



(OPEN ACCESS)

The effect of biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles on the release of some heavy metals in a calcareous soil

Abolfazl Khademi-Jolgenejad^{*1}, Majid Fekri², Majid Hejazi-Mehrizi³

1. Corresponding Author, Ph.D. Student of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran. E-mail: abolfazlkhademi@agr.uk.ac.ir
2. Professor, Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran. E-mail: mfekri@uk.ac.ir
3. Associate Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran. E-mail: mhejazi@uk.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article type: Full Length Research Paper	Background and Objectives: Nowadays, human activities and industrial production have led to heavy metal (HMs) contamination in soils. To remediate HMs-contaminated soils, biochar is considered an efficient and cost-effective adsorbent due to its high surface area, extensive porosity, alkaline pH, and abundant functional groups, which contribute to the stabilization and reduction of HM bioavailability in soil. Moreover, the modification of biochar with nanoparticles is essential, as it enhances the adsorption and immobilization capacity of heavy metals, thereby improving pollutant removal efficiency, particularly in contaminated soils. In this study, the release kinetics of lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu), and nickel (Ni) from contaminated soil in the presence of pistachio residue-derived biochar (BC) and biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles (BC-nZVZ) were investigated.
Article history: Received: 11.30.2024 Revised: 02.19.2025 Accepted: 02.23.2025	
Keywords: Biochar, Heavy metals, Nanoparticles, nZVZ, Release kinetics	
	Materials and Methods: Biochar derived from pistachio residue was produced at 500 °C and subsequently loaded with zero-valent zinc nanoparticles (nZVZ). To confirm the successful loading of nZVZ onto the biochar surface, SEM-EDX, FTIR, and XRD analyses were performed. To evaluate the effect of the prepared adsorbents (BC and BC-nZVZ) on the release kinetics of heavy metals, treatments were applied at two levels (1% and 2% by weight) to calcareous soil contaminated with 100 mg kg ⁻¹ of lead (Pb), cadmium (Cd), nickel (Ni), and copper (Cu). After 90 days, the release kinetics of these metals were assessed using EDTA as an extracting agent over time intervals ranging from 15 to 2880 minutes. The obtained data for the release of Pb, Cd, Cu, and Ni were analyzed using nonlinear kinetic models, including the pseudo-first-order, pseudo-second-order, parabolic diffusion, simplified Elovich, and power function equations.
	Results: The findings revealed that the carbon content of the biochar was 64%. The results of SEM-EDX, FTIR, and XRD analyses confirmed the successful loading of zero-valent zinc nanoparticles (nZVZ) onto the biochar surface. The release pattern of all the studied heavy metals in the

soil exhibited a biphasic behavior. Among the soils treated with the prepared adsorbents, those treated with 1% BC and 2% BC-nZVZ exhibited the least and greatest reductions in heavy metal release, respectively, compared to the control. Specifically, the release of Pb, Cu, Cd, and Ni in soil treated with 1% BC decreased by 21.68%, 18.28%, 15.2%, and 12.7%, respectively, while in soil treated with 2% BC-nZVZ, the reductions were 60%, 54.7%, 48%, and 40.9%, respectively, relative to the control. The results indicated that, in addition to the type of adsorbent, the adsorbent dosage also significantly influenced the release kinetics of heavy metals, with an increase in the adsorbent level from 1% to 2% leading to a significant reduction in metal release. The kinetic modeling results further demonstrated that both soil type and metal type played crucial roles in determining the optimal kinetic model. The pseudo-second-order, pseudo-first-order, and simplified Elovich models were identified as the most appropriate models for describing the release kinetics of Pb, Cd, Cu, and Ni.

Conclusion: After the addition of biochar (BC) and biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles (BC-nZVZ), the release of lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu), and nickel (Ni) was significantly reduced compared to the control treatment. Furthermore, the release of heavy metals in soils treated with BC-nZVZ was significantly lower than in those treated with BC alone. Therefore, the findings of this study suggest that the application of BC-nZVZ not only contributes to the sustainable management of agricultural residues but also serves as an efficient, cost-effective, and environmentally friendly approach for reducing the mobility and release of heavy metals in contaminated soils.

Cite this article: Khademi-Jolgenejad, Abolfazl, Fekri, Majid, Hejazi-Mehrizi, Majid. 2025. The effect of biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles on the release of some heavy metals in a calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 15 (3), 97-118.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/ejsms.2025.23023.2167

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



تأثیر زغال زیستی اصلاح شده با نانوذرات روی صفر ظرفیتی بر رهاسازی برخی فلزات سنگین در یک خاک آهکی

ابوالفضل خادمی جلگه نژاد^{1*}، مجید فکری²، مجید حجازی مهریزی³

1. نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

رایانامه: abolfazlkhademi@agr.uk.ac.ir

2. استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران. رایانامه: mfekri@uk.ac.ir

3. دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران. رایانامه: mhejazi@uk.ac.ir

چکیده	اطلاعات مقاله
نوع مقاله: مقاله کامل علمی - پژوهشی سابقه و هدف: امروزه فعالیت های انسانی و تولیدات صنعتی باعث آلودگی فلزات سنگین در خاک شده است. برای حذف فلزات سنگین (HMs) از خاک، زغال زیستی به دلیل مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد، pH قلیایی و گروه های عاملی فراوان یک جاذب کارآمد و کم هزینه برای تثبیت و محدود کردن زیست فراهمی HMs در خاک است. هم چنین، استفاده از نانوذرات در اصلاح زغال زیستی به دلیل توانایی بالا در جذب و تثبیت فلزات سنگین و افزایش کارایی حذف آلاینده ها، به ویژه در خاک های آلوده، ضروری است. در این پژوهش، سینتیک رهاسازی سرب، کادمیم، مس و نیکل از خاک آلوده شده در حضور زغال زیستی حاصل از تفاله پسته (BC) و زغال زیستی اصلاح شده با نانوذرات روی صفر ظرفیتی (BC-nZVZ) مورد بررسی قرار گرفت.	تاریخ دریافت: 1403/09/10 تاریخ ویرایش: 1403/12/01 تاریخ پذیرش: 1403/12/05
مواد و روش ها: حاصل از بقایای تفاله پسته در دمای 500 درجه سلسیوس تهیه شد و با نانوذرات روی صفر ظرفیتی (nZVZ) بارگذاری شد. برای بررسی بارگذاری موفق نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZVZ) بر روی زغال زیستی از آنالیزهای FTIR، SEM-EDX و XRD استفاده شد. برای بررسی تأثیر جاذب های تهیه شده (BC و BC-nZVZ) بر سینتیک رهاسازی فلزات سنگین، تیمارها در دو سطح 1 و 2 درصد وزنی به خاک آهکی آلوده شده به 100 میلی گرم بر کیلوگرم از هر یک از فلزات سرب، کادمیم، نیکل و مس اضافه شدند. پس از گذشت 90 روز، سینتیک رهاسازی این فلزات با استفاده از EDTA به عنوان ماده استخراج کننده، در بازه های زمانی 15 تا 2880 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. داده های به دست آمده از رهاسازی سرب، کادمیم، مس و نیکل به وسیله معادلات سینتیکی غیرخطی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی سهموی، الویچ ساده شده و تابع توانی بررسی گردید.	واژه های کلیدی: زغال زیستی، سینتیک رهاسازی، فلزات سنگین، نانوذره، nZVZ

یافته‌ها: نتایج نشان داد که مقدار کربن موجود در زغال زیستی ۶۴ درصد بود. نتایج حاصل از آنالیزهای SEM-EDX، FTIR و XRD نشان داد که نانوذرات روی صفر ظرفیتی با موفقیت بر روی زغال زیستی بارگذاری شدند. الگوی رهاسازی همه فلزات سنگین مورد مطالعه در خاک یکسان و به صورت دوفازی بود. در بین خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های تهیه شده، خاک‌های تیمار شده با BC1% و BC-nZVZ 2% به ترتیب کم‌ترین و بیش‌ترین تأثیر را در کاهش رهاسازی فلزات سنگین در مقایسه با تیمار شاهد داشتند. به طوری که مقدار رهاسازی سرب، مس، کادمیم و نیکل در خاک تیمار شده با BC1% (به ترتیب ۲/۱۵، ۲۱/۶۸، ۱۸/۲۸، ۵/۱۵) و مقدار رهاسازی در خاک تیمار شده با BC-nZVZ 2% (به ترتیب ۷/۵۴، ۷/۴۸ و ۹/۴۰ درصد) در مقایسه با تیمار شاهد کاهش یافت. نتایج نشان داد که علاوه بر نوع جاذب مقدار جاذب نیز بر مقدار سینتیک رهاسازی فلزات سنگین مؤثر است و با افزایش سطح جاذب‌ها از ۱ درصد به ۲ درصد مقدار رهاسازی فلزات سنگین به طور معنی‌داری کاهش یافت. نتایج حاصل از برازش داده‌ها نشان داد که نوع خاک و نوع عنصر نقش مهمی در تعیین مدل سینتیکی بهینه دارند، به طوری که معادلات شبه‌مرتبه دوم، شبه‌مرتبه اول و الویچ ساده‌شده به عنوان مناسب‌ترین مدل‌ها برای توصیف سینتیک رهاسازی سرب، کادمیم، مس و نیکل شناسایی شدند.

نتیجه‌گیری: بعد از افزودن زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح‌شده با نانوذرات روی صفر ظرفیتی مقدار رهاسازی سرب، کادمیم، مس و نیکل در مقایسه با تیمار شاهد به طور معنی‌داری کاهش یافت. علاوه بر این، رهاسازی فلزات سنگین در خاک‌های تیمار شده با BC-nZVZ در مقایسه با تیمار BC به طور معنی‌داری کم‌تر بود. بنابراین، نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از زغال زیستی اصلاح‌شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی علاوه بر مدیریت بقایای کشاورزی یک روش کارآمد، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای کاهش تحرک و کاهش رهاسازی فلزات سنگین در خاک است.

استناد: خادمی جلگه‌نژاد، ابوالفضل، فکری، مجید، حجازی مهریزی، مجید (۱۴۰۴). تأثیر زغال زیستی اصلاح‌شده با نانوذرات روی صفر ظرفیتی بر رهاسازی برخی فلزات سنگین در یک خاک آهکی. نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار، ۱۵ (۳)، ۹۷-۱۱۸.

DOI: 10.22069/ejsms.2025.23023.2167



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

با توجه به اثرات منفی جدی فلزات سنگین بر کیفیت محیط زیست و سلامت انسان، آلودگی خاک با فلزات سنگین به یک نگرانی زیست‌محیطی بزرگ تبدیل شده است (1). فعالیت‌های انسانی مانند کاربرد کودهای شیمیایی و لجن فاضلاب، معدن‌کاوی، ذوب، دباغی و احتراق سوخت‌های فسیلی، دلایل اصلی تجمع فلزات سنگین در خاک هستند (2). فلزات سنگین عموماً تجزیه‌ناپذیر بوده و تجمع آن‌ها سبب آلودگی خاک و تهدید سلامت انسان می‌شود (3). بنابراین، انجام اقدامات مؤثر برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین ضروری است. از روش‌های اصلاحی متفاوتی مانند اصلاح فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای بی‌حرکت کردن یا حذف فلزات آلودگی فلزات سنگین از محیط‌زیست استفاده شده است (4). با این حال، برخی از این روش‌ها به دلیل پرهزینه بودن، کاربرد دشوار و ایجاد ترکیبات ثانویه مضر کارایی لازم برای حذف فلزات سنگین در مقیاس وسیع را ندارند (5). بنابراین، انتخاب یک روش اصلاحی کم هزینه، سازگار با محیط‌زیست و جدید ضروری است.

زغال زیستی یک ماده غنی از کربن است که از تجزیه بقایای مختلف مانند بقایای گیاهی، دامی و لجن فاضلاب در اثر حرارت ($300-700^{\circ}\text{C}$) در شرایط بدون اکسیژن یا اکسیژن محدود به دست می‌آید و در اصلاح خاک و فاضلاب آلوده به فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است (6). زغال زیستی به دلیل دارا بودن سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، گروه‌های عاملی فراوان و برهمکنش قوی به یک جاذب عالی برای آلاینده‌ها تبدیل شده است (7). هم‌چنین زغال زیستی از طریق فرایند تثبیت سبب کاهش پویایی فلزات سنگین در خاک شده و از ورود آن‌ها به محیط‌زیست جلوگیری می‌کند (8). به منظور افزایش ظرفیت و کارایی جذب و هم‌چنین افزایش

گزینه‌پذیری، اصلاح زغال زیستی به روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفته است (9). بهبود ظرفیت جذب به افزایش گروه‌های عاملی، افزایش سطح و افزایش مکان‌های سطحی برای جذب مولکول‌های آلاینده نسبت داده می‌شود. در نتیجه حذف آلاینده‌های از خاک و فاضلاب بهبود می‌یابد (10). زغال زیستی‌ها به عنوان ماده اولیه برای تهیه و سنتز کامپوزیت‌های معدنی یا فلزی توسط بسیاری از پژوهش‌گران مورد مطالعه قرار گرفته است (11). در این کامپوزیت‌ها، زغال زیستی به عنوان یک ساختار متخلخل مناسب برای پشتیبانی و توزیع یکنواخت فلزات درون ماتریکس به کار گرفته می‌شود (12). به عنوان مثال، لیو و همکاران (2019) زغال زیستی تولید شده از پوسته برنج را از طریق روش سنتز درجا با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) اصلاح کردند و به منظور اصلاح خاک آلوده به کروم شش ظرفیتی استفاده کردند. راندمان حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از زغال زیستی اصلاح شده به حدود 81 درصد رسید (13). یکی دیگر از راه‌های بهبود ظرفیت و کارایی زغال زیستی، اصلاح با فلزات در مقیاس نانو است (14). در مطالعات مختلف، زغال زیستی با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده و برای حذف یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، Zn^{2+} (15)، Ag^{+} (16) و Cr^{6+} (17) از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات روی صفر ظرفیتی (nZVZ) مواد مهندسی شده‌ای هستند که ابعاد آن‌ها در محدوده 1 تا 100 نانومتر قرار دارد و به شکل خالص فلز روی در حالت اکسیداسیون صفر وجود دارد. در این حالت، روی دارای الکترون‌های آزاد است که به آن ویژگی‌هایی چون واکنش‌پذیری بالا، خواص ضد میکروبی و ویژگی‌های نوری منحصربه‌فرد می‌دهد که در مقایسه با روی معمولی برجسته‌تر هستند. این ویژگی‌ها موجب تعامل قوی با مولکول‌ها و یون‌ها می‌شود. افزایش سطح تماس نانوذرات در

مقایسه با روی معمولی باعث افزایش واکنش پذیری آن‌ها و در نتیجه بهبود اثربخشی در اصلاح محیطی و تخریب آلاینده‌ها می‌شود (18، 19). در چند سال گذشته نانوذرات روی صفر ظرفیتی (nZVZ)، به دلیل فعالیت برتر و قیمت پایین توجه زیادی را در زمینه تهیه مواد جاذب برای تصفیه فاضلاب و اصلاح خاک آلوده به خود جلب کرده است (20).

آلودگی خاک به فلزات سنگین در ایران به دلیل فعالیت‌های صنعتی، معادن، استفاده از فاضلاب در کشاورزی و مصرف گسترده کودهای شیمیایی به یک چالش زیست‌محیطی جدی تبدیل شده است. مطالعات متعددی نشان داده‌اند که مناطق مختلفی از ایران دارای خاک‌های آلوده به سرب (Pb)، کادمیم (Cd)، نیکل (Ni) و مس (Cu) هستند که می‌توانند از طریق زنجیره غذایی به انسان منتقل شوند (21، 22). با این حال، پژوهش‌های محدودی در زمینه استفاده از نانوذرات روی صفر ظرفیتی (nZVZ) در ترکیب با زغال زیستی برای بررسی تأثیر آن‌ها بر سینتیک رهاسازی فلزات سنگین در خاک وجود دارد. بنابراین، در مطالعه حاضر، زغال زیستی (BC) از بقایای تفاله پسته تهیه شد و سپس به منظور افزایش ظرفیت جذب زغال زیستی با روی صفر ظرفیتی در مقیاس نانو (nZVZ) اصلاح شد تا کامپوزیت BC-nZVZ تولید شود. کامپوزیت‌های تهیه شده با روش‌های مختلفی مانند FT-IR، XRD و SEM-EDS شناسایی و مشخص شدند. پس از مشخصه‌یابی، عملکرد BC و BC-nZVZ به منظور بررسی سینتیک رهاسازی سرب، کادمیم، مس و نیکل از خاک آلوده مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

تفاله پسته به عنوان زیست‌توده برای تولید زغال زیستی از یک ترمینال فرآوری پسته در شهرستان انار

(استان کرمان) تهیه شد. به منظور حذف نمک‌های محلول زیست‌توده چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده، سپس در آون در دمای 70 درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت خشک؛ آنگاه خرد و از الک 100 مش عبور داده شد (23، 24). زیست‌توده در کوره الکتریکی در شرایط بدون اکسیژن در دمای 500 درجه سلسیوس با نرخ افزایش 5 درجه در دقیقه به مدت 3 ساعت گرم‌ماکافت آهسته شد (25). پس از تهیه زغال زیستی و عبور آن‌ها از الک 2 میلی‌متری برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن اندازه‌گیری شد که نتایج مربوطه در مطالعه پیشین ما منتشر شده است (26).

برای تهیه نانوکامپوزیت BC-nZVZ، 1 گرم زغال زیستی به 15 میلی لیتر محلول کلرید روی ($ZnCl_2$) 1 مولار اضافه شد. سپس محلول به مدت 1 ساعت در دمای اتاق بر روی شیکر با سرعت 150 دقیقه دور بر دقیقه تکان داده شد. پس از این مرحله 50 میلی‌لیتر سدیم بروهیدرید ($NaBH_4$) (1/85) گرم در 50 میلی‌لیتر) به صورت قطره‌ای به آن اضافه شد تا nZVZ در زغال زیستی ادغام شود. مخلوط تهیه شده به مدت 23 ساعت در همان دما مسن‌سازی شد و سپس از کاغذ صافی آزمایشگاهی هیرو مدل 90 گذرانده و در نهایت در آون خشک شد (20).

به منظور تعیین ویژگی‌های جاذب‌های تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (TESCAN-Vega3، چک) و طیف‌سنجی پراکنده اشعه ایکس (EDX) برای بررسی مورفولوژی و ترکیب عناصر جاذب استفاده شد. گروه‌های عاملی سطح و ساختارهای کریستالی کانی‌های فلزی جاذب‌ها به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) (Bruker, Tensor II، آلمان) و پراش اشعه ایکس (XRD) (Rigaku Ultima IV، ژاپن) در محدوده 20-80 درجه مشخص شدند.

بیکربنات سدیم 0/5 مولار در پ هاش 8/5 (31)، نیتروژن کل (N) با روش کلدال (32)، پتاسیم قابل استخراج (K) از روش استات آمونیوم (33) و کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی سازی با اسید (34) تعیین شدند. بخش قابل دسترس مس (Cu)، روی (Zn) سرب (Pb)، کادمیم (Cd) و نیکل (Ni) با استفاده از عصاره گیر DTPA استخراج (35) و غلظت عناصر در عصاره توسط طیف سنجی جذب اتمی (مدل iCE 3500 Thermo Scientific، آمریکا) تعیین شد (جدول 1).

به منظور انجام این آزمایش، یک نمونه خاک غیرآلوده از عمق 0-30 سانتی متری از شهر ماهان (استان کرمان) جمع آوری شد. نمونه خاک پس از هوا خشک شدن از الک 2 میلی متری عبور داده شد. برخی از ویژگی های فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه شامل بافت خاک به روش هیدرومتری (دو زمانه) (27)، pH با استفاده از pH متر در گل اشباع (28)، قابلیت هدایت الکتریکی با استفاده از دستگاه EC متر و در عصاره اشباع (EC) (29)، تعیین شدند. مقدار ماده آلی (OM) با استفاده از روش اکسایش مرطوب (30)، فسفر قابل استفاده (P) با استفاده از روش

جدول 1- برخی ویژگی های فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه.

Table 1. Some physicochemical properties of the studied soil.

OM ماده آلی (%)	EC قابلیت هدایت الکتریکی (mS cm ⁻¹)	pH پ هاش	Texture بافت	N نیتروژن (%)	P فسفر (mg kg ⁻¹)	CCE کربنات کلسیم معادل (%)
0.65	1.6	7.8	loam	0.12	8	21
K پتاسیم (mg kg ⁻¹)	Ni نیکل (mg kg ⁻¹)	Zn روی (mg kg ⁻¹)	Cd کادمیم (mg kg ⁻¹)	Cu مس (mg kg ⁻¹)	Pb سرب (mg kg ⁻¹)	
275	ND*	0.31	ND	0.18	ND	

*Not Detectable

(BC2%)، زغال زیستی اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی صفر ظرفیتی در سطوح 1 درصد وزنی (BC-nZVZ2%) و 2 درصد وزنی (BC-nZVZ1%) به هر نمونه خاک اضافه شدند (37). یک نمونه خاک آلوده بدون تیمار جاذب به عنوان شاهد (CO) در نظر گرفته شد. تمام تیمارها در سه تکرار اعمال شدند. تیمارها کاملاً با خاک آلوده مخلوط و به مدت 90 روز (38) در فضای آزمایشگاه و در دمای 25 درجه سلسیوس و رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شدند. بعد از پایان دوره خوابانیدن، به منظور بررسی سینتیک رهاسازی سرب، کادمیم، نیکل و مس، 5 گرم از هر کدام از تیمارها به طور جداگانه به درون لوله های

به منظور بررسی سینتیک رهاسازی مس، کادمیم، سرب و نیکل در خاک، خاک مورد مطالعه به چهار قسمت مساوی تقسیم و 100 میلی گرم بر کیلوگرم از عناصر مس، کادمیم، نیکل و سرب (از منبع نیتراتی، مرک آلمان) به صورت جداگانه به خاک افزوده شد. خاک های آلوده به دقت مخلوط و به مدت یک ماه در دمای 25 درجه سلسیوس خوابانیده شدند. نمونه های خاک در طول دوره خوابانیدن با آب مقطر آبیاری شدند و رطوبت خاک با افزودن آب مقطر در ظرفیت مزرعه نگهداری شد (36).

پس از دو هفته تیمارهای زغال زیستی در دو سطح 1 درصد وزنی (BC1%) و 2 درصد وزنی

شده، تابع توانی و پخشیدگی سهموی برازش داده شدند (جدول 2). معادلاتی که ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد پایین تری داشته باشند به عنوان معادلات برتر انتخاب شدند. پارامترهای مربوط به این مدل‌ها توسط برازش غیرخطی رهاسازی با استفاده از نرم‌افزار GraphPad Prism 8 به دست آمدند.

داده‌های حاصل از آزمایش سینتیک رهاسازی فلزات سنگین با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.4 تجزیه و تحلیل شد. تفاوت بین تیمارها با آزمون چنددامنه‌ای دانکن (DMRT) تعیین شد ($P \leq 0/01$ یا $0/05$). سطوح احتمال 1٪ و 5٪ ($P \leq 0/01$ یا $0/05$) برای آزمون معنی‌داری تفاوت‌ها انتخاب شدند. نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel 2021 ترسیم شدند.

سانتریفیوژ انتقال و سپس مقدار 25 میلی‌لیتر از عصاره‌گیر 0/01 مولار EDTA تنظیم شده در پ‌هاش 7 (39) به هر نمونه افزوده و در دستگاه شیکر برای دوره‌های زمانی مختلف (15، 30، 60، 120، 240، 480، 960، 1440، 2880 دقیقه) با سرعت 150 دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از اتمام هر زمان، لوله‌ها به مدت 15 دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با دور 2500 دور در دقیقه قرار گرفت و محلول زلال رویی خاک‌ها از کاغذ صافی آزمایشگاهی هیرو مدل 90 عبور و سپس غلظت فلزات سنگین در محلول صاف شده با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی (مدل CE 3500، Thermo Scientific آمریکا) اندازه‌گیری شد. داده‌های رهاسازی فلزات سنگین با معادله‌های شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم، الویچ ساده

جدول 2- معادلات سینتیکی مورد استفاده در پژوهش و ضرایب آن‌ها.

Table 2. Kinetic equations used in the research and their coefficients.

مدل‌های سینتیکی Kinetic models	معادله‌ها Equations	ضرایب هر معادله The coefficients of each equation
شبه مرتبه اول Pseudo-first-order	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$	K_1 : ثابت معادله شبه مرتبه اول (First order equation constant) (s^{-1})
پخشیدگی سهموی Parabolic diffusion	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	k_p : ثابت سرعت پخشیدگی (Diffusion rate constant) $[(mg\ Kg^{-1})^{0.5}]$
تابع توانی Power function	$q_t = at^b$	a : ثابت سرعت آزادسازی اولیه (Initial release rate constant) $((mg\ Kg^{-1}\ s^{-1}))^b$ b : ضریب سرعت آزادسازی (Release rate coefficient) $((mg\ Kg^{-1}))^{-1}$
الویچ ساده‌شده Simplified elovich	$q_t = 1 / \beta \ln (\alpha \beta s) + (1 / \beta s) \ln t$	αs : ضریب ثابت (Constant coefficient) $(mg\ Kg^{-1}\ s^{-1})$ βs : $(mg\ Kg^{-1})$
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	$(t/q_t) = (1/k_2 q_{e2}) + t/q_e$	K_2 : ثابت سرعت معادله شبه‌مرتبه دوم $(mg\ Kg^{-1}\ s^{-1})$ (Rate constant of pseudo-second-order equation)

q_t : مقدار عنصر آزادشده از خاک با عصاره‌گیر EDTA در مدت زمان t

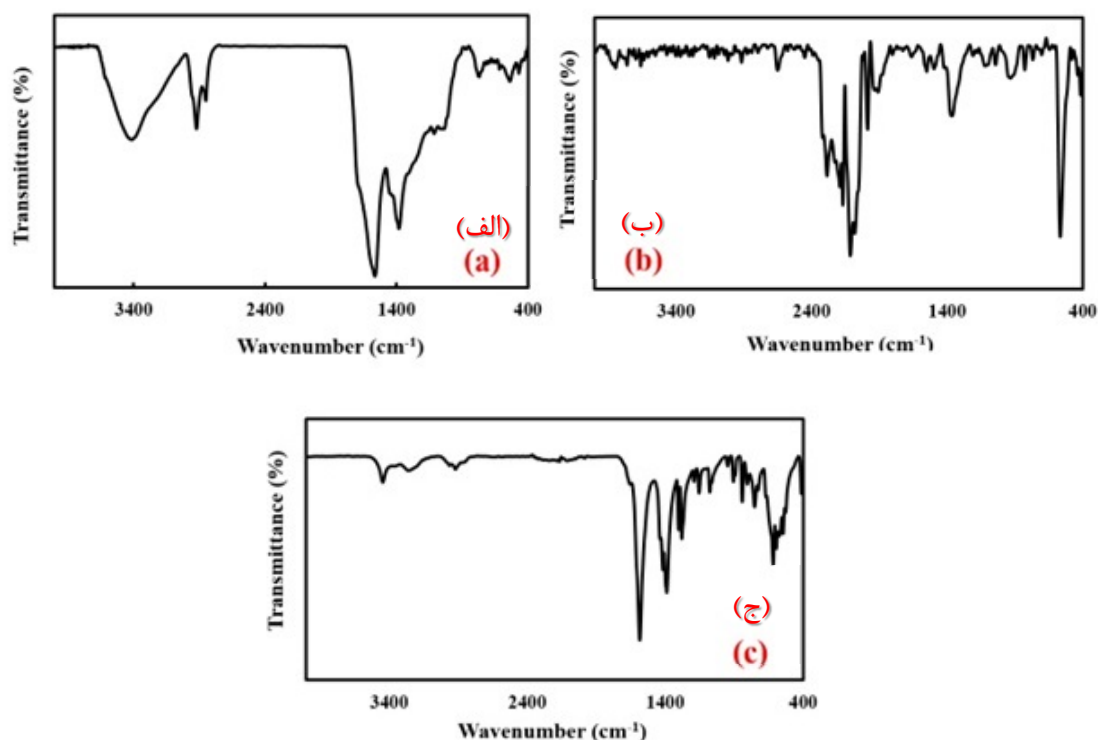
q_0^* : مقدار عنصر آزادشده از خاک با عصاره‌گیر EDTA در مدت زمان $t=0$

q_e^* : مقدار تجمعی عنصر آزاد شده در مدت زمان t

نتایج و بحث

ویژگی‌های جاذب‌های تهیه شده: پس از آماده‌سازی جاذب‌ها، از روش‌های مختلفی مانند FTIR، SEM-EDS و XRD برای تعیین ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. شکل 1 به ترتیب طیف FTIR، (a) BC، (b) nZnVZ و (c) BC-nZnVZ را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (a) مشاهده می‌شود، نوار پهن در 3418 cm^{-1} به کشش گروه‌های O-H نسبت داده می‌شود. دو نوار نزدیک به 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H است (40). نوار در 1383 cm^{-1} به خمش باند C-H اختصاص دارد. قله مشخصه در حدود 1600 cm^{-1}

عمدتاً به ارتعاش C=O استر نسبت داده می‌شود. نوار 771 cm^{-1} به خمش C-H آروماتیک نسبت داده می‌شود (41). با توجه به شکل (b) 1، قله قوی در حدود 3440 cm^{-1} به گروه‌های پیوند O-H نسبت داده می‌شود (42). قله در 464 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Zn-O است. نوار در حدود 1034 cm^{-1} برای ارتعاش پیوند Zn-OH است (43). شکل (c) 1 طیف FTIR کامپوزیت BC-nZnVZ را نشان می‌دهد که در آن تمام قله‌های BC و nZnVZ قابل مشاهده هستند. این امر تهیه موفقیت‌آمیز کامپوزیت BC-nZnVZ را تأیید کرد.



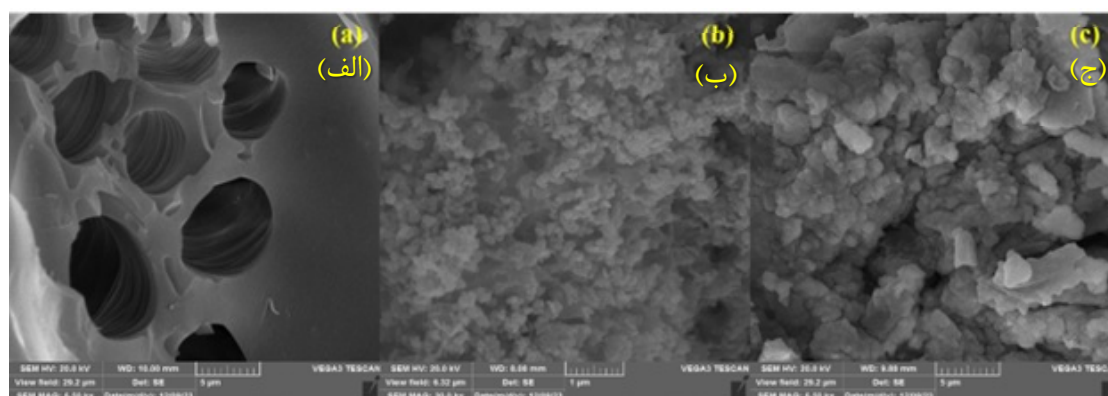
شکل 1- طیف FT-IR، (الف) زغال زیستی (BC)، (ب) نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZnVZ) و (ج) زغال زیستی اصلاح شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی (BC-nZnVZ).

Figure 1. FT-IR spectra of (a) biochar (BC), (b) zero-valent zinc nanoparticles (nZnVZ) and (c) biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles (BC-nZnVZ).

(SiO₂) و کلرید پتاسیم (KCl) مرتبط هستند (44، 45). شکل (b) 4 تجزیه و تحلیل XRD مواد nZVZ مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد. تجزیه و تحلیل XRD پیک‌های پراش را در 77/2، 70/9، 70/2، 54/23، 43/2، 39/1، 2θ=36/2 درجه نشان داد که مربوط به Zn است (46) و بارگذاری موفقیت‌آمیز نانوذرات روی صفر ظرفیتی بر روی زغال زیستی را تأیید کرد. مطابق با شکل (c) 4 الگوی XRD، BC-nZVZ را نشان می‌دهد که در آن شدت قله‌های nZVZ کاهش می‌یابد که مربوط به ترکیب آن با BC است. شکل (c) 4 نشان می‌دهد که قله BC در 27-30±2 درجه کاهش یافته است که می‌تواند مربوط به ترکیب با nZVZ باشد. در واقع، به دلیل شدت قله‌های nZVZ، می‌تواند قله‌های BC را پوشش دهند.

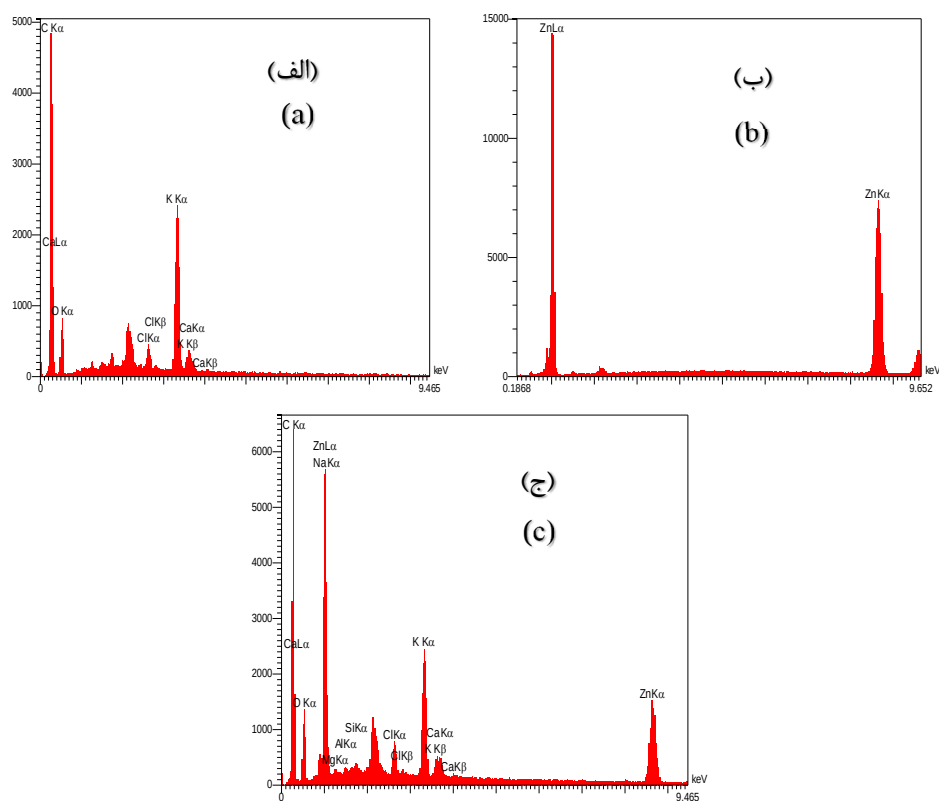
تصاویر SEM، (a) BC، (b) nZVZ و (c) BC-nZVZ به ترتیب در شکل 2 ارائه شده است. مطابق شکل (a) 2، BC دارای یک سطح صاف، حفره‌های متخلخل به‌خوبی ساخته شده به‌صورت منظم و یک ساختار یکپارچه بدون آسیب است. ساختار متخلخل BC سطح ویژه و ظرفیت جذب آن را افزایش می‌دهد. تصویر SEM، nZVZ (شکل 2b) نشان داد که nZVZ شکل کروی با قطر نانومتر و مقداری تجمع دارد. هنگامی که BC با nZVZ اصلاح شد، حفره‌های آن با ذرات nZVZ پوشیده شد (شکل 2c).

الگوهای XRD، (a) BC، (b) nZVZ و (c) BC-nZVZ در شکل 4 ارائه شده است. همانطور که در شکل (a) 4 نشان داده شده است، قله‌های مشخصه گسترده BC در حدود 28/47 و 40/7 درجه نشان‌دهنده و مشاهده شد که اغلب به حضور سیلیس



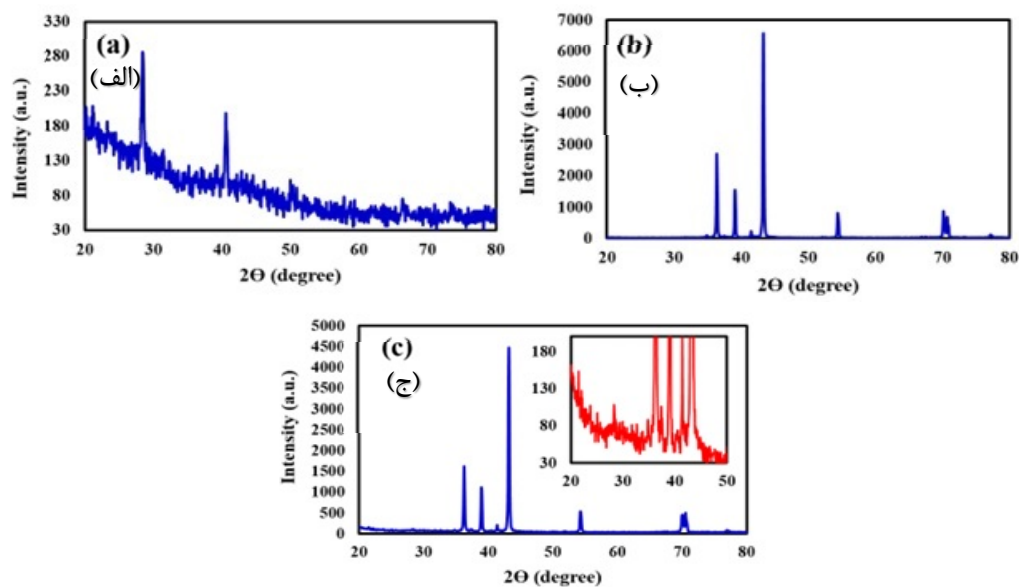
شکل 2- تصاویر SEM، (الف) زغال زیستی (BC)، (ب) نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZVZ) و (ج) زغال زیستی اصلاح‌شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی (BC-nZVZ).

Figure 2. SEM images, (a) biochar (BC), (b) zero-valent zinc nanoparticles (nZVZ) and (c) biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles (BC-nZVZ).



شکل 3- آنالیز EDS، (الف) زغال زیستی، (ب) نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZnVZ) و (ج) زغال زیستی اصلاح شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی (BC-nZnVZ).

Figure 3. EDS analysis, (a) biochar (BC), (b) zero-valent zinc nanoparticles (nZnVZ) and (c) biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles (BC-nZnVZ).

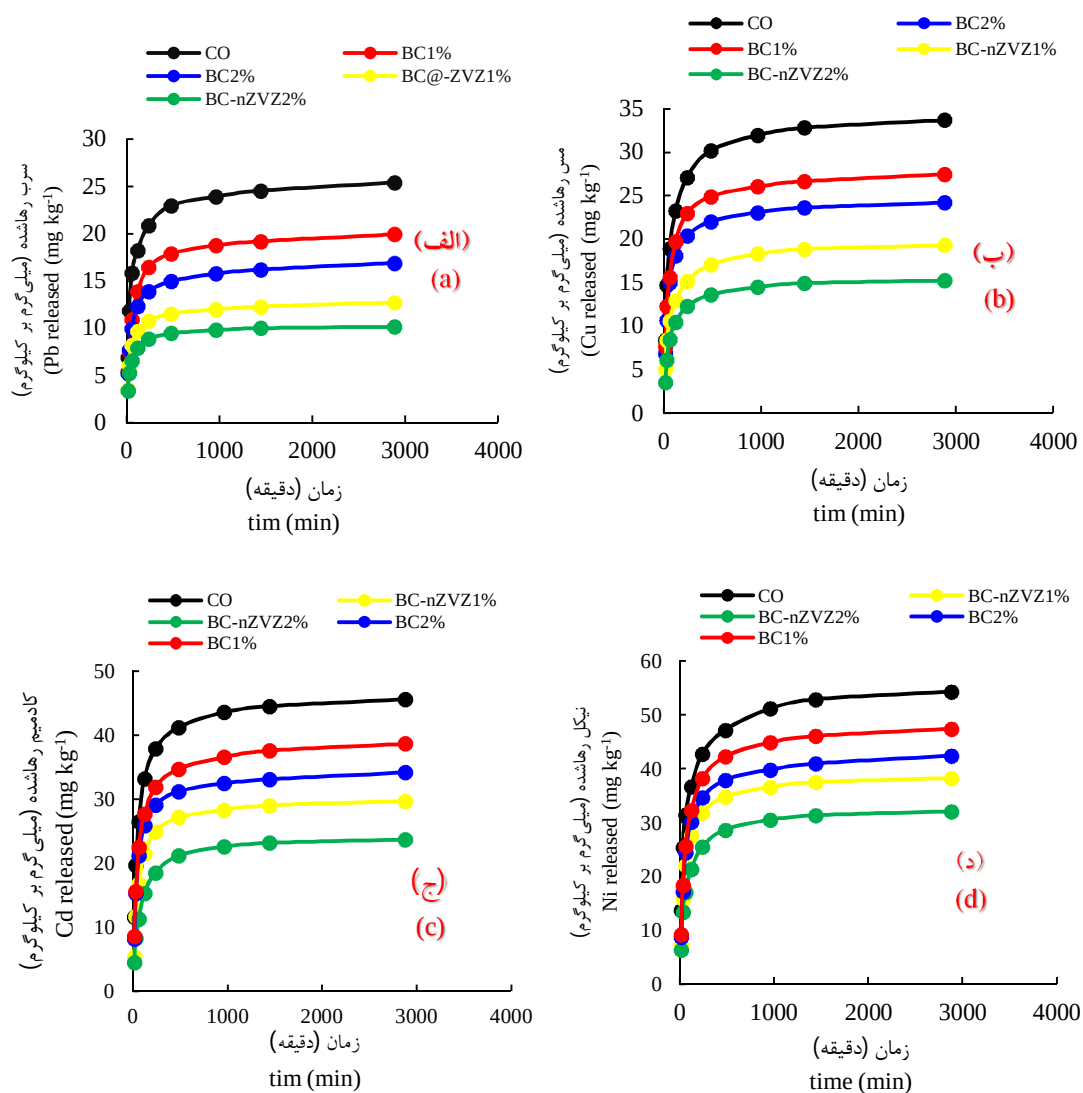


شکل 4- طیف XRD، (الف) زغال زیستی (BC)، (ب) نانوذره روی صفر ظرفیتی (nZnVZ) و (ج) زغال زیستی اصلاح شده با نانوذره روی صفر ظرفیتی (BC-nZnVZ).

Figure 4. XRD spectra, (a) biochar (BC), (b) zero-valent zinc nanoparticles (nZnVZ) and (c) biochar modified with zero-valent zinc nanoparticles (BC-nZnVZ).

می‌کند (47). الگوهای رهاسازی سرب (a)، مس (b)، کادمیم (c) و نیکل (d) رهاسازی شده با سطوح 1 و 2 درصد BC و BC-nZVZ به‌ترتیب در شکل 5 به‌عنوان تابعی از زمان ارائه شده است.

سیستیک رهاسازی فلزات سنگین در خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های مختلف: مقدار رهاسازی فلزات سنگین یک ویژگی مهم خاک است که توانایی خاک را برای وارد کردن فلزات به محلول خاک تعیین



شکل 5- الگوی رهاسازی تجمعی سرب (الف)، مس (ب)، کادمیم (ج) و نیکل (د) (میلی‌گرم بر کیلوگرم) تحت تأثیر جاذب‌های مختلف.

Figure 5. Cumulative release pattern of Pb (a), Cu (b), Cd (c) and Ni (d) (mg kg^{-1}) under the influence of different adsorbents.

شده در رهاسازی تجمعی سرب، مس، کادمیم و نیکل نمونه‌های خاک در طول زمان (شکل 5) نشان داد که الگوهای رهاسازی این فلزات سنگین در تمام

نتایج به‌دست آمده نشان داد با گذشت زمان مقدار رهاسازی سرب، کادمیم، نیکل و مس به‌صورت تجمعی در همه خاک‌ها افزایش یافت. تغییرات ایجاد

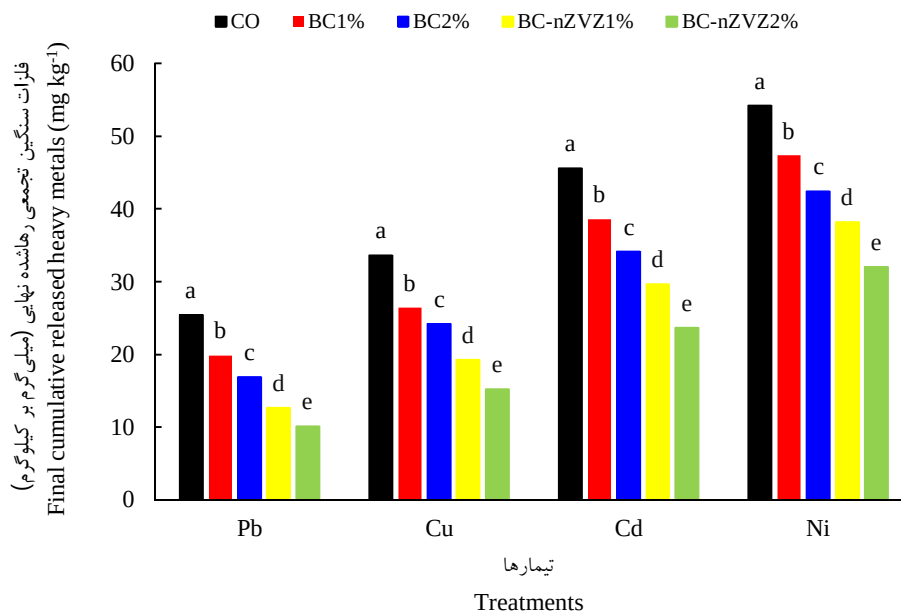
سطح 1 درصد معنی‌دار بود. شکل 6 مقدار رهاسازی تجمعی سرب، کادمیم، مس و نیکل بعد از 2880 دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین مقدار رهاسازی فلزات سنگین مربوط به تیمار شاهد بود که با افزودن جاذب‌ها مقدار رهاسازی به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. مقدار رهاسازی تجمعی سرب، مس، کادمیم و نیکل بعد از 2880 دقیقه در تیمار شاهد به‌ترتیب 45/59، 33/69، 25/42 و 54/29 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که با افزودن جاذب‌ها در سطوح مختلف به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. با افزودن زغال زیستی در سطح 1 درصد مقدار رهاسازی سرب، مس، کادمیم و نیکل به‌ترتیب 21/68، 18/28، 15/2 و 12/7 درصد و سطح 2 درصد مقدار رهاسازی به‌ترتیب 21/8، 33/52، 25 و 52/11 درصد و 29/6 درصد در تیمار 2 درصد آن مقدار رهاسازی را به‌ترتیب 60، 54/7، 48 و 40/9 در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد (شکل 6). این کاهش احتمالاً به این دلیل است که زغال زیستی و زغال زیستی‌های اصلاح شده با نانوذرات در تمام سطوح با ایجاد مکان‌های اتصال در دسترس، مقادیر آزادسازی تجمعی مس، کادمیم، نیکل و سرب را در مقایسه با تیمار شاهد به‌طور قابل‌توجهی کاهش دادند. نتایجی که در سایر مطالعات مشابه نیز به‌دست آمد (53، 54). از سوی دیگر، پژوهش‌ها نشان داد pH یک عامل اساسی تعیین‌کننده اشکال، فراهمی زیستی و رهاسازی فلزات سنگین در خاک است (55). نتایج نشان داد که بعد از افزودن زغال زیستی به خاک مقدار pH آن بعد از 90 روز از 7/8 به 8/5 افزایش یافت. زغال زیستی معمولاً نقش مهمی در افزایش pH خاک دارد و ممکن است به‌دلیل وجود مواد اساسی در خاکستر زغال زیستی باشد (55). پژوهش‌گران نشان دادند که افزایش pH

نمونه‌های تیمار شده و شاهد یکسان و به‌صورت دو فازی بودند. به‌طوری که مقدار رهاسازی سریع اولیه (120 دقیقه اولیه) و سپس رهاسازی آهسته‌تر با گذشت زمان (240 دقیقه) و در نهایت حالت تعادل در تمام نمونه‌های خاک مورد مطالعه مشاهده شد. الگوی مشابهی توسط سایر پژوهش‌گران گزارش شد (48، 49، 50). بوستانی و همکاران (2019) و زاهدی‌فر و همکاران (2017) گزارش دادند که الگوهای رهاسازی فلزات سنگین از خاک‌های آهکی به‌طور کلی با واکنش سریع اولیه در 2 ساعت اول و به‌دنبال آن واکنش ادامه‌دار کندتر تا زمانی که تعادل حاصل شود، مشخص می‌شود (51، 52).

انتشار سریع فلزات سنگین در 120 دقیقه اول مربوط به آزادسازی آن‌ها از بخش‌های قابل‌دسترس و با انرژی پیوند کم‌تر و سطوح خارجی نسبت داده شده است در حالی که انتشار آهسته مربوط به آزادسازی فلزات سنگین از بخش‌های کم‌تر در دسترس، سطوح داخلی و متصل به مواد آلی و اکسیدهای آهن و آلومینیوم نسبت داده شده است (48، 49، 50). صفاری و همکاران (2020) کادمیم منتشر شده در زمان‌های اولیه و زمان‌های بعدی را به‌ترتیب به انتشار از بخش‌های قابل‌دسترس و بخش‌های کم‌تر در دسترس کادمیم نسبت دادند (48). قاسمی فسایی و همکاران (2006) گزارش دادند که انتشار سریع مس در زمان‌های اولیه مربوط به آزادسازی آن از خاکدانه‌های درشت یا سطح بیرونی خاکدانه‌های ریز است در حالی که انتشار آهسته مس به آزادسازی از خاکدانه‌های ریز نسبت داده شد (53). نتایج به‌دست آمده از مقدار فلزات سنگین رها شده از خاک‌های تیمار شده نشان داد افزودن زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح‌شده با nZVZ در هر دو سطح 1 و 2 درصد باعث کاهش رهاسازی فلزات سنگین در مقایسه با تیمار شاهد شد و این کاهش در

زیستی اثر آهکی در خاک دارد و به دلیل قلیایی بودن آن باعث بی‌حرکتی فلزات سنگین می‌شوند (59). علاوه بر این، کاهش مقدار رهاسازی فلزات سنگین در خاک‌های تیمار شاهد با زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح‌شده را می‌توان به گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب‌ها نسبت داد که باعث ایجاد کمپلکس‌های درونی و بیرونی با فلزات سنگین و بی‌حرکتی فلزات بر روی سطح زغال زیستی و در نتیجه کاهش رهاسازی آن‌ها از خاک می‌شود (60).

خاک با تثبیت فلزات سنگین در خاک موجب کاهش رهاسازی آن‌ها می‌شوند (56). زیرا pH بالاتر باعث رسوب و کاهش حلالیت فلزات سنگین می‌شود (57). همچنین، تثبیت فلزات سمی از طریق اعمال اصلاحات قلیایی همیشه همراه با افزایش pH خاک رخ می‌دهد که باعث افزایش تعداد مکان‌های بار منفی بر روی سطح ذرات خاک می‌شود و در نتیجه جذب فلز کاتیونی را افزایش می‌دهد (58). به عنوان مثال، آلماوای و همکاران (2013) نشان دادند که زغال



شکل 6- اثر جاذب‌های مختلف بر رهاسازی تجمعی Pb، Cu، Cd و Ni از خاک بعد از 2880 دقیقه.

حروف مختلف روی میله‌ها نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارها بر اساس آزمون دانکن است (در سطح 0/01).

Figure 6. Effect of different adsorbents on the cumulative release of Pb, Cu, Cd and Ni from soil after 2880 min. Different letters on the bars indicate significant differences between treatments based on Duncan's range test (at the 0.01 level).

به ترتیب 23/08 - 30/66، 29/73 - 37، 36/11 - 39/88 و 19/32 - 24/35 درصد در مقایسه با تیمارهای BC در دو سطح 1 و 2 درصد کاهش یافت. کاهش مقدار رهاسازی فلزات در خاک‌های تیمار شده با زغال زیستی اصلاح‌شده با نانوذرات در مقایسه با زغال زیستی احتمالاً به دلیل پراکنده شدن کامل زغال زیستی در خاک توسط نانوذرات است که سطح تماس بین

با بارگذاری نانوذرات روی صفر ظرفیتی (nZVZ) بر روی زغال زیستی مقدار رهاسازی سرب، مس، کادمیم و نیکل در مقایسه با خاک‌های تیمار شده با زغال زیستی به مقدار قابل توجهی کاهش یافت و این اختلاف در سطح 1 درصد معنی‌دار بود. با افزودن تیمارهای BC-nZVZ در دو سطح 1 و 2 درصد مقدار رهاسازی سرب، مس، کادمیم و نیکل را

عوامل اصلاح‌کننده‌ها و فلزات سنگین را افزایش داد که باعث بی‌حرکتی فلزات سنگین بر روی سطوح زغال زیستی اصلاح شده با نانوذرات و در نتیجه کاهش رهاسازی فلزات سنگین شد (61). نتایج مشابهی توسط مو و همکاران (2017) به دست آمد، آن‌ها بیان کردند فلزات سنگین در خاک ابتدا روی سطح BC-nZVI جذب شدند و Fe0 از BC-nZVI با فلزات واکنش داد تا زمانی که واکنش به تعادل رسید (62). صفاری و همکاران (2020) با بررسی تأثیر تیمارهای بقایای پسته، زغال زیستی بقایای پسته و زغال زیستی اصلاح شده با نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) بر سینتیک رهاسازی کادمیم در خاک‌های آهکی نشان دادند که زغال زیستی اصلاح شده در کاهش رهاسازی کادمیم در مقایسه با اصلاح‌کننده‌های دیگر مؤثرتر بود (48).

مقایسه معادلات سینتیکی رهاسازی فلزات سنگین:
در این مطالعه، داده‌های رهاسازی سرب، کادمیم، مس و نیکل به وسیله معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی سهموی، الویچ ساده شده و تابع توانی بررسی گردید. معادلاتی که ضریب تبیین بالاتر (R^2) و خطای استاندارد پایین‌تری (SE) داشته باشند به عنوان معادلات برتر در توصیف رهاسازی فلزات سنگین از خاک انتخاب می‌شوند (63). نتایج این مطالعه نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، با بالاترین ضریب تبیین و کم‌ترین میزان خطای استاندارد در مقایسه با سایر مدل‌های بررسی شده، بهترین انطباق را برای پیش‌بینی رهاسازی سرب و مس (جدول‌های 3 و 4) در انواع خاک‌ها، رهاسازی نیکل (جدول 5) از خاک‌های تیمار شده با 2% BC-nZVZ و رهاسازی کادمیم (جدول 6) از خاک‌های تیمار شده با 2% BC-nZVZ و 1% BC-nZVZ (جدول 7) نشان می‌دهد. به طوری که مقدار ظرفیت دفع (q_e) محاسبه شده از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق قابل توجهی با مقادیر تجربی به دست آمده نشان داد.

همچنین با توجه به مقادیر q_e که ظرفیت دفع را نشان می‌دهد با بارگذاری نانوذرات روی صفر ظرفیتی مقدار رهاسازی فلزات سنگین در مقایسه با زغال زیستی بکر کاهش یافت. از طرفی، مقدار رهاسازی سرب در مقایسه با سایر فلزات سنگین مورد مطالعه کمتر بود. شیروانی و همکاران (2007) نیز گزارش کردند که واجذب کادمیوم از مواد معدنی خاک رس سیلیکات فیبری، با استفاده از معرف‌های مختلفی مانند استات، سترات و دسفریوکسامین B، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (64). نتایج مشابهی توسط وانگ و همکاران (2010) و حافظ نظامی و همکاران (2016) به دست آمد (65، 66).

همچنین نتایج نشان داد که رهاسازی نیکل از خاک‌های تیمار شده با 1% BC، 2% BC، 1% BC-nZVZ و رهاسازی کادمیم از تیمار CO و 1% BC بهترین برازش را معادله با شبه مرتبه اول داشتند و مقدار ظرفیت دفع این فلزات در این خاک‌ها تطابق خوبی با مقدار تجربی نشان داد. کاندپال و همکاران (2005) و وی و همکاران (2015) به ترتیب گزارش کردند که فرآیند رهاسازی فلزات سنگین و پیرن از خاک‌های تیمار شده، از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند، که نشان‌دهنده کنترل این فرآیند توسط مکانیزم‌های وابسته به غلظت اولیه آلاینده‌ها و نرخ واکنش تک مرحله‌ای است (67، 68). همچنین با توجه به جدول 5 تیمار شاهد (CO) بهترین برازش را با مدل الویچ ساده شده نشان داد. زاهدی‌فر و همکاران (2012) و صفاری و همکاران (2020) نشان دادند مدل الویچ ساده شده به عنوان بهترین مدل توصیف‌کننده معادله سینتیکی رهاسازی روی و کادمیم است (51، 52). همچنین، در مطالعه‌ای دیگر رضایی رشتی و همکاران (2014) نشان دادند که دو معادله پخشیدگی سهموی و الویچ ساده شده، بهترین توصیف را از رهاسازی کادمیم از خاک‌های نیمه گرمسیری ایران دارند (69).

جدول 3- ضریب‌های ثابت، ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) معادلات سینتیکی رهاسازی سرب در خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های مختلف.

Table 3. Constant coefficients, coefficient of determination (R^2), and standard error (SE) of kinetic equations for Pb release in soils treated with different adsorbents.

تیمارها	معادلات	R^2	SE	q_e	K_2
CO		0.99	0.61	24.96	0.00108
BC-1%	Pseudo-second-order شبه مرتبه دوم	0.997	0.32	19.83	0.00105
BC-2%		0.99	0.4	16.45	0.0017
BC-nZVZ1%		0.995	0.23	12.54	0.0023
BC-nZVZ2%		0.997	0.15	10.11	0.0033

جدول 4- ضریب‌های ثابت، ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) معادلات سینتیکی رهاسازی مس در خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های مختلف.

Table 4. Constant coefficients, coefficient of determination (R^2), and standard error (SE) of kinetic equations for Cu release in soils treated with different adsorbents.

تیمارها	معادلات	R^2	SE	q_e	K_2
CO		0.992	0.85	33.37	0.00066
BC-1%	Pseudo-second-order شبه مرتبه دوم	0.995	0.53	27.23	0.00089
BC-2%		0.998	0.28	24.09	0.00109
BC-nZVZ1%		0.986	0.65	19.03	0.00114
BC-nZVZ2%		0.996	0.28	15.24	0.00132

جدول 5- ضریب‌های ثابت، ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) معادلات سینتیکی رهاسازی نیکل در خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های مختلف.

Table 5. Constant coefficients, coefficient of determination (R^2), and standard error (SE) of kinetic equations for Ni release in soils treated with different adsorbents.

تیمارها	معادلات	R^2	SE	α	β
CO	Elovich simplified الوویچ ساده شده	0.955	3.16	6.47	0.133
تیمارها	معادلات	R^2	SE	q_e	K_1
BC-1%	Pseudo-second-order شبه مرتبه اول	0.958	2.96	44.05	0.0136
BC-2%		0.959	2.54	39.20	0.0155
BC-nZVZ1%		0.965	2.160	35.88	0.0152
تیمارها	معادلات	R^2	SE	q_e	K_2
BC-nZVZ2%	Pseudo-second-order شبه مرتبه دوم	0.991	0.928	32.12	0.00059

جدول 6- ضریب‌های ثابت، ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) معادلات سینتیکی رهاسازی کادمیم در خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های مختلف.

Table 6. Constant coefficients, coefficient of determination (R^2), and standard error (SE) of kinetic equations for Cd release in soils treated with different adsorbents.

تیمارها	معادلات	R^2	SE	q_e	K_1
CO	Pseudo-first-order	0.95	2.85	42.42	0.017
BC-1%	شبه مرتبه اول	0.96	2.26	35.89	0.016
تیمارها	معادلات	R^2	SE	q_e	K_2
BC-2%	Pseudo-second-order	0.996	0.62	34.11	0.00074
BC-nZVZ1%	شبه مرتبه دوم	0.995	0.66	30.12	0.00065
BC-nZVZ2%		0.998	0.337	24.07	0.00063

نتیجه‌گیری کلی

در این مطالعه، زغال زیستی حاصل از بقایای تفاله پسته تهیه و نانوذرات روی صفر ظرفیتی (nZVZ) با موفقیت بر روی آن بارگذاری شد. اثر بخشی زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده بر روی رهاسازی سرب، کادمیم، نیکل و مس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد الگوی رهاسازی فلزات سنگین از همه خاک‌ها مشابه و به صورت دوفازی بود و مقدار جمعی فلزات سنگین با گذشت زمان افزایش یافت. علاوه بر این، افزودن زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده رهاسازی فلزات سنگین از خاک را به مقدار قابل توجهی کاهش داد. بنابراین، کاربرد زغال زیستی تفاله پسته و زغال زیستی اصلاح شده به خوبی توانستند فلزات سنگین را در خاک تثبیت کنند و آن‌ها را از دسترس خارج کنند. همچنین زغال زیستی اصلاح شده با نانوذرات در مقایسه با زغال زیستی در

کاهش رهاسازی فلزات سنگین به مقدار قابل توجهی مؤثرتر عمل کرد. ارزیابی معادله‌های سینتیک رهاسازی فلزات سنگین نشان داد، معادله‌های سینتیک شبه مرتبه دوم و شبه مرتبه اول بیشترین قابلیت را برای توصیف رهاسازی فلزات سنگین داشت. بررسی پارامترهای این معادلات نشان داد که با افزودن زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده مقدار رهاسازی فلزات سنگین را به طور مؤثر کاهش داد، زغال زیستی اصلاح شده در مقایسه با زغال زیستی مؤثرتر بود. با توجه به نتایج این مطالعه، استفاده از زغال زیستی اصلاح شده با نانوذرات روی صفر ظرفیتی می‌تواند به عنوان یک راهکار کارآمد، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای تثبیت و کاهش رهاسازی فلزات سنگین در خاک‌های آلوده پیشنهاد شود.

منابع

1. Yuan, X., Xue, N., & Han, Z. (2021). A meta-analysis of heavy metals pollution in farmland and urban soils in China over the past 20 years. *Journal of Environmental Sciences*, 101, 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.08.013>.
2. Tang, J., Zhang, L., Zhang, J., Ren, L., Zhou, Y., Zheng, Y., ... & Chen, A. (2020). Physicochemical features, metal availability and enzyme activity in heavy metal-polluted soil remediated by biochar and compost. *Science of the Total Environment*, 701, 134751. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134751>.
3. Liu, J., Yin, M., Luo, X., Xiao, T., Wu, Z., Li, N., ... & Chen, Y. (2019). The

- mobility of thallium in sediments and source apportionment by lead isotopes. *Chemosphere*, 219, 864-874. [https:// doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.041](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.041).
4. Hua, S., Gong, J. L., Zeng, G. M., Yao, F. B., Guo, M., & Ou, X. M. (2017). Remediation of organochlorine pesticides contaminated lake sediment using activated carbon and carbon nanotubes. *Chemosphere*, 177, 65-76. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.133>.
5. Wang, L., Chen, L., Tsang, D. C., Kua, H. W., Yang, J., Ok, Y. S., ... & Poon, C. S. (2019). The roles of biochar as green admixture for sediment-based construction products. *Cement and Concrete Composites*, 104, 103348. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.133>.
6. Zhang, B., Jin, Y., Yu, Y., Chen, S., & Chen, G. (2023). Biochar with enhanced performance prepared from bio-regulated lignocellulose for efficient removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110526. [https:// doi.org/10.1016/j.jece.2023.110526](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110526).
7. Xiao, Z., Rasmann, S., Yue, L., Lian, F., Zou, H., & Wang, Z. (2019). The effect of biochar amendment on N-cycling genes in soils: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 696, 133984. [https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133984](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133984).
8. Raklami, A., Tahiri, A. I., Bechtaoui, N., Pajuelo, E., Baslam, M., Meddich, A., & Oufdou, K. (2021). Restoring the plant productivity of heavy metal-contaminated soil using phosphate sludge, marble waste, and beneficial microorganisms. *Journal of Environmental Sciences*, 99, 210-221. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.032>.
9. Damahe, D., Mayilswamy, N., & Kandasubramanian, B. (2024). Biochar/ Metal Nanoparticles-based Composites for Dye Remediation: A Review. *Hybrid Advances*, 100254. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100254>.
10. Jeyaraj, S. G., Hemavarshini, S., Shree GG, K., & Aravind, J. (2024). Biochar-mediated removal of various pollutants from the environment. *Physical Sciences Reviews*, (0). <https://doi.org/10.1515/psr-2023-0043>.
11. Wu, L. M., Tong, D. S., Li, C. S., Ji, S. F., Lin, C. X., Yang, H. M., ... & Zhou, C. H. (2016). Insight into formation of montmorillonite-hydrochar nanocomposite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, 119, 116-125. [https://doi.org/ 10.1016/j.clay.2015.06.015](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.015).
12. Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y., ... & Yang, L. (2014). Characterization and environmental applications of clay-biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 242, 136-143. [https://doi.org/ 10.1016/j.cej.2013.12.062](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.062).
13. Liu, X., Yang, L., Zhao, H., & Wang, W. (2020). Pyrolytic production of zerovalent iron nanoparticles supported on rice husk-derived biochar: simple, in situ synthesis and use for remediation of Cr (VI)-polluted soils. *Science of the Total Environment*, 708, 134479. [https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134479](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134479).
14. Hasan, M. S., Geza, M., Vasquez, R., Chilkoor, G., & Gadhamshetty, V. (2020). Enhanced heavy metal removal from synthetic stormwater using nanoscale zerovalent iron-modified biochar. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 1-15. [https://doi.org/ 10.1007/s11270-020-04588-w](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04588-w).
15. Yang, F., Zhang, S., Sun, Y., Cheng, K., Li, J., & Tsang, D. C. (2018). Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal. *Bioresource technology*, 265, 490-497. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.029>.
16. Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A. R., Chen, H., Zhang, M., & Cao, X. (2014). Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 152, 538-542. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.021>.
17. Dong, H., Deng, J., Xie, Y., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., ... & Zeng, G.

- (2017). Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 332, 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.002>.
18. Murali, M., Gowtham, H. G., Shilpa, N., Singh, S. B., Aiyaz, M., Sayyed, R. Z., ... & Kollur, S. P. (2023). Zinc oxide nanoparticles prepared through microbial mediated synthesis for therapeutic applications: A possible alternative for plants. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1227951. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1227951>.
19. Tratnyek, P. G., Salter, A. J., Nurmi, J. T., & Sarathy, V. (2010). Environmental applications of zerovalent metals: iron vs. zinc. In *Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications* (pp. 165-178). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1045.ch009>.
20. Wang, M., Hu, S., Wang, Q., Liang, Y., Liu, C., Xu, H., & Ye, Q. (2021). Enhanced nitrogen and phosphorus adsorption performance and stabilization by novel panda manure biochar modified by CMC stabilized nZVZ composite in aqueous solution: Mechanisms and application potential. *Journal of Cleaner Production*, 291, 125221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125221>.
21. Ahmadi, M., Akhbarizadeh, R., Haghighifard, N. J., Barzegar, G., & Jorfi, S. (2019). Geochemical determination and pollution assessment of heavy metals in agricultural soils of south western of Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, 657-669. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00379-6>.
22. Ahmadi Doabi, S., Karami, M., & Afyuni, M. (2019). Heavy metal pollution assessment in agricultural soils of Kermanshah province, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 78(3), 70. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8093-7>.
23. Kong, X., Liu, Y., Pi, J., Li, W., Liao, Q., & Shang, J. (2017). Low-cost magnetic herbal biochar: characterization and application for antibiotic removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6679-6687. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8376-z>.
24. Ramola, S., Belwal, T., Li, C. J., Wang, Y. Y., Lu, H. H., Yang, S. M., & Zhou, C. H. (2020). Improved lead removal from aqueous solution using novel porous bentonite-and calcite-biochar composite. *Science of the Total Environment*, 709, 136171. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8376-z>.
25. Khademi Jolgeh Nezhad, A., & Fekri, M. (2023). Investigating the efficiency of pistachio pulp biomass and the produced biochar at two different temperatures in removing cadmium from aqueous solution. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54(7), 1115-1129. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.357290.669475>. [In Persian]
26. Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology*, 107, 419-428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>.
27. Gee, G. W., Bauder, J. W., & Klute, A. (1986). Methods of soil analysis, part 1, physical and mineralogical methods. *Soil Science Society of America, American Society of Agronomy*, 5. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed>.
28. Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods*, 5, 475-490. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16>.
29. Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 417-435. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c14>.
30. Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil*

- analysis: Part 2 chemical and microbiological properties*, 9, 539-579. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.2.2ed.c29>.
31. Olsen, S. R. (1954). *Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate* (No. 939). US Department of Agriculture.
32. Bremner, J. M. (1996). Nitrogen-total. *Methods of soil analysis. Part, 3*, 1085-1121. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c37>.
33. Chapman, H. D., & Pratt, P. F. (1962). Methods of analysis for soils, plants and waters. *Soil Science*, 93(1), 68. <https://doi.org/10.1097/00010694-196201000-00015>.
34. Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., & Loeppert, R. H. (Eds.). (2020). *Methods of soil analysis, part 3: Chemical methods* (Vol. 14). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3>.
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. Razmi, B., Ghasemi-Fasaei, R., Ronaghi, A., & Mostowfizadeh-Ghalamfarsa, R. (2021). Investigation of factors affecting phytoremediation of multi-elements polluted calcareous soil using Taguchi optimization. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111315. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111315>.
37. Rafique, M. I., Usman, A. R., Ahmad, M., & Al-Wabel, M. I. (2021). Immobilization and mitigation of chromium toxicity in aqueous solutions and tannery waste-contaminated soil using biochar and polymer-modified biochar. *Chemosphere*, 266, 129198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129198>.
38. Yu, H., Hou, J., Dang, Q., Cui, D., Xi, B., & Tan, W. (2020). Decrease in bioavailability of soil heavy metals caused by the presence of microplastics varies across aggregate levels. *Journal of hazardous materials*, 395, 122690. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122690>.
39. Dang, Y. P., Dalal, R. C., Edwards, D. G., & Tiller, K. G. (1994). Kinetics of zinc desorption from Vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58(5), 1392-1399. <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800050016x>.
40. Zhou, H., Ye, M., Zhao, Y., Baig, S. A., Huang, N., & Ma, M. (2022). Sodium citrate and biochar synergistic improvement of nanoscale zero-valent iron composite for the removal of chromium (VI) in aqueous solutions. *Journal of Environmental Sciences*, 115, 227-239. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.044>.
41. Cimirro, N. F., Lima, E. C., Cunha, M. R., Thue, P. S., Grimm, A., dos Reis, G. S., ... & Habibzadeh, S. (2022). Removal of diphenols using pine biochar. Kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism of uptake. *Journal of Molecular Liquids*, 364, 119979. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119979>.
42. Parlayıcı, Ş., & Pehlivan, E. (2019). Fast decolorization of cationic dyes by nano-scale zero valent iron immobilized in sycamore tree seed pod fibers: kinetics and modelling study. *International Journal of Phytoremediation*, 21(11), 1130-1144. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1606786>.
43. Sahu, U. K., Ji, W., Liang, Y., Ma, H., & Pu, S. (2022). Mechanism enhanced active biochar support magnetic nano zero-valent iron for efficient removal of Cr (VI) from simulated polluted water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107077. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107077>.
44. Zhang, J., Huang, B., Chen, L., Du, J., Li, W., & Luo, Z. (2018). Pyrolysis kinetics of hullless barley straw using the

- distributed activation energy model (DAEM) by the TG/DTA technique and SEM/XRD characterizations for hullless barley straw derived biochar. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35, 1039-1050. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170382>.
45. Pusceddu, E., Montanaro, A., Fioravanti, G., Santilli, S. F., Foscolo, P. U., Criscuoli, I., ... & Miglietta, F. (2017). Comparison between ancient and fresh biochar samples, a study on the recalcitrance of carbonaceous structures during soil incubation. *Int. J. New Technol. Res.* 3, 39-46.
46. Shah, N. S., Khan, J. A., Sayed, M., Khan, Z. U. H., Iqbal, J., Imran, M., ... & Polychronopoulou, K. (2020). Nano zerovalent zinc catalyzed peroxymonosulfate based advanced oxidation technologies for treatment of chlorpyrifos in aqueous solution: A semi-pilot scale study. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119032. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119032>.
47. Fathi Dokht, H., Dordipour, E., & Movahedi Naeini, S. A. (2017). Adsorption and desorption of lead in Iranian acid and alkaline soils amended with sewage sludge-derived biochar. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 5(2), 59-69. <https://doi.org/10.22102/jaehr.2017.71682>.
48. Saffari, M., Vahidi, H., & Moosavirad, S. M. (2020). Effects of pristine and engineered biochars of pistachio-shell residues on cadmium behavior in a cadmium-spiked calcareous soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66(7), 942-956. <https://doi.org/10.1080/03650340.2019.1648791>.
49. Kabiri, P., Motaghian, H., & Hosseinpour, A. (2021). Impact of biochar on release kinetics of Pb (II) and Zn (II) in a calcareous soil polluted with mining activities. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21(1), 22-34. <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00336-5>.
50. Ghasemi-Fasaei, R., Paridar, Z., & Ronaghi, A. (2021). The role of low molecular weight organic acids in release kinetics of zinc and cadmium in polluted calcareous soil in the presence of fish scales derivatives. *Chemistry and Ecology*, 37(1), 50-63. <https://doi.org/10.1080/02757540.2020.1849153>.
51. Boostani, H. R., Najafi-Ghiri, M., Amin, H., & Mirsoleimani, A. (2019). Zinc desorption kinetics from some calcareous soils of orange (*Citrus sinensis* L.) orchards, southern Iran. *Soil science and plant nutrition*, 65(1), 20-27. <https://doi.org/10.1080/02757540.2020.1849153>.
52. Zahedifar, M., & Moosavi, A. A. (2017). Modeling desorption kinetics of the native and applied zinc in biochar-amended calcareous soils of different land uses. *Environmental Earth Sciences*, 76, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6895-z>.
53. Ghasemi-Fasaei, R., Maftoun, M., Ronaghi, A., Karimian, N., Yasrebi, J., Assad, M. T., & Ippolito, J. A. (2006). Kinetics of copper desorption from highly calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37(05-06), 797-809. <https://doi.org/10.1080/00103620600564067>.
54. Sun, J., Cui, L., Quan, G., Yan, J., Wang, H., & Wu, L. (2020). Effects of biochar on heavy metals migration and fractions changes with different soil types in column experiments. *BioResources*, 15(2), 4388. <https://doi.org/10.15376/biores.15.2.4388-4406>.
55. Aborisade, M. A., Feng, A., Zheng, X., Oba, B. T., Kumar, A., Battamo, A. Y., ... & Zhao, L. (2022). Carbothermal reduction synthesis of eggshell-biochar modified with nanoscale zerovalent iron/activated carbon for remediation of soil polluted with lead and cadmium. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100726. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100726>.
56. Ji, M. Y., Hu, Y. W., Liang, C., Sang, W. J., & Li, D. X. (2020). Adsorption of

- lead and cadmium on biochars produced from agroforestry wastes. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100726>.
57. Liu, S. J., Liu, Y. G., Tan, X. F., Zeng, G. M., Zhou, Y. H., Liu, S. B., ... & Wen, J. (2018). The effect of several activated biochars on Cd immobilization and microbial community composition during in-situ remediation of heavy metal contaminated sediment. *Chemosphere*, 208, 655-664. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.023>.
58. Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J., & Chung, D. Y. (2007). Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.046>.
59. Almaroai, Y. A., Usman, A. R., Ahmad, M., Kim, K. R., Vithanage, M., & Sik Ok, Y. (2013). Role of chelating agents on release kinetics of metals and their uptake by maize from chromated copper arsenate-contaminated soil. *Environmental technology*, 34(6), 747-755. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.715757>.
60. Azeem, M., Ali, A., Jeyasundar, P. G. A., Bashir, S., Hussain, Q., Wahid, F., ... & Zhang, Z. (2021). Effects of sheep bone biochar on soil quality, maize growth, and fractionation and phytoavailability of Cd and Zn in a mining-contaminated soil. *Chemosphere*, 282, 131016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131016>.
61. Li, P., Yu, J., Huangfu, Z., Chang, J., Zhong, C., & Ding, P. (2020). Applying modified biochar with nZVI/nFe₃O₄ to immobilize Pb in contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 24495-24506. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08458-0>.
62. Mu, Y., Jia, F., Ai, Z., & Zhang, L. (2017). Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. *Environmental Science: Nano*, 4(1), 27-45. <https://doi.org/10.1039/C6EN00398B>.
63. Xu, R. K., & Zhao, A. Z. (2013). Effect of biochars on adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by three variable charge soils from southern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 8491-8501. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1769-8>.
64. Shirvani, M., Shariatmadari, H., & Kalbasi, M. (2007). Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.010>.
65. Wang, G., Zhou, Y., Wang, X., Chai, X., Huang, L., & Deng, N. (2010). Simultaneous removal of phenanthrene and lead from artificially contaminated soils with glycine-β-cyclodextrin. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 690-695. <https://doi.org/10.1016/j.jclay.2006.12.010>.
66. Hafeznezami, S., Zimmer-Faust, A. G., Dunne, A., Tran, T., Yang, C., Lam, J. R., ... & Jay, J. A. (2016). Adsorption and desorption of arsenate on sandy sediments from contaminated and uncontaminated saturated zones: kinetic and equilibrium modeling. *Environmental Pollution*, 215, 290-301. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.029>.
67. Kandpal, G., Srivastava, P. C., & Ram, B. (2005). Kinetics of desorption of heavy metals from polluted soils: Influence of soil type and metal source. *Water, Air, and Soil Pollution*, 161, 353-363. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-5548-0>.
68. Wei, Y., Liang, X., Lin, W., Guo, C., & Dang, Z. (2015). Clay mineral dependent desorption of pyrene from soils by single and mixed anionic-nonionic surfactants. *Chemical engineering journal*, 264, 807-814. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.019>.
69. Rashti, M. R., Esfandbod, M., Adhami, E., & Srivastava, P. (2014). Cadmium desorption behaviour in selected sub-tropical soils: Effects of soil properties. *Journal of Geochemical Exploration*, 144, 230-236. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.023>.