهدید قرار می‌دهد (Qin et al., 2021). کادمیم (Cd) به‌عنوان یک فلز سنگین، عنصری غیرضروری برای همه موجودات زنده است. این فلز در خاک‌های کشاورزی می‌تواند به سطوح بالایی رسیده و به‌آسانی توسط گیاه جذب

شود. انباشت کادمیم در گیاهان می‌تواند سبب بروز علائم ظاهری مانند لوله شدن برگ، کلروز، کاهش رشد ریشه و شاخساره، قهوه‌ای شدن نوک ریشه و در نهایت مرگ شود. کاهش جذب عناصر غذایی، اختلال در متابولیسم نیتروژن، برهم خوردن تعادل آبی گیاه، ممانعت از باز شدن روزنه‌ها، اختلال در عملکرد غشاءهای سلولی و فتوسنتز از علائم فیزیولوژیک مسمومیت کادمیم هستند (Krantev et al., 2008). تجمع این فلز در بدن انسان می‌تواند منجر به بروز اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، ریه، غدد جنسی و فوق کلیوی و سیستم خون‌سازی شود (Genchi et al., 2020). غلظت کادمیم خاک از ۰/۰۱ تا ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر کرده و به‌طور میانگین ۰/۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kubier et al., 2019). غلظت‌های ۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم عمدتاً به‌عنوان آستانه و حد پایینی ریسک اکولوژیک در نظر گرفته می‌شوند (Toth et al., 2016). کادمیم برخلاف فلزهای سنگینی مانند سرب و مس، تمایل کمی به جذب اختصاصی توسط کانی‌های رس داشته و به‌ویژه در pH‌های اسیدی بیش‌تر به‌صورت غیراختصاصی جذب می‌شود، از این‌رو دارای تحرک بالاتری است (Srivastava et al., 2005). همچنین، سهم جذب اختصاصی تابعی از قدرت یونی بوده و با افزایش آن افزایش می‌یابد. همچنین، هم‌رسوبی کادمیم (به‌ویژه با کربنات کلسیم) بیش‌تر در غلظت‌های بالای کادمیم اتفاق افتاده و جذب شیمیایی آن در غلظت‌های پایین متداول است. با این‌حال، جذب کادمیم در سطوح اکسیدهای فلزی و فسفات‌های کلسیم قابل‌ملاحظه است. کمپلکس شدن کادمیم با مواد آلی محلول، جذب آن را کاهش می‌دهد (Kubier et al., 2019). برخی پژوهشگران جذب کادمیم توسط خاک و اجزای آن را مطلقاً برگشت‌پذیر گزارش کرده و برخی دیگر به‌دلیل پخش به داخل ماتریکس فاز جامد خاک، جذب شیمیایی و رسوب کردن در سطح، یک واجذب ناقص را مشاهده کرده‌اند (Loganathan et al., 2012). فراهمی کادمیم در خاک عمدتاً توسط pH، پتانسیل ریډاکس، ریزجانداران خاک، ماهیت لیگاندهای آلی و معدنی، حضور سایر فلزهای سنگین و گونه گیاهی کنترل می‌شود (Hussain et al., 2021). آلودگی خاک‌های شالیزاری به کادمیم یک معضل جدی برای کشورهای تولیدکننده برنج است. گزارش شده است که غلظت این فلز سنگین در دانه برنج تولیدشده در چین در فاصله سال‌های ۲۰۰۲ تا ۲۰۱۹ رو به فزونی بوده است (Zou et al., 2021). بیوچار یک ماده آلی غنی از کربن با خواص منحصربه‌فرد شامل گروه‌های عاملی متنوع و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل‌توجه، مساحت سطح بالا و مقاومت زیاد در برابر تجزیه است که به‌طور گسترده‌ای در مطالعات حذف فلزهای سنگین از محیط زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. گزارش شده است که بخش تبدالی کادمیم خاک با مصرف بیوچار بین ۲۸ تا ۲۹ درصد کاهش یافت. این رقم برای زئولیت بین ۹ تا ۱۳ درصد بود (Bashir et al., 2018). همچنین، کاربرد ۱۰ درصد بیوچار لجن فاضلاب در یک خاک آلوده (۴/۰۶ mg Cd/kg) جذب کادمیم توسط برنج را ۴۲ درصد کاهش داد (Khan et al., 2018). گزارش شده است که حداقل زیست‌انباشت کادمیم توسط گیاه برنج در خاک‌های آلوده (۵۰ mg Cd/kg) تیمار شده با بیوچار پوسته برنج مشاهده شد (Azhar et al., 2019). برخی مطالعات نشان داده است که ظرفیت جذب بیوچار طبیعی^۱ محدود بوده (Deng et al., 2021) ولی بعد از اصلاح شیمیایی آن افزایش می‌یابد (Qiu et al., 2019; Sizmur et al., 2017). در سال‌های گذشته، اصلاح شیمیایی بیوچار به‌منظور افزایش ظرفیت جذب با ترکیبات شیمیایی مانند کلرید منیزیم (Zhang et al., 2020)، فریت منیزیم (Gao et al., 2019)، پرمنگنات پتاسیم (Wang et al., 2015)، دی‌سولفید مولیبدن (Khan et al., 2021b)، و اکسی‌هیدروکسید آهن (Zhu et al., 2020) مورد توجه قرار گرفته است. زمانی که اصلاح شیمیایی قبل از پیرولیز انجام شود به آن پیش‌پیرولیز^۲

۱ -Pristine biochar

۲ -Pre-pyrolysis

و زمانی که بعد از آن انجام شود به آن پس‌پیرولیز^۱ گفته می‌شود (Sizmur et al., 2017). وقتی ماده شیمیایی مورد نیاز برای اصلاح بیوپچار در حین فرایند پیرولیز افزوده شود به آن بیوپچار کوپیرولیز^۲ گفته می‌شود (Li et al., 2021). به دلیل سمیت کم (به‌منظور جلوگیری از آلودگی ثانویه) و ظرفیت جذب زیاد برای بیوپچارهای اصلاح‌شده با ترکیبات منیزیم، اصلاح بیوپچار با این ترکیبات بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است (Deng et al., 2021). اصلاح بیوپچار با ترکیبات منیزیم عمدتاً بر پایه مکانیسم ایجاد پوشش اکسید منیزیم در سطح بیوپچار در طی فرایند پیرولیز استوار است (Creamer et al., 2018). افزایش ظرفیت جذب در بیوپچارهای اصلاح‌شده با ترکیبات منیزیم (تولید اکسید یا هیدروکسید منیزیم در سطح بیوپچار) به ارتقای خواص فیزیکی (Xiao et al., 2018) مانند مساحت سطح و حجم منفذی (Yin et al., 2021) و نیز افزایش واکنش‌پذیری سطح (Zhang et al., 2020) نسبت داده می‌شود. علت افزایش مساحت سطح، تجزیه $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ در دماهای بالا و تولید بخارهای H_2O و HCl است. همچنین، بلورهای $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$ تولیدشده در سطح بیوپچار سبب تبادل بین یون‌های منیزیم و فلز سنگین می‌شوند (Zhang et al., 2020). این پژوهشگران دریافتند که اصلاح بیوپچار پسماند پوسته خرچنگ کارخانه‌های کنسروسازی با $MgCl_2$ ، ظرفیت آن برای حذف سرب از محلول‌های آبی را در مقایسه با بیوپچار اصلاح‌نشده به‌مقدار ۱۳/۴ درصد افزایش داد. در مطالعه‌ای دیگر، گزارش شد که ظرفیت بیوپچار ارزن نوتریفید (*Pennisetum sp.*) اصلاح‌شده با $MgCl_2$ برای جذب کادمیم، ۱۱ برابر بیش‌تر از بیوپچار اصلاح‌نشده بود. آنان مکانیسم‌های اصلی برای کاهش تحرک کادمیم را رسوب $Cd(OH)_2$ ، تبادل یونی و برهمکنش دوقطبی با حلقه‌های آروماتیک ذکر کردند (Yin et al., 2021). همچنین، این پژوهشگران اظهار داشتند که کمپلکس شدن با گروه‌های عاملی، جذب الکترواستاتیک و جذب سطحی فیزیکی نقش ناچیزی در جذب کادمیم داشتند. اصلاح بیوپچار پوسته نارگیل با $MgCl_2$ باعث افزایش ۲۰ و ۳۰ برابری ظرفیت جذب سطحی آن برای حذف سرب و کادمیم از فاضلاب در مقایسه با بیوپچار طبیعی شد (Wu et al., 2021b). اگرچه کارایی بالایی برای بیوپچارهای اصلاح‌شده با $MgCl_2$ برای حذف فلزهای سنگین از محیط‌های آبی گزارش شده است، با این وجود مطالعات کمی در مورد کاربرد این بیوپچارها در محیط خاک انجام گرفته است. برای نمونه، گزارش شده است که کاربرد ۲ درصد بیوپچار پوسته بادام زمینی اصلاح‌شده با $MgCl_2$ زیست‌فراهمی کادمیم در خاک را به‌میزان ۲۸/۸ درصد کاهش داد (Shan et al., 2020). همچنین، گزارش شده است که با کاربرد ۲ درصد کمپوزیت بیوپچار پوشش داده شده با اکسید منیزیم و کیتوزان، زیست‌فراهمی کادمیم خاک به‌میزان ۲۲/۳ درصد کاهش یافت (Xiang et al., 2021). هدف از این مطالعه مقایسه اثر بیوپچارهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با $MgCl_2$ بر سینتیک و همدمای جذب کادمیم در یک خاک شالیزاری بود.

مواد و روش‌ها

تولید بیوپچار

پوسته برنج که در مناطق زیرکشت برنج به فراوانی یافت می‌شود از کارخانه شالی‌کوبی آستانه‌اشرفیه در استان گیلان تهیه شد. سپس، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شده و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید. به‌منظور تولید بیوپچار اصلاح‌شده، ابتدا یک لیتر محلول کلرید منیزیم ($MgCl_2$) یک مولار به ۲۰۰ گرم پوسته برنج اضافه شده و بعد از نیم ساعت تکان دادن و ۲۴ ساعت نگهداری، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۴۸ ساعت خشک

۱-Post-pyrolysis

۲-Co-pyrolysis biochar

گردید (Tao et al., 2019). در نهایت، پوسته‌های برنج تیمار نشده و تیمار شده با محلول $MgCl_2$ در ظروف مخصوص قرار داده شده و در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در داخل کوره (با سرعت افزایش دمای ۳ درجه سلسیوس در دقیقه) تحت شرایط بدون اکسیژن (با عبور جریان گاز آرگون) حرارت داده شدند. سپس، هر دو نوع بیوچار تا ثابت شدن pH (حدود ۷/۵ و ۸/۵ به ترتیب برای بیوچارهای اصلاح نشده و اصلاح شده) با آب مقطر شسته شدند تا ترکیبات قلیایی مازاد حذف شوند. سپس، بیوچارها در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت خشک شده، بعد از آسیاب کردن و عبور از الک ۰/۵ میلی متری، برای آزمایش‌های بعدی در ظروف پلی اتیلنی درب‌دار نگهداری شدند (Song et al., 2021).

شناسایی ویژگی‌های بیوچار

برای شناسایی گروه‌های عاملی سطحی بیوچار از طیف‌بینی FTIR^۱ استفاده شد. بدین منظور، از دستگاه طیف‌سنج وکتور ۲۲ شرکت بروکر^۲، مجهز به لامپ گلوبار^۳ و آشکار ساز DTGS^۴ و در نظر گرفتن ۱۲۸ اسکن با وضوح 4 cm^{-1} در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰^۱ استفاده شد. محتوای خاکستر (دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت) در بیوچارها با روش سینگ و همکاران (Singh et al., 2017) تعیین شد. pH بیوچارها نیز در سو سپانسیون ۱ به ۱۰ پس از یک ساعت تکان دادن و نیم ساعت نگهداری اندازه‌گیری شد (Singh et al., 2017). نقطه بار صفر^۵ (pzc) با استفاده از روش جدیناک و چارماس (Jedynak and Charmas, 2021) تعیین شد. به‌طور خلاصه، ۰/۱۵ گرم بیوچار به ارلن مایرهای ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول $NaNO_3$ ۰/۰۱ مولار که pH آن‌ها با استفاده از ۰/۱ مولار $NaOH$ و HNO_3 بین ۲ و ۱۲ تنظیم شده بود، اضافه گردید. pH نهایی پس از تکان دادن به مدت ۲۴ ساعت در ۱۲۰ دور در دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور اندازه‌گیری شد. pzc بیوچار pH است که در آن pH نهایی با pH اولیه برابر می‌شود. مساحت سطح نمونه‌های بیوچار از طریق تعیین حجم گاز نیتروژن (N_2) جذب و اجذب شده در نقطه جوش این گاز با استفاده از دستگاه Micromeritics ASAP 2020 Plus اندازه‌گیری شد. محتوای کل کربن، نیتروژن و هیدروژن نیز با استفاده از آنالیز عنصری (Elementar UNICUBE analyzer) تعیین شد. ویژگی‌های مورفولوژیک بیوچارها با استفاده از میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) مارک ZEISS EVO 50 XVP با منبع LaB6، مجهز به آشکار سازهایی برای جمع‌آوری الکترون‌های ثانویه و یک پروب طیف‌بینی پراکندگی انرژی (EDS) تعیین شد. کادمیم کل بیوچار به روش $HNO_3-H_2O_2$ عصاره‌گیری شده (Singh et al., 2017) و غلظت آن با دستگاه (PerkinElmer NexION® 350D) ICP-OES اندازه‌گیری گردید.

نمونه برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

نمونه خاک از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی متری یک شالیزار واقع در قائمشهر استان مازندران (طول جغرافیایی ۵۲ درجه و ۵۲ دقیقه و ۱۹ ثانیه شرقی و عرض جغرافیایی ۳۶ درجه و ۲۶ دقیقه و ۵ ثانیه شمالی) تهیه شد. نمونه خاک هوا خشک و نرم

۱- Fourier-transform infrared spectroscopy

۲- Bruker Vector 22 FTIR Spectrometer

۳- Globar infrared source

۴- Deuterated alanine doped tri-glycine sulphate

۵- Point of zero charge

۶- Scanning electron microscopy

۷- Energy dispersive X-ray spectroscopy

شده و برای تعیین ویژگی‌های آن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. pH و EC خاک به ترتیب در نسبت خاک به آب ۱:۲/۵ (Thomas, 1996) و عصاره اشباع (Roades, 1996) اندازه‌گیری شدند. رطوبت اشباع به روش وزنی تعیین شد (Richards, 1954). کربن آلی (OC) با روش هضم تر تعیین شد (Nelson and Sommer, 1996). بافت و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نیز به ترتیب با روش‌های هیدرومتر (Gee and Or, 2002) و استات سدیم (pH=8.2) (Chapman, 1965) تعیین شدند. کربنات کلسیم معادل (CCE) با روش خنثی‌سازی با اسید اندازه‌گیری شد (Allison and Moodie, 1965). کادمیم فراهم خاک نیز توسط روش (Lindsay and Norvell, 1978) با عصاره‌گیر DTPA-TEA-CaCl₂ اندازه‌گیری شد.

انکوبه کردن خاک با بیوچارها

تیمارها شامل خاک بدون بیوچار (SB0)، خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌نشده (SB3)، خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌نشده (SB5)، خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌شده (SMB3) و خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌شده (SMB5) بودند. بیوچارها در ظروف پلاستیکی با ۲۰۰ گرم خاک مخلوط شدند. برای شبیه‌سازی شرایط شالیزاری، خاک‌ها با افزودن آب مقطر به رطوبت اشباع رسانده شده و به مدت ۴۵ روز در انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در تاریکی قرار گرفتند. سپس، خاک‌ها هوا خشک شده و بعد از عبور از الک ۲ میلی‌متری برای انجام آزمایش‌های بعدی نگهداری شدند. این آزمایش در دو تکرار انجام شد.

سینتیک جذب کادمیم

این آزمایش با استفاده از خاک تیمارهای مختلف بعد از ۴۵ روز انکوبه کردن انجام شد. ۱۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید پتاسیم ۰/۰۱ مولار حاوی ۳۷۵ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر از منبع نمک کلرید کادمیم (CaCl₂) به ۰/۵ گرم از این خاک‌ها در لوله‌های سانتریفیوژ ۱۵ میلی‌لیتری، افزوده شد. لوله‌ها در دستگاه شیکرانکوباتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و ۱۲۰ رفت و برگشت در دقیقه برای مدت زمان‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت تکان داده شدند (Golami and Rahimi, 2020). در انتهای هر یک از این زمان‌ها، لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول رویی از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ عبور داده شد. غلظت کادمیم در عصاره با دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. در نهایت، مقدار کادمیم جذب شده از اختلاف بین غلظت اولیه و غلظت تعادلی محاسبه شد. سپس، مدل‌های شبه مرتبه اول (معادله ۱)، شبه مرتبه دوم (معادله ۲)، پخش درون‌ذره‌ای (معادله ۳) و الویچ (معادله ۴) به داده‌های جذبی برازش داده شدند.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (1) \quad (\text{Ardean et al., 2020})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2) \quad (\text{Kumar et al., 2010})$$

$$q_t = k_D t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3) \quad (\text{Liu et al., 2001})$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4) \quad (\text{Xu et al., 2021})$$

که در آن‌ها، q_e و q_t به ترتیب مقادیر کادمیم جذب‌شده (mg/g) در زمان‌های تعادل و t ، k_1 ، k_2 و k_D به ترتیب ثابت‌های

معادله شبه مرتبه اول (1/h)، شبه مرتبه دوم (g/mg h) و پخش درون ذره‌ای ($\text{mg/g h}^{0.5}$)، α سرعت جذب اولیه (mg/g) و h و β ثابت مربوط به میزان پوشش سطح و انرژی فعال‌سازی برای جذب شیمیایی (g/mg) در معادله الویچ هستند. مدل‌های سینتیکی فوق بر اساس ضریب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SEE) مقایسه شدند. خطای معیار تخمین طبق معادله ۵ محاسبه شد (Allen et al., 1995):

$$SEE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (q_m - q_e)^2}{n-2} \right]^{0.5} \quad (5)$$

که در آن، q_m و q_e به ترتیب مقادیر تخمین زده شده و اندازه‌گیری شده جذب کادمیم در زمان t و n تعداد اندازه‌گیری‌ها است.

همدمای جذب کادمیم

به ۰/۵ گرم خاک در لوله‌های ساتریفیوژ ۱۵ میلی‌لیتری، ۱۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید پتاسیم ۰/۰۱ مولار (برای یکسان سازی ضریب فعالیت کادمیم در غلظت‌های مختلف) حاوی ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر از منبع نمک کلرید کادمیم (CdCl_2) اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت (به دست آمده از آزمایش‌های سینتیکی جذب کادمیم) با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس دستگاه شیکرانکوباتور تکان داده شدند. بعد از این مدت، لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه ساتریفیوژ شده و محلول رویی از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ عبور داده شد. غلظت کادمیم در عصاره با دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. در نهایت، مدل‌های فروندلیچ (معادله ۶)، لنگ‌مویر (معادله ۷) و تمکین (معادله ۸) به داده‌های جذبی برازش داده شدند (Zhang and Song, 2005).

$$\log q_e = \log K_F - \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C_e}{b} \quad (7)$$

$$q_e = K_1 + K_2 \ln C_e \quad (8)$$

که در آن‌ها، C_e و q_e به ترتیب غلظت تعادلی (mg/L) و مقدار جذب (mg/g)، K_1 و K_2 ثابت‌های مدل تمکین، b ظرفیت جذب (mg/g) و K_L شدت جذب (L/mg) در مدل لنگ‌مویر و K_F (L/g) و n ثابت‌های مدل فروندلیچ، هستند. مدل‌های یاد شده بر اساس ضریب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SEE) (معادله ۵) ارزیابی شدند.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک و بیوچارها

برخی ویژگی‌های کلی خاک مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. خاک مورد آزمایش دارای بافت رس شنی، آهکی و غیر شور با کربن آلی کم و دارای pH قلیایی بود. غلظت کادمیم فراهم خاک نیز خیلی کمتر از آستانه تعیین شده حتی برای برخی خاک‌های اسیدی (۰/۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (Wu et al., 2021a). ویژگی‌های بیوچارهای پوسته برنج استفاده شده در این مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است. نسبت‌های O/C و H/C در بیوچار اصلاح شده بیشتر از

بیوپچار اصلاح نشده بود. افزایش نسبت O/C (به میزان ۰/۲۱ واحد) بیانگر انباشته شدن اکسید/هیدروکسید منگنز و افزایش فراوانی گروه‌های عاملی اکسیژن دار در سطوح بیوپچار اصلاح شده است (Tao et al., 2019) که آب‌دوستی آن را افزایش می‌دهد. این افزایش در پژوهشی دیگر قدری بیش‌تر (به میزان ۰/۲۵ واحد) بود (Yin et al., 2021) که علت آن می‌تواند استفاده از نسبت ۱:۱۰ به جای ۱:۵ در آغشته کردن پو سته سخت برنج به محلول کلرید منیزیم (MgCl₂) باشد. افزایش نسبت H/C که پیشتر نیز گزارش شده است (Deng et al., 2021) حاکی از کاهش آروماتیسیتی بیوپچار و به عبارت دیگر کاهش یکپارچگی ساختارهای آروماتیک است. طبق تقسیم‌بندی که برای بیوپچارها ارائه شده است، اصلاح بیوپچار تغییری در پایداری آن در خاک ایجاد نکرده و هر دو بیوپچار با توجه به اینکه نسبت O/C بین ۰/۲ و ۰/۶ دارند، نسبتاً پایدار بوده و از نیمه‌عمر بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ سال برخوردارند (Spokas, 2010). همچنین، بیوپچار اصلاح شده دارای مساحت سطح (به میزان ۱/۲ برابر)، محتوای خاکستر، pzc و pH بیش‌تر در مقایسه با شاهد بود. افزایش محتوای خاکستر بعد از اصلاح بیوپچار به حضور ترکیبات منیزیم نسبت داده می‌شود. علت افزایش pH نیز انباشت نمک‌های قلیایی و هدررفت گروه‌های عاملی اسیدی است (Tao et al., 2019). در پژوهشی دیگر، مساحت سطح بیوپچار اصلاح شده به میزان ۳ برابر افزایش یافت (Zhang et al., 2020). علت این تفاوت می‌تواند آن باشد که بیوپچار تولید شده از پو سته برنج با توجه به نسبت H/C آن (۰/۰۳۲) دارای آروماتیسیتی و تراکم ساختار آروماتیک فوق‌العاده زیادی بوده و از این‌رو افزایش مساحت سطح طی فرآیند اصلاح و از طریق نفوذ بخارهای H₂O و HCl که در بخش مقدمه توضیح داده شد، به‌سختی انجام شده است. در پژوهش‌های مختلف، نسبت H/C برای بیوپچارهای مورد اصلاح با MgCl₂ از ۰/۰۳۹ (Deng et al., 2021) تا ۰/۴۳ (Yin et al., 2021) متغیر بود. علت نسبت کوچک H/C برای بیوپچار تولید شده در این پژوهش، استفاده از دمای پیرولیز بالا (۶۰۰°C) بود (Li et al., 2023).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های عمومی خاک مورد استفاده در مطالعه

Table 1- Some general characteristics of the soil used in the study

مقدار	پارامتر
8.6	pH _{1:2.5}
2.8	EC _e (dS/m)
43	رس (درصد) Clay (%)
10	سیلت (درصد) Silt (%)
47	شن (درصد) Sand (%)
15.6	کربنات کلسیم معادل (درصد) CCE (%)
0.89	کربن آلی (درصد) Organic carbon (%)
26	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار بر کیلوگرم) CEC (cmol _e /kg)
0.09	کادمیم فراهم (میلی‌گرم بر کیلوگرم) Available Cd (mg/kg)

طیف FTIR بیوپچارهای پو سته برنج اصلاح شده و اصلاح نشده در شکل ۱ نشان داده شده است. در بیوپچار اصلاح شده، برخلاف بیوپچار اصلاح نشده، یک پیک در عدد موجی ۳۷۰۰ cm⁻¹ دیده شد که به ارتعاش کششی پیوند O-H در Mg(OH)₂ مربوط بود (Deng et al., 2021). پیک پهن مشاهده شده در حدود ۳۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی

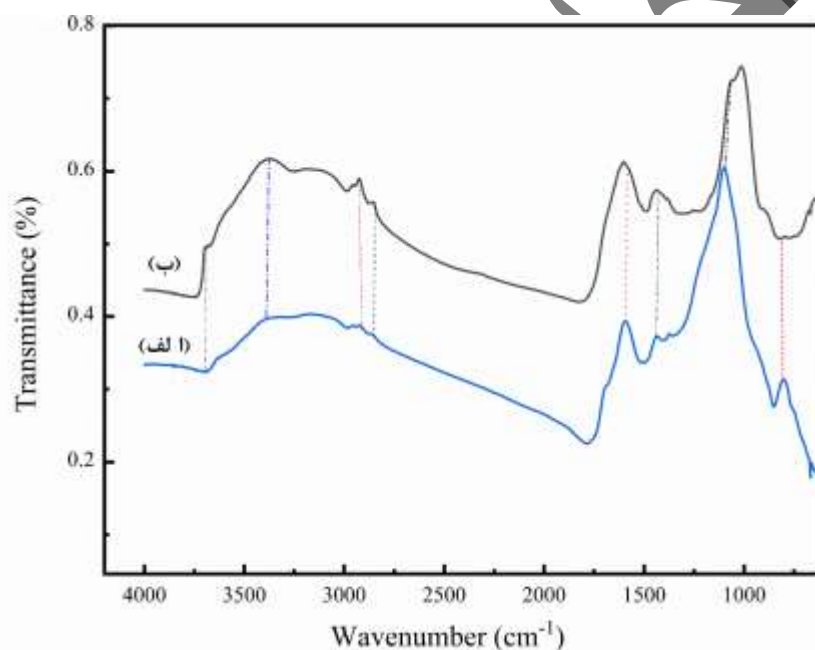
پیوند O-H در گروه‌های هیدروکسیل فنولی است که شدت آن بعد از اصلاح افزایش یافته است. شدت‌های دو پیک در 2850 و 2920 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H در ترکیبات آلیفاتیک مرتبط هستند نیز بعد از اصلاح بیوچار با MgCl_2 افزایش یافتند. پیک مشاهده شده در 1200 cm^{-1} ممکن است مربوط به CO_2 به صورت شیمیایی جذب شده در سطح بیوچار باشد. پیک مربوط به CO_2 به صورت فیزیکی جذب شده (2300 cm^{-1}) فقط به صورت ضعیف در طیف بیوچار اصلاح شده دیده شد. پیک مربوط به گروه کربوکسیل که در حدود عدد موجی 1700 cm^{-1} دیده می‌شود، به صورت ضعیفی در شانه پیک 1580 cm^{-1} که مربوط به پیوند C=C در حلقه آروماتیک است، دیده شد. علاوه بر این، پیک 1428 cm^{-1} نیز می‌تواند مربوط به پیوند C=C در حلقه آروماتیک و نیز پوشش MgO در سطح بیوچار اصلاح شده باشد. یک پیک در حدود 500 cm^{-1} نیز نشانه حضور MgO بود که فقط در بیوچار اصلاح شده مشاهده شد (Yin et al., 2021). همچنین، پیک‌های مشاهده شده در 1099 cm^{-1} و 800 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O-Si و Si-O بودند. پیک قوی مشاهده شده در 845 cm^{-1} فقط در بیوچار اصلاح نشده مشاهده شد که به گروه کربنات (CO_3^{2-}) مربوط بود (Deng et al., 2021). تصاویر SEM-EDS از بیوچار اصلاح نشده و اصلاح شده با MgCl_2 در شکل ۲ ارائه شده است. سطح بیوچار اصلاح شده نسبت به بیوچار اصلاح نشده ناهموارتر و متخلخل‌تر بود. تجزیه و تحلیل EDS مقدار بالای منیزیم (بیش از ۱۲ درصد)، عمدتاً به شکل‌های اکسید منیزیم (MgO) و هیدروکسید منیزیم (Mg(OH)_2)، را در سطح بیوچار بعد از اصلاح نشان داد (شکل ۲-د) که توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Yin et al., 2021).

جدول ۲- برخی ویژگی‌های بیوچارهای تهیه شده از پوسته برنج (اصلاح نشده و اصلاح شده با MgCl_2)
Table 2- Some characteristics of the rice husk-derived biochars (unmodified and MgCl_2 -modified biochars)

پارامتر	بیوچار اصلاح نشده Unmodified biochar	بیوچار اصلاح شده با MgCl_2 MgCl_2 - modified biochar
کربن (درصد) C (%)	53.5	38.0
هیدروژن (درصد) H (%)	1.72	2.70
اکسیژن (درصد) O (%)	12.1	18.4
نیتروژن (درصد) N (%)	0.49	0.49
گوگرد (درصد) S (%)	0.018	0.019
نسبت اکسیژن به کربن O/C ratio	0.27	0.48
نسبت هیدروژن به کربن H/C ratio	0.032	0.071
$\text{pH}_{1:10}$	7.67	8.60
نقطه بار صفر Point of zero charge (pzc)	6.0	9.0
محتوای خاکستر Ash content (%)	35.6	43.2
مساحت سطح Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	195.6	231.2
کادمیم کل Total Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	48.0	72.0

سینتیک جذب کادمیم

سینتیک جذب کادمیم در خاک شاهد (بدون بیوچار) و خاک‌های تیمار شده با بیوچارهای اصلاح شده و اصلاح نشده در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که سینتیک جذب کادمیم به صورت غیرخطی و دومرحله‌ای است. جذب در مرحله اول سریع بود و در زمان‌های کمتر از ۲ ساعت اتفاق افتاد. حدود ۷۴ تا ۸۹ درصد از جذب کادمیم در این مرحله رخ داد. جذب در مرحله دوم کند بود و بین ۲ تا ۴۸ ساعت به تدریج کاهش یافت. با توجه به اینکه در ابتدا مکان‌های جذبی زیادی در دسترس هستند، لذا سرعت جذب بالاست. با گذشت زمان، رقابت برای اشغال این مکان‌ها افزایش یافته و نه تنها سرعت جذب کاهش می‌یابد، بلکه سرعت واجذب نیز افزایش می‌یابد (Sparks, 1989). برخی پژوهشگران جذب سریع اولیه را از نوع الکترواستاتیک و جذب کند بعدی را از نوع جذب شیمیایی^۱ گزارش کرده‌اند (Allard et al., 1986). جذب سریع اولیه



شکل ۱. طیف FTIR بیوچارهای پوسته برنج اصلاح نشده (الف) و اصلاح شده با $MgCl_2$ (ب)

Figure 1. FTIR spectra of unmodified (a) and magnesium chloride-modified (b) rice husk biochars

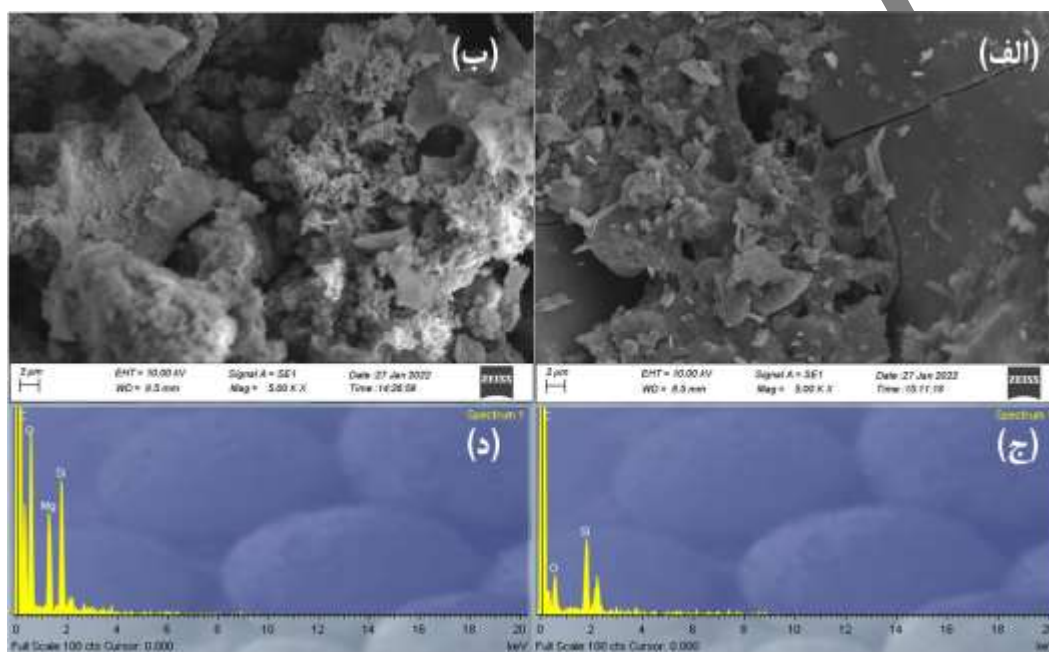
همچنین به تبادل یونی و پخشیدگی فیلمی^۲ (Wu et al., 2021b) و جذب کند بعدی به پخشیدگی کادمیم به درون منافذ بیوچار^۳ (Xiao et al., 2018) نسبت داده شده است. برخی دیگر از پژوهشگران، جذب سریع اولیه را به اشغال مکان‌های جذبی بیرونی بیوچار و جذب کند بعدی را به اشغال مکان‌های جذبی درونی بیوچار نسبت داده‌اند (Yin et al., 2021). توجه به شکل ۳-الف، الگوی سرعت جذب کادمیم در خاک‌های تیمار شده با بیوچار اصلاح نشده (در هر دو سطح بیوچار) با خاک شاهد تقریباً یکسان بود. با این حال، سرعت جذب کادمیم در خاک‌های تیمار شده با بیوچار اصلاح شده بیش‌تر از خاک

۱-Chemisorption

۲-Film diffusion

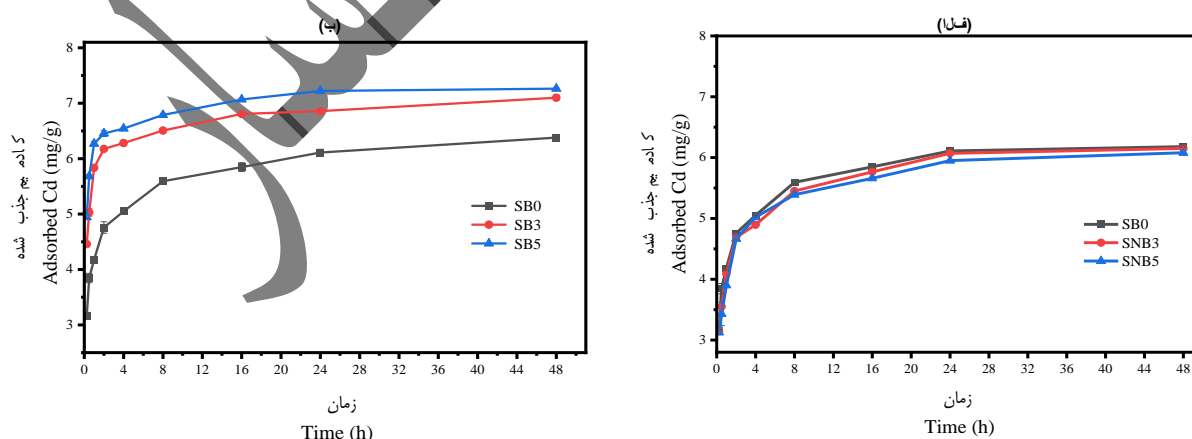
۳-Pore diffusion

شاهد بود و این سرعت با افزایش سطح کاربرد بیوچار (از ۳ به ۵ درصد) قدری افزایش یافت. گزارش شده است که بیوچار اصلاح شده با $MgCl_2$ ، به ویژه در مرحله جذب سریع، فلزهای سنگین را با سرعت بیش تری در مقایسه با بیوچار اصلاح نشده جذب می کند (Xiao et al., 2018). با این حال، مدت زمان برقراری حالت تعادل در خاک های شاهد و تیمار شده با بیوچار تقریباً یکسان و ۲۴ ساعت بود (شکل های ۳-الف و ب). بر اساس نتایج به دست آمده برای تیمارهای مختلف، حداکثر مدت زمان لازم برای برقراری حالت تعادل یعنی ۴۸ ساعت برای همه تیمارها در آزمایشات همدمای جذب در نظر گرفته شد.



شکل ۲. تصاویر SEM-EDS بیوچارهای اصلاح نشده (الف و ج) و اصلاح شده با $MgCl_2$ (ب و د)

Figure 2. SEM-EDS images of unmodified (a and c) and magnesium chloride-modified rice husk biochars (b and d)



شکل ۳. سینتیک جذب کادمیم توسط خاک ها، (الف) SB_0 : خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB_3 : خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح نشده، SNB_5 : خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح نشده، (ب) SB_0 : خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB_3 : خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح شده و SB_5 : خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح شده

Figure 3. Kinetics of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% biochar

برازش مدل‌های سینتیکی به داده‌های جذب کادمیم

پارامترهای حاصل از برازش شکل خطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخش درون‌ذره‌ای و الوویج به داده‌های سینتیکی جذب کادمیم در خاک‌های شاهد و تیمار شده با بیوچار (اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده) در جدول ۳ ارائه شده است. علی‌رغم اینکه بزرگترین مقادیر ضریب تعیین (r^2) برای مدل شبه‌مرتبه دوم مشاهده شد ولی با توجه به مقادیر خطای معیار تخمین (SEE) خیلی کوچکتر برای مدل الوویج و نیز مقادیر قابل قبول t^2 مدل اخیر به‌عنوان مدل برتر انتخاب شد. برازش مدل الوویج به داده‌های سینتیکی جذب کادمیم نشان داد که کاربرد بیوچار اصلاح‌نشده تأثیر اندکی بر ثابت‌های α و β این مدل داشت. این در حالی است که میانگین ثابت‌های α و β در خاک‌های تیمار شده با بیوچار اصلاح‌شده نسبت به خاک‌های تیمار شده با بیوچار اصلاح‌نشده به‌ترتیب $4/6$ و $27/5$ درصد افزایش و کاهش یافت. این موضوع نشان می‌دهد که کاربرد بیوچار اصلاح‌شده در مقایسه با اصلاح‌نشده از یک سو سرعت جذب اولیه را افزایش و از سوی دیگر انرژی فعال‌سازی برای جذب را کاهش داده است (Kumar et al., 2012). سلیمانیان و همکاران (Soleymanian et al., 2021) و صفری و همکاران (Saffari et al., 2016)، مدل الوویج را برای توصیف سینتیک جذب کادمیم توسط بیوچار به‌ترتیب از محلول‌های آبی و خاک پیشنهاد کردند. با این حال، پژوهشگران سینتیک جذب کادمیم توسط بیوچار اصلاح‌شده با $MgCl_2$ را اغلب شبه‌مرتبه دوم (Wu et al., 2021b; Yin et al., 2021) و گاهی پخش درون‌ذره‌ای (Deng et al., 2021) گزارش کرده‌اند.

جدول ۳. نتایج برازش مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخش درون‌ذره‌ای و الوویج به داده‌های سینتیک جذب کادمیم در خاک‌ها
Table 3. The results of fitting the pseudo-first-order, pseudo-second-order, parabolic diffusion and Elovich models to the adsorption kinetics data of Cd in the soils

تیمار Treatment	شبه مرتبه اول Pseudo-first order			شبه مرتبه دوم Pseudo-second order			پخش درون‌ذره‌ای Intra-particle diffusion				الوویج Elovich			
	k_1 (1/h)	r^2	SEE (mg/g)	k_2 (g/mg h)	r^2	SEE (mg/g)	K_D (mg/g h ^{0.5})	C (mg/g)	r^2	SEE (mg/g)	α (mg/g h)	β (g/mg)	r^2	SEE (mg/g)
SB0	0.09	0.93	1.72	0.156	0.99	0.98	0.46	3.76	0.82	0.52	4.19	0.60	0.98	0.12
SB3	0.89	0.88	1.16	0.140	0.99	0.98	0.34	5.12	0.69	0.49	5.50	0.47	0.92	0.26
SB5	0.136	0.95	1.04	0.137	0.99	0.97	0.29	5.69	0.68	0.44	5.94	0.40	0.91	0.24
SNB3	0.138	0.97	1.77	0.160	0.99	0.96	0.45	3.65	0.81	0.48	4.07	0.60	0.92	0.15
SNB5	0.178	0.97	1.74	0.164	0.99	0.99	0.44	3.60	0.79	0.50	4.01	0.60	0.97	0.19

SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% biochar

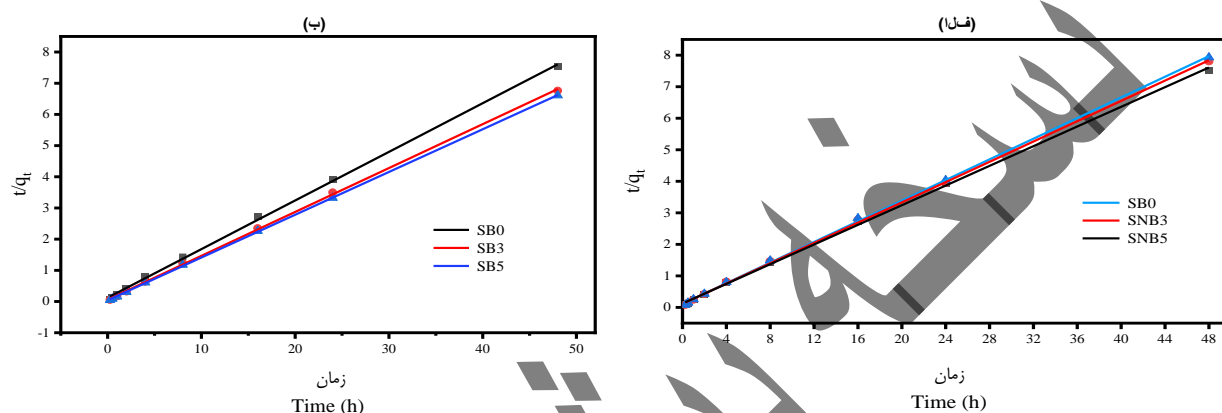
برازش نسبتاً بهتر مدل شبه‌مرتبه دوم نسبت به مدل شبه‌مرتبه اول به داده‌های سینتیکی جذب حاکی از دخالت جذب شیمیایی به‌عنوان یک عامل محدودکننده سرعت جذب است (Ho and McKay, 1998). برازش ضعیف مدل شبه مرتبه اول به داده‌های جذبی عمدتاً به دلیل آن است که بیش از یک واکنش مرتبه اول در جذب دخیل هستند (Hansen and Strawn, 2003). همچنین، این مدل زمانی یک برازش خوب را ارائه می‌دهد که جذب فیزیکی^۱ محدود کننده سرعت جذب باشد (Agbovi and Wilson, 2021). مدل پخش درون‌ذره‌ای نیز نتوانست سینتیک جذب کادمیم را به‌خوبی توصیف کند که علت آن می‌تواند دخالت سایر عوامل محدودکننده سرعت باشد (Kolodynska et al., 2012). عدم عبور خط برازش از

۱-Physisorption

مبدا و ظهور عرض از مبدا (مقادیر C) نشانه این واقعیت است که جذب سطحی و نیز پخش از لایه مرزی^۱ نیز در کنترل سرعت جذب موثر بودند (Kumar *et al.*, 2012).

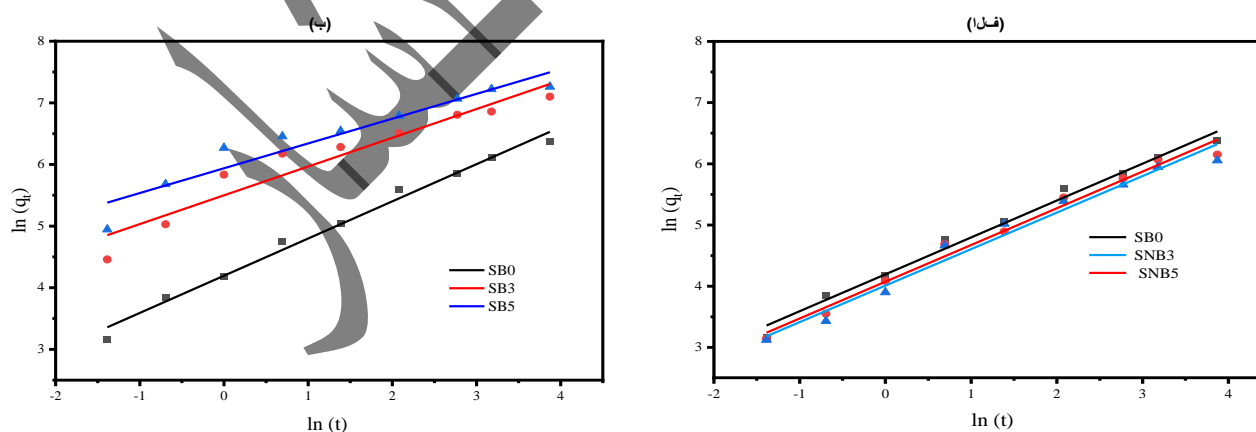
همدماهای جذب کادمیم در خاک

همدماهای جذب کادمیم در خاک‌های شاهد (فاقد بیوجار) و تیمار شده با بیوجار (اصلاح شده و اصلاح نشده) در شکل ۶ آورده شده است. نتایج نشان داد که جذب کادمیم توسط خاک‌ها از نوع مطلوب^۲ بوده و بیشترین جذب در غلظت‌های پایین انجام



شکل ۴. برازش معادله شبه مرتبه دوم به داده‌های سینتیک جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوجار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوجار اصلاح نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوجار اصلاح نشده و ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوجار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوجار اصلاح شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوجار اصلاح شده

Figure 5. Fitting of pseudo second order equation to the adsorption kinetics data of Cd in the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% of unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar



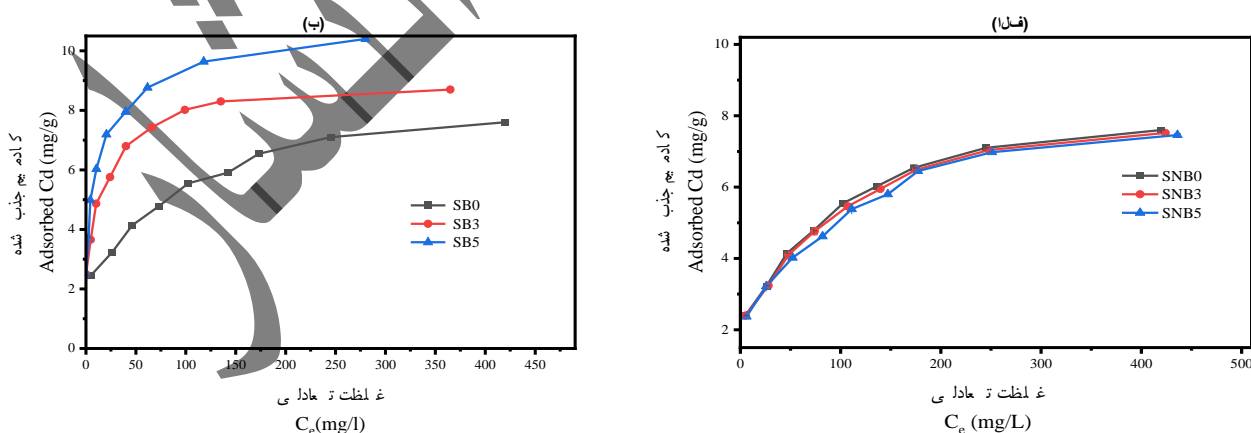
شکل ۵. برازش معادله الویج به داده‌های سینتیک جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوجار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوجار اصلاح نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوجار اصلاح نشده و ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوجار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوجار اصلاح شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوجار اصلاح شده

۱ -Boundary layer

۲ -Favorable

Figure 7. Fitting of Elovich equation to the adsorption kinetics data of Cd in the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar

شده است. در جذب نامطلوب^۱، بیشترین جذب در غلظت‌های بالا خواهد بود. همچنین، کاهش شیب هم‌دما با غلظت بیانگر همدمای جذب نوع L می‌باشد (Bansal *et al.*, 1988). شکل ۶-الف نشان می‌دهد که افزودن بیوچار اصلاح‌شده به خاک در هر دو سطح، نه تنها اثر قابل ملاحظه‌ای بر جذب کادمیم نداشت، بلکه مختصری کاهش نیز مشاهده شد که نشان می‌دهد رس در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده در این پژوهش جاذب بهتری برای کادمیم است. با این حال، برخی پژوهشگران افزایش جذب کادمیم با افزودن بیوچار اصلاح‌نشده را گزارش کرده‌اند (Boostani *et al.*, 2018; Saffari *et al.*, 2016). کارایی بالای بیوچار در نامتحرک کردن فلزهای سنگین در خاک‌های درشت بافت بیشتر مشاهده شده است (Shen *et al.*, 2016a). نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که بیوچار اصلاح‌نشده در خاک‌های غنی از رس کارایی نداشت. دلیل می‌تواند آن باشد که ظرفیت جذب کانی‌های رس بیش‌تر از بیوچار اصلاح‌نشده بود که توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Shen *et al.*, 2016b). شکل ۶-ب نشان می‌دهد که افزودن بیوچار اصلاح‌شده، برخلاف بیوچار اصلاح‌نشده، باعث افزایش قابل ملاحظه جذب کادمیم در خاکی با ۴۳ درصد رس شد و این افزایش در سطح ۵ درصد بیشتر از سطح ۳ درصد بود. با توجه به نتایج جدول ۲، افزایش pH، مساحت سطح و نیز نسبت‌های O/C و H/C نقش مهمی در افزایش جذب کادمیم در خاک‌های تیمار شده با بیوچار اصلاح‌شده در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده داشتند (Li *et al.*, 2017). بیوچار تولیدشده در پژوهش حاضر به دلیل نسبت‌های کوچک O/C و H/C به شدت کربونیزه، آروماتیزه و آگریز بود. علت این امر، آزدایی و حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار ضمن پیرولیز است (Sahoo *et al.*, 2021). نتایج نشان داد که اصلاح چنین بیوچارهایی با $MgCl_2$ می‌تواند ضمن افزایش این نسبت‌ها، باعث افزایش pH و مساحت سطح بیوچار شده و در نتیجه جذب فلزات سنگینی مانند کادمیم را افزایش دهد. این حال، تفکیک نقش هر یک از عوامل یادشده مستلزم پژوهش‌های بیشتر است.



شکل ۶. همدمای جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌شده

Figure 8. Isotherms of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3%

۱ -Unfavorable

unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar

با توجه به طیف‌های FTIR و نیز تصاویر SEM-EDS (شکل ۲)، پوشش اکسی/هیدروکسید منیزیم در سطح بیوچارهای اصلاح‌شده، اثر مثبتی بر جذب کادمیم در خاک‌های تیمار شده با این نوع بیوچار داشت. گزارش شده است که ظرفیت جذب کادمیم توسط بیوچار اصلاح‌شده با $MgCl_2$ ۲/۳۶ برابر بیوچار اصلاح‌نشده بود (Deng et al., 2021). این پژوهشگران با توجه به افزایش pzc بیوچار بعد از اصلاح با $MgCl_2$ ، افزایش جذب کادمیم توسط بیوچار اصلاح‌شده در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده را به افزایش بار مثبت در سطح بیوچار نسبت دادند. با این حال، این توجیه می‌تواند برای افزایش جذب آنیون فسفات (Jiang et al., 2018) قانع‌کننده باشد ولی برای فلزهای سنگینی مانند کادمیم، رسوب کردن در سطح پوشیده از اکسی/هیدروکسید منیزیم (Usman et al., 2013) توجیه قانع‌کننده‌تری به نظر می‌رسد. رسوب $Cd(OH)_2$ در سطح بیوچار اصلاح‌شده و رها سازی منیزیم به محلول نیز گزارش شده است (Yin et al., 2021). گرچه برخی پژوهشگران افزایش مساحت سطح (Xiang et al., 2018) و برخی دیگر هر دو مکانیسم رسوب و افزایش مساحت سطح (Zhang et al., 2020) را دخیل دانسته‌اند.

برازش مدل‌های همدمای جذب کادمیم

پارامترهای حاصل از برازش شکل خطی مدل‌های فروندلیچ، لنگ‌مویر و تمکین به داده‌های همدمای جذب کادمیم در خاک‌های شاهد و تیمار شده با بیوچار (اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده) در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. پارامترهای برازش مدل‌های لنگ‌مویر، تمکین و فروندلیچ به داده‌های همدمای جذب کادمیم

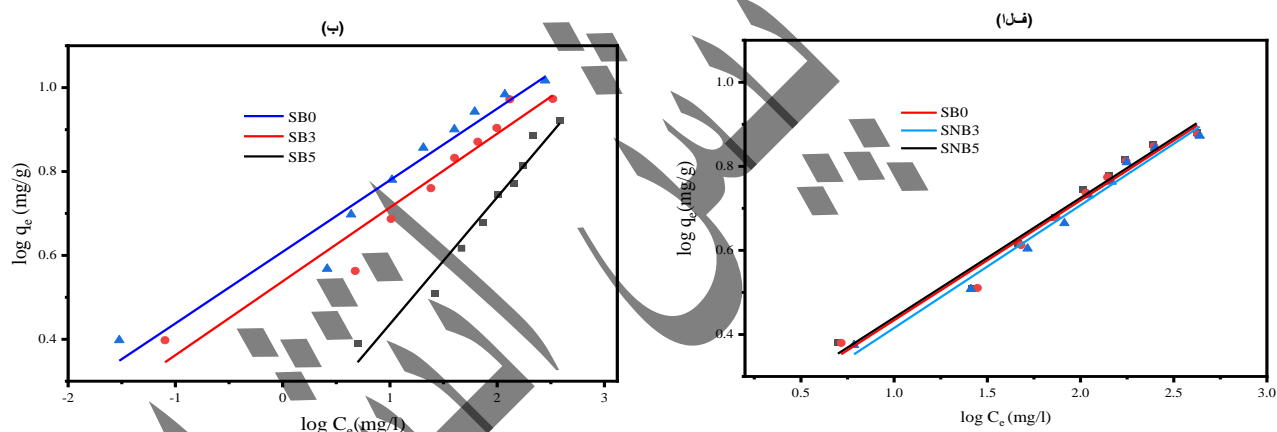
Table 5. Parameters of the Langmuir, Temkin, and Freundlich models fitted to the data of Cd adsorption isotherms

تیمار Treatment	لنگ‌مویر Langmuir				تمکین Temkin				فروندلیچ Freundlich			
	b (mg/g)	K_L (L/mg)	SEE (mg/g)	r^2	K_1 (mg/g)	K_2 (L/g)	SEE (mg/g)	r^2	n	K_F (L/g)	SEE (mg/g)	r^2
SB0	8.19	0.033	0.70	0.99	-0.29	1.27	0.47	0.93	3.57	1.46	0.28	0.96
SB3	9.37	0.210	1.09	0.99	3.63	0.85	0.77	0.86	6.28	3.47	0.53	0.95
SB5	10.54	0.130	1.19	0.99	4.54	0.93	0.98	0.88	5.88	4.06	0.55	0.94
SNB3	8.13	0.024	0.69	0.98	-0.39	1.27	0.46	0.93	3.54	1.40	0.29	0.97
SNB5	8.09	0.020	0.60	0.99	-0.60	1.29	0.94	0.95	3.42	1.32	0.28	0.98

SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% biochar

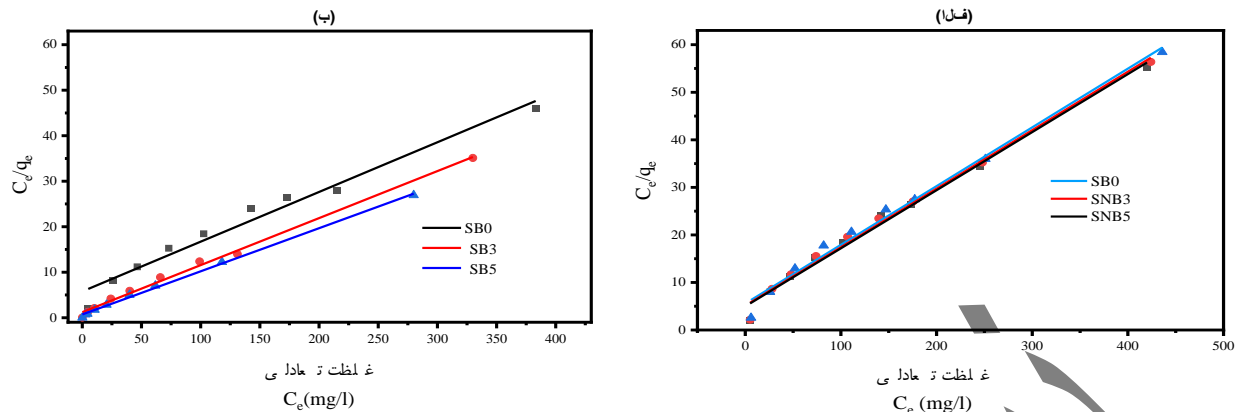
نتایج نشان داد که دو مدل فروندلیچ (شکل ۷) و لنگ‌مویر (شکل ۸) رفتار جذب کادمیم را در خاک بهتر از مدل تمکین توصیف کردند (Zhang and Song, 2005). مدل لنگ‌مویر ضرایب تعیین (r^2) بالاتری را نسبت به مدل فروندلیچ نشان داد. این موضوع برای جذب کادمیم توسط رسوب تیمار شده با بیوچاری که با $MgCl_2$ اصلاح‌شده بود نیز مشاهده شد (Tao et al., 2019). با این حال، مدل فروندلیچ به دلیل خطای معیار تخمین (SEE) پایین‌تر نسبت به مدل لنگ‌مویر برتری داشت (جدول ۴). سلیمانیان و همکاران (Soleymanian et al., 2021) گزارش کردند که مدل فروندلیچ همدمای جذب کادمیم توسط بیوچار را بهتر از مدل لنگ‌مویر توصیف کرد. بیشترین ظرفیت جذب کادمیم در تیمار SB5 مشاهده شد که نسبت به شاهد ۲۸/۷ درصد بیشتر بود. این ظرفیت برای تیمارهای SB به میزان ۲۲/۷ درصد بیشتر از تیمارهای SNB بود. تائو و

همکاران (Tao et al., 2019) نیز گزارش کردند که ظرفیت جذب کادمیم توسط رسوب در تیمار SB، ۲۴ درصد بیشتر از تیمار SNB بود. افزایش سطح کاربرد بیوچار در خاک از ۳ به ۵ درصد، ظرفیت جذب کادمیم را در تیمار SNB چندان تغییر نداد ولی باعث افزایش ۱۲/۵ درصدی در تیمار SB شد. به علاوه، این ظرفیت با افزودن بیوچار اصلاح نشده تحت تاثیر قرار نگرفت. ظرفیت جذب کادمیم برای خاک رس شنی شاهد (۸/۲ میلی گرم بر گرم) بیش تر از میانگین ظرفیت جذب کادمیم برای برخی خاک های رسی کانادا (۴/۹ میلی گرم بر گرم) بود (John, 1972). اصلاح بیوچار با $MgCl_2$ نه تنها ظرفیت جذب کادمیم، بلکه تمایل به جذب آن را در خاک افزایش داد. به طوری که، شدت جذب کادمیم در تیمارهای SB نسبت به تیمارهای SNB به میزان ۷/۷ برابر بیشتر بود. این افزایش در نتایج تائو و همکاران (Tao et al., 2019) ۱/۲ برابر بود. این پژوهشگران از بیوچار یک گیاه آبی که در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه شده بود، استفاده کردند که ممکن است دلیل تفاوت نتایج باشد. برازش قابل قبول مدل فروندلیچ به داده های جذبی اغلب حکایت از ناهمگن بودن سطوح جذب کننده و جذب چندلایه ای دارد (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). به علاوه، تیمارهای SB در مقایسه با تیمارهای SNB دارای پارامتر n بزرگتر و از این رو سطوح جذب ناهمگن تر با انرژی های جذب غیریکنواخت تر بودند که در تصاویر SEM-EDS (شکل ۲) بیوچارهای اصلاح شده و اصلاح نشده نیز مشهود بود. همچنین، پارامتر K_F این مدل نیز در تیمارهای SB نسبت به تیمارهای SNB افزایش نشان داد.



شکل ۷. برازش معادله فروندلیچ به داده های جذب کادمیم توسط خاک ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح نشده ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح شده

Figure 8. Freundlich equation fitted to the data of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar



شکل ۸. برازش معادله لنگمویر به داده‌های جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوجار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوجار اصلاح نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوجار اصلاح نشده ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوجار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوجار اصلاح شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوجار اصلاح شده

Figure 9. Langmuir equation fitted to the data of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar

نتیجه گیری کلی

تیمار خاک با بیوجار پوسته برنج اصلاح شده با $MgCl_2$ جذب کادمیم توسط یک خاک شالیزاری با بافت رس شنی را افزایش داد. با این حال، کاربرد بیوجار اصلاح نشده تاثیر چندانی بر جذب این فلز سنگین نداشت. مدل‌های الویچ و فروندلیچ با حداقل خطای معیار تخمین، بهترین برازش را به داده‌های سینتیکی و همدمایی جذب کادمیم توسط خاک‌ها داشتند. کاربرد بیوجار اصلاح شده نسبت به بیوجار اصلاح نشده سرعت، ظرفیت و نیز شدت جذب کادمیم را در خاک افزایش داد. به نظر می‌رسد که کاربرد بیوجار اصلاح شده با $MgCl_2$ می‌تواند تحرک و فراهمی کادمیم را در خاک کاهش داده و به تبع آن از آشوبی و جذب این فلز سنگین توسط گیاه بکاهد، هرچند که این یافته نیازمند مطالعات بیشتری است.

منابع

1. Agbovi, H.K., & Wilson, L.D. 2021. Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. p.1-51. In: Kalia S. (ed.) Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment. Indian Military Academy, Dehradun, India.
2. Al-Ghouti, M.A., & Da'ana, D.A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials* 393:122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
3. Allard, B., Hakansson K., & Karlsson S. 1986. The Importance of Sorption Phenomena in Relation to Trace Element Speciation and Mobility in Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems. p. 99-112. In Landner L. (ed.) Lecture Notes in Earth Sciences, no. 11. Springer, Berlin.
4. Allen, E. R., Ming, D. W., Hossner, L. R., & Henninger, D. L. (1995). Modeling transport kinetics in clinoptilolite- phosphate rock systems. *Soil Science Society of America Journal*, 59(1):248-255. <https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900010039x>
5. Allison, L. E., and Moodie C. D. 1965. Carbonates. p. 1379-1396. In: Black C.A. (ed.) Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.

6. Ardean, C., Ciopec, M., Davidescu, C.M., Negrea, P., & Voda, R. (2020). Kinetics and thermodynamics studies for cadmium (II) adsorption onto functionalized chitosan with hexa-decyl-trimethyl-ammonium chloride. *Materials* 13(23): 5552. <https://doi.org/10.3390/ma13235552>
7. Azhar, M., ur Rehman, M.Z., Ali, S., Qayyum, M.F., Naeem, A., Ayub, M.A., ul Haq, M.A., Iqbal, A., & Rizwan, M. (2019). Comparative effectiveness of different biochars and conventional organic materials on growth, photosynthesis and cadmium accumulation in cereals. *Chemosphere* 227:72-81. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.041>
8. Bansal, R.C., Donnet J.B. & Stoeckli F. 1988. Active Carbon. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
9. Bashir, S., Rizwan, M.S., Salam, A., Fu, Q., Zhu, J., Shaaban, M., & Hu, H. (2018). Cadmium immobilization potential of rice straw-derived biochar, zeolite and rock phosphate: extraction techniques and adsorption mechanism. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 100: 727–732. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2310-z>
10. Boostani, H. R., Najafi-Ghiri, M., & Hardie, A. G. (2019). Single and competitive adsorption isotherms of some heavy metals onto a light textured calcareous soil amended with agricultural wastes-biochars. *Archives of Agronomy and Soil Science* 65(3): 360 -373. <https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1503651>
11. Chapman, H. D. 1965. Cation Exchange Capacity. p. 891-901. In: Black C.A. (ed) *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
12. Creamer, A. E., Gao, B., Zimmerman, A., & Harris, W. (2018). Biomass-facilitated production of activated magnesium oxide nanoparticles with extraordinary CO₂ capture capacity. *Chemical Engineering Journal* 334: 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.035>
13. Deng, Y., Li, X., Ni, F., Liu, Q., Yang, Y., Wang, M., Ao, T & Chen, W. (2021). Synthesis of magnesium modified biochar for removing copper, lead and cadmium in single and binary systems from aqueous solutions: adsorption mechanism. *Water* 13(5): 599. <https://doi.org/10.3390/w13050599>
14. Gao, X., Peng, Y., Zhou, Y., Adeel, M., & Chen, Q. (2019). Effects of magnesium ferrite biochar on the cadmium passivation in acidic soil and bioavailability for pakchoi (*Brassica chinensis* L.). *Journal of Environmental Management* 251: 109610. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109610>
15. Gee, G.W., and Or D. 2002. Particle Size Analysis. p. 201–214. In: Dane, J.H. and Topp, G.C. (eds) *Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods*. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
16. Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The effects of cadmium toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17(11):3782 <https://doi.org/10.3390/ijerph17113782>.
17. Golami, H., Rahimi, G. (2020). The effect of carrot pulp derived biochar on the adsorption of cadmium and lead in an acidic soil. *Journal of Water and Soil Conservation*, 27(2): 1-23. (In Persian). <https://doi.org/10.22069/JWSC.2020.16807.3230>
18. Hansen, J.C., & Strawn, D.G. (2003). Kinetics of phosphorus release from manure-amended alkaline soil. *Soil Science* 168 (12): 869-879. <https://doi.org/10.1097/01.ss.0000106408.84926.8f>.
19. Ho, Y.S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76(4): 332-340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
20. Hussain, B., Ashraf, M. N., Abbas, A., Li, J., & Farooq, M. (2021). Cadmium stress in paddy fields: Effects of soil conditions and remediation strategies. *Science of The Total Environment* 754:142188. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142188>
21. Jedynek, K., Charnas, B. (2021). Preparation and characterization of physicochemical properties of spruce cone biochars activated by CO₂. *Materials* 14: 3859. <https://doi.org/10.3390/ma14143859>
22. Jiang, D., Chu, B., Amano, Y., Machida, M. (2018). Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 558: 429-437. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.016>
23. John, M.K. (1972). Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir model. *Canadian Journal of Soil Science* 52: 343-350. <https://doi.org/10.4141/cjss72-046>

24. Khan, Z. H., Gao, M., Qiu, W., & Song, Z. (2021b). Mechanism of novel MoS₂-modified biochar composites for removal of cadmium (II) from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research* 28: 34979–34989. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13199-9>
25. Khan, M.A., Khan, S., Ding, X., Khan, A., & Alam, M. (2018). The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on soils with different water conditions (upland and saturated). *Chemosphere* 193: 1120–1126. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.110>
26. Khan, S., Naushad, M., Lima, E. C., Zhang, S., Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2021a). Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies—A review. *Journal of Hazardous Materials* 417:126039. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126039>
27. Kolodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapinski, W., Hubicki Z. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal* 197: 295-305. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2012.05.025>
28. Krantev, A., Yordanova, R., Janda, T., Szalai, G., & Popova, L. (2008). Treatment with salicylic acid decreases the effect of cadmium on photosynthesis in maize plants. *Journal of plant physiology* 165(9): 920-931. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2006.11.014>
29. Kubier, A., Wilkin, R.T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry* 108: 104388. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
30. Kumar, P.S., Ramakrishnan K., Dinesh Kirupha, S., & Sivanesan, S. (2010). Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 27(2): 347–355. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200013>
31. Kumar, P. S., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S. D., Murugesan, A., & Sivanesan, S. (2012). Removal of cadmium (II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29(6): 756-768. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0259-2>
32. Li, Hongbo, Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178:466–478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>
33. Li, Y., Yu, H., Liu, L., & Yu, H. (2021). Application of co-pyrolysis biochar for the adsorption and immobilization of heavy metals in contaminated environmental substrates. *Journal of Hazardous Materials* 420: 126655. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126655>
34. Li, L., Long, A., Fossum, B. (2023). Michael Kaiser Effects of pyrolysis temperature and feedstock type on biochar characteristics pertinent to soil carbon and soil health: A meta-analysis. *Soil Use and Management* 39:43–52. <https://doi.org/10.1111/sum.12848>
35. Lindsay, W. L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42(3):421-428. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>
36. Liu, C., Frenkel, A. I., Vairavamurthy, A., & Huang, P. M. (2001). Sorption of cadmium on humic acid: Mechanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Canadian Journal of Soil Science* 81(3): 337-348. <https://doi.org/10.4141/S00-070>
37. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2012). Cadmium sorption and desorption in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (5): 489–533. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.520234>
38. Nelson, D.W., and Sommers L.E. 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. p. 961-1010. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods*. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
39. Qin, G., Niu, Z., Yu, J., Li, Z., Ma, J., & Xiang, P. (2021). Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology. *Chemosphere* 267:129205. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129205>.

40. Qiu, Y., Zhang, Q., Li, M., Fan, Z., Sang, W., Xie, C., & Niu, D. (2019). Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by modified biochars: comparison of modification methods. *Water, Air, & Soil Pollution* 230(4): 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4135-8>
41. Rhoades, J.D. 1996. Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. p. 417-43. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods*. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
42. Richards, L.A. 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline Alkali Soils*. Agriculture Handbook no. 60. US Department of Agriculture, Washington DC.
43. Saffari, M., Saffari, V. R., Aliabadi, M. M., Haghghi, M. J., & Moazallahi, M. (2016). Influence of organic and inorganic amendments on cadmium sorption in a calcareous soil. *Main Group Metal Chemistry* 39 (5-6): 195-207. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2016-0028>
44. Sahoo, S.S., Vijay, V.K., Chandra R., Kumar, H.(2021). Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo. *Cleaner Engineering and Technology* 3:100101. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100101>
45. Shan, R., Li, W., Chen, Y., & Sun, X. (2020). Effects of Mg-modified biochar on the bioavailability of cadmium in soil. *BioResources* 15(4): 8008. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.15.4.8008-8025>
46. Shen, Z., Som, A.M., Wang, F., Jin, F., McMillan, O., & Al-Tabbaa A. (2016a). Long-term impact of biochar on the immobilisation of nickel (II) and zinc (II) and the revegetation of a contaminated site. *Science of the Total Environment*. 542: 771–776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.057>
47. Shen, Z., McMillan, O., Jin, F., Al-Tabbaa, A. (2016b). Salisbury biochar did not affect the mobility or speciation of lead in kaolin in a short-term laboratory study. *Journal of Hazardous Materials* 316: 214-220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.042>
48. Singh, B., Camps-Arbestain, M., Lehmann, J. 2017. *Biochar: A guide to analytical methods*. Csiro Publishing, Australia.
49. Srivastava, P., Singh, B., & Angove, M. (2005). Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 290: 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.036>
50. Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., & Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology* 246: 34-47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
51. Soleymanian, S., Norouzi, Z. G., Dorostkar, V., Movahednejad, M. H., Rezakhazemi, M. (2022). Adsorption isotherm and kinetic models for cadmium removal from polluted water using clay, biochar and their complex. *Iran Journal of Soil Water Research* 53(3):485-500.(In Persian) <https://doi.org/10.22059/ijswr.2022.333498.669121>
52. Song, J., Li, Y., Wang, Y., Zhong, L., Liu, Y., Sun, X., He, B., Li, Y., Cao, S. (2021). Preparing biochars from cow hair waste produced in a tannery for dye wastewater treatment. *Materials* 14(7):1690. <https://doi.org/10.3390/ma14071690>
53. Sparks, D.L. 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, New York.
54. Spokas, K.A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management* 1:289-303. <https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>
55. Tao, Q., Li, B., Li, Q., Han, X., Jiang, Y., Jupa, R., Wang, C., & Li, T. (2019). Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from *Thalia dealbata*. *Science of the Total Environment* 659:1448-1456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.12.361>
56. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and Soil Acidity. p. 475-490. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods*. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
57. Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M.R., & Montanarella, C. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International* 88: 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>

58. Usman, A.R.A., Sallam, A.Sh., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Alenazi, K.K.H., Nadeem, M., & Al-Wabel, M.I. (2013). Chemically modified biochar produced from conocarpus wastes: An efficient sorbent for Fe(II) removal from acidic aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology* 31(7):573-657. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.7.625>
59. Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., & Yang, K. (2015). Removal of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood. *Bioresource Technology* 197: 356-362. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.132>
60. Wu, J. H., Song, Q. M., Zhou, J. Y., Wu, Y. X., Liu, X. W., Liu, J. J., Zhou, L. L., Wu, Z. H., & Wu, W. C. (2021a). Cadmium threshold for acidic and multi-metal contaminated soil according to *Oryza sativa* L. Cadmium accumulation: Influential factors and prediction model. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 208: 111420. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111420>
61. Wu, J., Wang, T., Wang, J., Zhang, Y., & Pan, W. P. (2021b). A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity. *Science of the Total Environment* 754: 142150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142150>
62. Xiang, J., Lin, Q., Yao, X., & Yin, G. (2021). Removal of Cd from aqueous solution by chitosan coated MgO-biochar and its in-situ remediation of Cd-contaminated soil. *Environmental Research* 195:110650. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110650>.
63. Xiang, J., Lin, Q., Cheng, S., Guo, J., Yao, X., Liu, Q., Yin, G., & Liu, D. (2018). Enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution by a magnesium oxide-rice husk biochar composite. *Environmental Science and Pollution Research* 25(14): 14032-14042. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1594-1>
64. Xiao, R., Wang, J. J., Li, R., Park, J., Meng, Y., Zhou, B., Pensky, S. & Zhang, Z. (2018). Enhanced sorption of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by diluted sulfuric acid-assisted MgO-coated biochar composite. *Chemosphere* 208: 408-416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.175>
65. Xu, Z., Lin, Y., Lin, Y., Yang, D., & Zheng, H. (2021). Adsorption behaviors of paper mill sludge biochar to remove Cu, Zn and As in wastewater. *Environmental Technology and Innovation* 23:101616. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101616>
66. Yin, G., Tao, L., Chen, X., Bolan, N.S., Sarkar, B., Lin, Q., Wang, H. (2021). Quantitative analysis on the mechanism of Cd²⁺ removal by MgCl₂-modified biochar in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 420: 126487. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126487>
67. Zhang, J., Hu, X., Yan, J., Long, L., & Xue, Y. (2020). Crayfish shell biochar modified with magnesium chloride and its effect on lead removal in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research* 27(9): 9582-9588. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07631-9>
68. Zhang, L., & Song, F.B. (2005). Sorption and desorption characteristics of cadmium by four different soils in northeast China. *Chinese Geographical Science* 15(4): 343-347. <https://doi.org/10.1007/s11769-005-0023-9>
69. Zhu, S., Zhao, J., Zhao, N., Yang, X., Chen, C., & Shang, J. (2020). Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic Cd (II), anionic As (III), roxarsone, and phosphorus in soil and water. *Journal of Cleaner Production* 247: 119579. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119579>
70. Zou, M., Zhou, S., Zhou, Y., Jia, Z., Guo, T., & Wang, J.(2022). Cadmium pollution of soil-rice ecosystems in rice cultivation dominated regions in China: A review. *Environmental Pollution* 280:116965. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116965>