

## Investigating the Effect of Pyrolysis Temperature and Chemical Modification on Characteristics of Sugarcane Bagasse and Rice Straw Biochars

Safoora Jafari<sup>1</sup>, Abdolamir Moezzi<sup>\*2</sup>, Mojtaba Norouzi Masir<sup>3</sup>,  
Mahmood Rostaminia<sup>4</sup>

1. Ph.D. Student, Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: [jafari\\_sa@yahoo.com](mailto:jafari_sa@yahoo.com)
2. Corresponding Author, Professor, Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: [moezzi151@scu.ac.ir](mailto:moezzi151@scu.ac.ir)
3. Associate Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: [m.norouzi@scu.ac.ir](mailto:m.norouzi@scu.ac.ir)
4. Associate Prof., Dept. of Water and Soil Engineering, Faculty of Agriculture, Ilam University, Ilam, Iran. E-mail: [m.rostaminia@ilam.ac.ir](mailto:m.rostaminia@ilam.ac.ir)

### Article Info

**Article type:**  
Full Length Research Paper

**Article history:**  
Received: 10.25.2023  
Revised: 02.08.2024  
Accepted: 02.13.2024

**Keywords:**  
Biochar characteristics,  
Feedstock,  
Modification,  
Pyrolysis temperature

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** In recent years, due to the large amount of agricultural wastes, the production and use of biochar as a carbon-rich material have become very important in order to recycle plant residues, reduce greenhouse gas emissions, preserve nutrients and remove pollutants and heavy metals from the soil. This research was conducted with the aim of investigating the effect of pyrolysis temperature, type of biomass and modification with mineral salts on the characteristics of produced biochars.

**Materials and Methods:** To carry out the research, a factorial experiment was conducted in the form of a completely randomized design with three replications. The experimental factors include the type of feedstock in 2 types (sugarcane bagasse and rice straw), the pyrolysis temperature in 2 levels (300 and 500 °C) and the type of biochar modification in 4 models (control or without modification, modification with FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). At first, biochars were prepared (16 samples in 3 replicates) and then their physicochemical properties were measured and analyzed.

**Results:** The results showed that with the increase of pyrolysis temperature in control and all modified biochars, the amount of ash, fixed carbon, electrical conductivity (EC), acidity (pH), specific surface area (SSA), carbon content and C/N ratio increased and yield, volatile matter, cation exchange capacity (CEC), oxygen and hydrogen content decreased. In rice straw biochars (control and modified), oxygen content, O/C and O+N/C ratio at both temperatures and CEC value at 500 °C are higher than sugarcane bagasse biochars, and its SSA was less. Modification with mineral salts increased the amount of ash, yield, CEC, SSA, EC, oxygen content, O/C ratio and decreased pH, carbon, nitrogen and hydrogen content in biochars produced at both temperature levels and two types of biomasses. The highest amount of CEC was observed in sugarcane bagasse biochar produced at 300 °C modified with phosphorus (94.58 cmol.kg<sup>-1</sup>), and the highest SSA in sugarcane bagasse biochar produced at 500 °C modified with iron (94.49 m<sup>2</sup>/kg). The rice straw biochar produced at 500 °C without modification with a pH of 8.83 had the highest pH value,

---

---

and the rice straw biochar produced at 500 °C modified with iron with EC of 9.23 had the highest EC value and the highest percentage of ash (49.07%) compared to other biochars. The most fixed carbon was related to unmodified 500 °C sugarcane bagasse biochar (51.4%) and 500 °C sugarcane bagasse biochar modified with zinc (48.7%). The 300 °C rice straw biochar modified with iron had the lowest percentage of fixed carbon and the highest ratio of H/C, O/C and O+N/C, and in biochar modified with zinc produced at 500 °C, these ratios had the lowest value compared to other biochars, which probably indicates their greater stability.

**Conclusion:** The results of this research showed that the biochars produced at 300 °C, especially the types that modified with phosphorus and iron, have properties that are expected to remove pollutants from water and soil and improve soil fertility, and the biochars prepared at 500 °C, especially the types that modified with zinc, have the characteristics required for application in order to carbon sequestration in the soil. However, more research needs to be done to provide more accurate results. In general, the use of mineral salts to modify biochar can be effective in optimizing its characteristics according to the purpose of application.

---

---

Cite this article: Jafari, Safoora, Moezzi, Abdolamir, Norouzi Masir, Mojtaba, Rostaminia, Mahmood. 2024. Investigating the Effect of Pyrolysis Temperature and Chemical Modification on Characteristics of Sugarcane Bagasse and Rice Straw Biochars. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 14 (1), 1-27.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/EJSMS.2024.21851.2122

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

---

---



## بررسی تأثیر دمای گرماکافت و اصلاح شیمیایی بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی باگاس نیشکر و کاه برنج

صفورا جعفری<sup>۱</sup>، عبدالامیر معزی<sup>۲\*</sup>، مجتبی نوروزی مصیر<sup>۳</sup>، محمود رستمی نیا<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: [jafari\\_sa@yahoo.com](mailto:jafari_sa@yahoo.com)
۲. نویسنده مسئول، استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: [moezzi151@scu.ac.ir](mailto:moezzi151@scu.ac.ir)
۳. دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: [m.norouzi@scu.ac.ir](mailto:m.norouzi@scu.ac.ir)
۴. دانشیار گروه مهندسی آب و خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران. رایانامه: [m.rostaminya@ilam.ac.ir](mailto:m.rostaminya@ilam.ac.ir)

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی	سابقه و هدف: در سال‌های اخیر با توجه به حجم زیاد پسماندهای کشاورزی، تولید و کاربرد زغال زیستی به‌عنوان یک ماده غنی از کربن در جهت بازیافت بقایای گیاهی، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، حفظ عناصر غذایی و حذف آلاینده‌ها و فلزات سنگین از خاک اهمیت زیادی پیدا کرده است. این پژوهش با هدف بررسی تأثیر دمای گرماکافت، نوع زیست‌توده و اصلاح با نمک‌های معدنی بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی تولید شده انجام شد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۳	
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۹	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۴	
واژه‌های کلیدی: اصلاح، دمای گرماکافت، زیست‌توده، ویژگی‌های زغال زیستی	مواد و روش‌ها: برای انجام پژوهش آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار اجرا شد. فاکتورهای آزمایش شامل نوع زیست‌توده اولیه در ۲ نوع (باگاس نیشکر و کاه برنج)، دمای گرماکافت در ۲ سطح (۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس) و نوع اصلاح زغال زیستی در ۴ مدل (شاهد یا بدون اصلاح، اصلاح با کلرید آهن، کلرید روی و فسفات دی‌هیدروژن پتاسیم) بودند. ابتدا آماده‌سازی زغال‌های زیستی (۱۶ نمونه در ۳ تکرار) و جمعاً ۴۸ نمونه انجام و سپس ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن‌ها اندازه‌گیری و تجزیه و تحلیل شد.
	<b>یافته‌ها:</b> نتایج نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت در تمام زغال‌های زیستی شاهد و اصلاح‌شده، میزان خاکستر، کربن تثبیت شده (FC)، هدایت الکتریکی (EC)، اسیدیته (pH)، سطح ویژه (SSA)، محتوای کربن و نسبت C/N افزایش یافت و عملکرد، مواد فرار، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، محتوای اکسیژن و هیدروژن کاهش پیدا کرد. در زغال‌های زیستی کاه برنج (شاهد و اصلاح‌شده) محتوای اکسیژن، نسبت O/C و O+N/C در هر دو دما و مقدار

CEC در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس نسبت به زغال‌های زیستی باگاس نیشکر بیش‌تر و مقدار سطح ویژه آن کم‌تر بود. اصلاح با نمک‌های معدنی باعث افزایش میزان خاکستر، عملکرد، CEC، سطح ویژه، EC، محتوای اکسیژن، نسبت O/C و کاهش pH، میزان کربن، نیتروژن و هیدروژن در زغال‌های زیستی تولید شده در هر دو سطح دما و دو نوع زیست‌توده شد. بیش‌ترین مقدار CEC در زغال زیستی باگاس نیشکر تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس اصلاح شده با فسفر (۹۴/۵۸ سانتی‌مول بر کیلوگرم) و بیش‌ترین سطح ویژه در زغال زیستی باگاس نیشکر ۵۰۰ درجه سلسیوس اصلاح شده با آهن (۹۴/۴۹ مترمربع بر گرم) مشاهده گردید. زغال زیستی کاه برنج ۵۰۰ درجه سلسیوس بدون اصلاح با pH ۸/۸۳ بالاترین مقدار pH را داشت و زغال زیستی کاه برنج ۵۰۰ درجه سلسیوس اصلاح شده با آهن با EC ۹/۲۳ بالاترین میزان EC و نیز بیش‌ترین درصد خاکستر (۴۹/۰۷ درصد) را نسبت به دیگر زغال‌های زیستی نشان دادند. بیش‌ترین کربن تثبیت شده نیز به ترتیب مربوط به زغال زیستی باگاس نیشکر ۵۰۰ درجه سلسیوس بدون اصلاح (۵۱/۴ درصد) و زغال زیستی باگاس نیشکر ۵۰۰ درجه اصلاح شده با روی (۴۸/۷ درصد) بود. زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سلسیوس اصلاح شده با آهن، کم‌ترین درصد کربن تثبیت شده و بالاترین نسبت H/C، O/C و O+N/C را داشت و در زغال‌های زیستی اصلاح شده با روی تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، این نسبت‌ها کم‌ترین مقدار را در مقایسه با زغال‌های زیستی دیگر داشتند که احتمالاً نشان‌دهنده پایداری بیش‌تر آن‌هاست.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این پژوهش نشان داد که زغال‌های زیستی تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به‌ویژه انواع اصلاح شده با فسفر و آهن دارای ویژگی‌هایی هستند که پیش‌بینی می‌شود برای حذف آلاینده‌ها از آب و خاک و بهبود حاصلخیزی خاک مناسب باشند و زغال‌های زیستی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به‌ویژه انواع اصلاح شده با روی ویژگی‌های مورد نیاز برای کاربرد در جهت ترسیب کربن در خاک را دارند. البته برای ارائه نتایج دقیق‌تر، لازم است کارهای پژوهشی بیش‌تری انجام شود. به‌طورکلی استفاده از نمک‌های معدنی برای اصلاح زغال زیستی می‌تواند در بهینه‌سازی ویژگی‌های آن، با توجه به هدف کاربرد، مؤثر باشد.

**استناد:** جعفری، صفورا، معزی، عبدالامیر، نوروزی مصیر، مجتبی، رستمی‌نیا، محمود (۱۴۰۳). بررسی تأثیر دمای گرماکافت و اصلاح شیمیایی بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی باگاس نیشکر و کاه برنج. نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار، ۱۴ (۱)، ۱-۲۷.

DOI: 10.22069/EJSMS.2024.21851.2122



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

## مقدمه

سالانه حجم زیادی از پسماندهای کشاورزی و ضایعات آلی صنایع وابسته به کشاورزی از جمله باگاس نیشکر (مواد پسمانده نیشکر بعد از استخراج عصاره آن) (۱) و بقایای برنج در کشور تولید می‌گردد که بیش‌تر سوزانده یا انباشته می‌شود. سوزاندن بقایا منجر به از دست دادن عناصر غذایی و آلودگی هوا شده و کمپوست کردن یا بازگشت مستقیم بقایا به خاک نیز باعث تجزیه سریع و آزاد شدن عناصر غذایی و نیز انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌گردد (۲). با تبدیل این پسماندها به زغال زیستی<sup>۱</sup> و افزودن آن به خاک، می‌توان ضمن بهبود ویژگی‌های خاک، کربن اتمسفر را قرن‌ها در خاک ذخیره کرد (۳). زغال زیستی یک محصول غنی از کربن است که از طریق گرماکافت<sup>۲</sup> زیست‌توده‌های<sup>۳</sup> مختلف در دماهای نسبتاً پایین در شرایط بدون اکسیژن یا اکسیژن کم تولید شده (۴) و دارای ساختار متخلخل با گروه‌های عاملی کافی، عناصر غذایی معدنی و اجزای کربنی آروماتیک با پایداری بالا می‌باشد (۵). زغال زیستی می‌تواند باعث بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی و میکروبی خاک (۶)، افزایش ترسیب درازمدت کربن، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای از جمله CO<sub>2</sub> خاک (۷) و نیز افزایش کربن آلی خاک (SOC)<sup>۴</sup> که به محتوای بالای کربن پایدار خود زغال زیستی (۸ و ۹) و مهار معدنی شدن کربن آلی بومی خاک مربوط است، گردد (۱۰). هم‌چنین به دلیل داشتن سطح غنی از گروه‌های عاملی، سطح ویژه (SSA)<sup>۵</sup> بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی / آنیونی (CEC/AEC)<sup>۶</sup> (۱۱) و افزایش قابلیت دسترسی عناصر غذایی خاک، برای افزایش

حاصلخیزی خاک و پاک‌سازی آلاینده‌های مختلف آلی و معدنی به کار گرفته می‌شود (۱۲). مطالعات نشان می‌دهد که کارایی زغال زیستی بسته به عواملی هم‌چون ویژگی‌های تجزیه حرارتی (دمای گرمایش، سرعت و زمان نگهداری) (۱۳)، نوع زیست‌توده و فن‌آوری تولید متفاوت است (۱۴). با افزایش دمای گرماکافت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال زیستی مانند pH، محتوای خاکستر<sup>۷</sup>، محتوای کربن تثبیت شده (FC)<sup>۸</sup> و سطح ویژه افزایش و بار سطحی، CEC و محتوای مواد فرار<sup>۹</sup> کاهش پیدا می‌کنند (۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸). المطیری و همکاران (۲۰۲۳) دریافتند که زغال زیستی تولید شده در دماهای پایین، سطح نسبتاً بی‌شکل با pH و هدایت الکتریکی (EC)<sup>۱۱</sup> کم‌تر و بار منفی خالص، کربن ناپایدار و مواد فرار بالاتری را نشان داد. در مقابل، دمای گرماکافت بالاتر، محتوای خاکستر، کربن تثبیت‌شده، تخلخل سطحی و کربن پایدار نسبتاً بالاتری را نشان داد (۱۹). بالموک و همکاران (۲۰۲۳) ارتباط خطی بین شرایط گرماکافت و خواص زراعی زغال زیستی (شامل pH، CEC، EC و خواص سطحی) مشاهده نکردند (۲۰). نوع و ترکیب زیست‌توده نیز از عوامل مؤثر بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال زیستی می‌باشد (۱۹). بسته به مواد اولیه نوع، حضور و تجمع کربوکسیل‌ها، فنل‌ها، و لاکتون‌ها در زغال زیستی منجر به کاهش pH سطح شده و وجود کربنات‌ها منجر به افزایش آن می‌گردد (۵). زغال زیستی گیاهی دارای گروه‌های عاملی و تخلخل بیش‌تر و زغال حیوانی حاوی مواد معدنی مانند کلسیم، منیزیم، فسفات و کربنات است (۲۱).

- 7- Ash
- 8- Fixed Carbon
- 9- Volatiles matter
- 10- Electrical Conductivity

- 1- Biochar
- 2- Pyrolysis
- 3- Feedstocks
- 4- Soil Organic Carbon
- 5- Specific Surface Area
- 6- Cation/ Anion Exchange Capacity

باگاس نیشکر از کشت و صنعت نیشکر دهخدا و کاه و کلش برنج از مزارع حومه شهر اهواز تهیه شد. زیست توده‌های تهیه شده ابتدا هوا خشک و سپس آسیاب شده و پس از عبور از الک ۲ میلی متری در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند. پودر آماده شده سپس در کوره در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت (با نرخ افزایش دمای ۵ درجه در دقیقه) در شرایط محدود اکسیژن گرماکافت شده و سپس خنک گردید (۲۸). برای تهیه زغال زیستی اصلاح شده، زیست توده‌های آماده شده قبل از گرماکافت به محلول ۱ مولار  $FeCl_3$  و  $ZnCl_2$  (با نسبت جرمی ۵:۱ برای روی (آهن): بقایا (۸) و برای اصلاح با فسفر، در محلول ۲۰ درصد  $KH_2PO_4$  (۲۹) آغشته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگهداری شدند. زغال‌های زیستی تهیه شده، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت خشک شده، سپس با الک ۲ میلی متری غربال گردیدند (۸).

**اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی زغال‌های زیستی:** درصد عملکرد زغال‌های زیستی ( $Y_B$ ) مختلف از نسبت وزن زغال زیستی ( $W_B$ ) بر حسب گرم به وزن آون خشک (۱۰۵ درجه سلسیوس) زیست توده اولیه ( $W_{RB}$ ) بر حسب گرم بر اساس رابطه ۱ محاسبه شد (۳۰):

$$Y_B (\%) = \frac{W_B}{W_{RB}} \times 100 \quad (1)$$

برای اندازه‌گیری درصد خاکستر زغال‌های زیستی، ۵ گرم از هر نمونه خشک شده در آون، داخل بوتله چینی قرار داده و به مدت ۶ ساعت در کوره الکتریکی در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس در شرایط اکسیژن کافی قرار داده شد. سپس درصد خاکستر از تقسیم

ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن و آلاینده‌ها توسط زغال زیستی اولیه به دلیل ساختار منافذ توسعه نیافته و گروه‌های عاملی و مکان‌های جذب فعال کم سطح آن محدود شده (۵ و ۲۲)، بنابراین نیاز به اصلاح بیش‌تر شامل روش‌های متداول اصلاح شیمیایی و فیزیکی وجود دارد (۲۳). روش اشباع‌سازی با فلزات، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال زیستی را با ایجاد مکان‌های جدید بهبود می‌بخشد که معمولاً سبب افزایش عملکرد و سطح جذب می‌گردد (۲۴). هم‌چنین اصلاح توسط برخی از مواد شیمیایی ممکن است ظرفیت آنتی‌اکسیدانی مواد لیگنوسلولزی را برای افزایش پایداری زغال زیستی افزایش دهند (۲۵). به‌عنوان مثال، فسفر می‌تواند باعث احتباس بیش‌تر کربن در زغال زیستی پس از گرماکافت، از طریق تشکیل ساختارهای مولکولی پایدار مانند  $C-O-PO_3$  یا  $(CO)_2PO_2$  و تبدیل کربن آلکیل به کربن آروماتیک گردد (۱۰) و یا مقدار بار منفی سطح و ظرفیت جذب الکترواستاتیکی آن را افزایش دهد (۲۶). لی و شین (۲۰۲۱) نشان دادند که اصلاح قلیایی و اصلاح با منگنز باعث تغییرات قابل‌توجهی در سطح ویژه و گروه‌های عاملی (حلقه‌های آروماتیک،  $OH$  و گروه‌های  $Mn-O$ ) گردید (۲۷). این پژوهش با هدف بررسی تأثیر سه ماده اصلاحی (کلریدروی، کلرید آهن و فسفات دی‌هیدروژن پتاسیم)، دو نوع زیست توده (باگاس نیشکر و کاه برنج) در دو دمای گرماکافت (۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس) بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی تولید شده انجام شد.

### مواد و روش‌ها

**آماده‌سازی زغال‌های زیستی:** در این مطالعه از دو نوع زیست توده باگاس نیشکر و کاه و کلش برنج برای تهیه زغال‌های زیستی استفاده شد. زیست توده

از روش BET<sup>۱</sup> با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری سطح ویژه مدل Chem BET 3000 استفاده شد (۳۰). ظرفیت تبادل کاتیونی زغال‌های زیستی به روش جانشین با استات آمونیوم اندازه‌گیری و محاسبه شد (۳۲). ریخت‌شناسی سطح، خواص متخلخل و ساختار کریستال زغال زیستی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۲</sup> مدل Leo ۱۴۵۵VP (۲۷)، آنالیز گروه‌های عاملی توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریر (FTIR)<sup>۳</sup> مدل GX Spectrum Perkin Elmer انجام شد (۳۳). تجزیه عنصری به روش سوزاندن خشک و با دستگاه CHNS analyzer انجام و نسبت‌های اتمی آن‌ها تعیین شد (۳۲).

**تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها:** این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل، با ۳ فاکتور نوع ماده اولیه زغال زیستی در ۲ نوع (کاه برنج و باگاس نیشکر)، دمای گرماکافت در ۲ سطح (۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس)، نوع اصلاح با زغال زیستی در ۴ مدل (بدون اصلاح یا ساده، اصلاح با کلرید آهن، کلرید روی و فسفات دی هیدروژن پتاسیم) و تمام تیمارها در سه تکرار اجرا شد (جمعاً ۴۸ نمونه زغال زیستی). تجزیه آماری داده‌ها، با استفاده از نرم‌افزار SAS و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

### نتایج و بحث

**آنالیز تقریبی زغال‌های زیستی:** نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثرات اصلی نوع زیست‌توده، دمای گرماکافت و نوع اصلاح‌کننده، اثرات متقابل دوگانه آن‌ها بر عملکرد، خاکستر، مواد فرار و کربن تثبیت‌شده زغال‌های زیستی معنی‌دار بود (جدول ۱).

نسبت وزن خاکستر ( $W_A$ ) بر حسب گرم به وزن آون خشک زغال زیستی ( $W_B$ ) بر حسب گرم (رابطه ۲) محاسبه شد (۳۱):

$$Ash (\%) = \frac{W_A}{W_B} \times 100 \quad (2)$$

برای اندازه‌گیری مواد فرار، ۵ گرم از هر نمونه زغال زیستی آون خشک شده، در بوته‌های چینی درپوش‌دار در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. سپس با استفاده از روابط ۳ و ۴ به ترتیب مواد فرار و کربن تثبیت شده (FC) نمونه‌های زغال زیستی تعیین شد (۳۱ و ۳۲).

$$VM (\%) = \frac{W_{105^\circ C} - W_{950^\circ C}}{W_{105^\circ C}} \times 100 \quad (3)$$

که در این رابطه، VM،  $W_{105}$  و  $W_{950}$  به ترتیب مواد فرار (درصد)، وزن باقی‌مانده در بوته چینی در دمای ۹۵۰ درجه (گرم) و وزن آون خشک زغال زیستی (گرم) می‌باشند.

$$C_{Fixed} (\%) = \frac{W_{105^\circ C} - W_{950^\circ C} - W_{750^\circ C}}{W_{105^\circ C}} \times 100 \quad (4)$$

در این رابطه،  $C_{Fixed}$ ،  $W_{950}$  و  $W_{750}$  و  $W_{105}$  به ترتیب کربن تثبیت شده زغال زیستی (درصد)، وزن باقی‌مانده نمونه در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس (گرم)، وزن باقی‌مانده نمونه در دمای ۷۵۰ درجه (گرم) و وزن آون خشک نمونه‌ها (گرم) می‌باشند.

EC و pH زغال زیستی در سوسپانسیون با نسبت ۱ به ۱۰ (زغال زیستی به آب مقطر) توسط هدایت‌سنج WTW inoLab 1C20-0211 و pH متر مدل WTW inoLab 3856B اندازه‌گیری شد (۳۰ و ۳۱). برای تعیین سطح ویژه زغال‌های زیستی

- 1- Brunauer Emmett Teller
- 2- Scanning Electron Microscope
- 3- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

زغال زیستی کاه برنج (به دلیل خاکستر بیشتر) عملکرد بیشتری داشتند. افزایش عملکرد زغال زیستی پس از اصلاح با نمک‌ها عمدتاً به دلیل ایجاد اکسید و هیدروکسید فلزات و تشکیل مکان‌های جدید در سطح زغال زیستی می‌باشد. آهن، روی و فسفر می‌توانند با این گروه‌ها کمپلکس تشکیل داده و از تبخیر بیشتر ترکیبات آلی زغال زیستی در حین تولید آن جلوگیری کرده در عین حال باعث افزایش نگهداشت کربن و عملکرد بیشتر زغال زیستی گردند (۲ و ۲۴). در بین تیمارها بیشترین عملکرد مربوط به زغال‌های زیستی اصلاح شده با آهن به دلیل درصد خاکستر بیشتر و بارگذاری اکسید آهن زیاد بر سطح زغال‌های زیستی می‌باشد.

همچنین اثرات متقابل سه‌گانه نوع زیست‌توده، دمای گرماکافت و نوع اصلاح‌کننده بر عملکرد، خاکستر و کربن تثبیت‌شده معنی‌دار بود (جدول ۱). مقایسه عملکرد زغال‌های زیستی تولید شده در دماهای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس نشان داد که با افزایش دما درصد عملکرد کاهش یافت (جدول ۲). این کاهش می‌تواند به دلیل تجزیه سلولز و سایر ترکیبات ساختاری، انتشار بیشتر مواد فرار و کاهش وزن بیشتر باشد (۳۰). این همبستگی منفی در پژوهش‌های دیگران نیز گزارش شده است (۳۴ و ۳۵). در بین زغال‌های زیستی ساده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس، زغال حاصل از باگاس نیشکر (به دلیل لیگنین بیشتر) (۱۹) و در دمای ۵۰۰ درجه،

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس تأثیر فاکتورهای آزمایش بر عملکرد و آنالیز تقریبی زغال‌های زیستی.

**Table 1. results of variance analyses for the effect of experimental factors on yield and approximate analysis of biochars.**

میانگین مربعات Mean squares				درجه آزادی df	منابع تغییرات Sources of variance
کربن تثبیت‌شده Fixed carbon	مواد فرار Volatile matter	خاکستر Ash	عملکرد Yield		
329.56**	269.98**	1196.15**	40.96**	1	نوع زیست‌توده Feedstock type (F)
1911.08**	5206.29**	808.79**	239.5**	1	دما Temperature (T)
193.05**	38.85**	86.48**	586.72**	3	اصلاح‌کننده Modifier (M)
121.87**	74.11**	5.90**	11.66**	1	نوع زیست‌توده * دما F*T
22.67**	17.97**	2.38*	8.92*	3	نوع زیست‌توده * اصلاح‌کننده F*M
8.34**	12.4**	11.79**	14.5**	3	دما * اصلاح‌کننده T*M
4.72*	4.23 <sup>ns</sup>	5.93**	24.9**	3	نوع زیست‌توده * دما * اصلاح‌کننده F*T*M
1.57	1.55	0.632	1.79	32	خطا Error
3.5	4.64	2.12	2.58		ضریب تغییرات % Coefficient of variation

<sup>ns</sup>, \*\*, \* and \* are non-significant and significant at the probability level of 1 and 5%, respectively



این نتیجه ممکن است به محتوای بالای خاکستر کاه برنج (به‌ویژه سیلیسیوم) در مقایسه با باگاس نیشکر نسبت داده شود (۳۸).

تمام زغال‌های زیستی اصلاح‌شده محتوای خاکستر، را نسبت به زغال زیستی اولیه به‌طور معنی‌داری افزایش دادند که به بارگذاری مقدار قابل‌توجهی آهن، روی و فسفر بر روی زغال‌های زیستی نسبت داده می‌شود (۸). بیش‌ترین درصد خاکستر مربوط به زغال زیستی کاه برنج ۵۰۰ درجه اصلاح‌شده با آهن بود (۴۹/۰۷ درصد) که به میزان ۱۰/۷ درصد نسبت به زغال زیستی اولیه در همین دما افزایش نشان داد.

بررسی نتایج (جدول ۲) نشان داد که با افزایش دما درصد خاکستر در تمام زغال‌های زیستی به‌دلیل تجمع ترکیبات معدنی افزایش یافت (۳۶ و ۳۷). محتوای خاکستر زغال‌های زیستی ۵۰۰ درجه سلسیوس نسبت به زغال‌های تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه بین ۱۰/۶۲ تا ۴۲ درصد افزایش نشان داد. افزایش دمای گرماکافت، کربن را به فرم متراکم و مقاوم تبدیل، متعاقباً به‌دلیل تولید ترکیبات اکسیدی و کربناتی باعث افزایش محتوای خاکستر و pH می‌گردد (۱۹). میزان خاکستر زغال‌های زیستی کاه برنج (۳۵/۳۶ تا ۴۹/۰۷ درصد) نسبت به زغال‌های باگاس نیشکر (۲۵/۲۶ تا ۳۹/۱۵ درصد) بیش‌تر بود.

جدول ۲- مقایسه میانگین‌های عملکرد، خاکستر، مواد فرار و کربن تثبیت شده زغال‌های زیستی در تیمارهای مختلف.

**Table 2. Means comparison of yields, ash, volatile matter and fixed carbon of biochars in different treatments.**

کربن تثبیت شده Fixed carbon	مواد فرار Volatile matter	خاکستر Ash	عملکرد Yield	اصلاح‌کننده Modifier	دمای گرماکافت Pyrolysis temperature	نوع زیست‌توده Feedstock type
%	%	%	%			
38.34 <sup>e</sup>	36.4 <sup>d</sup>	25.26 <sup>k</sup>	44.88 <sup>h</sup>	شاهد (Control)		باگاس نیشکر Sugarcane Baggase
27.03 <sup>i</sup>	38.97 <sup>c</sup>	34 <sup>h</sup>	64.29 <sup>a</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۳۰۰ درجه	
30.15 <sup>h</sup>	42.09 <sup>b</sup>	27.76 <sup>j</sup>	52.19 <sup>f</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	سلسیوس	
26.57 <sup>ij</sup>	45.86 <sup>a</sup>	27.57 <sup>j</sup>	53.02 <sup>def</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	300 °C	
51.4 <sup>a</sup>	16.63 <sup>g</sup>	31.97 <sup>i</sup>	38.31 <sup>j</sup>	شاهد (Control)		کاه برنج Rice Straw
45.12 <sup>c</sup>	17.27 <sup>g</sup>	37.61 <sup>f</sup>	52.17 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۵۰۰ درجه	
48.7 <sup>b</sup>	15.4 <sup>ghi</sup>	35.89 <sup>g</sup>	49.75 <sup>g</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	سلسیوس	
40.1 <sup>de</sup>	20.75 <sup>f</sup>	39.15 <sup>e</sup>	52.33 <sup>ef</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	500 °C	
32.24 <sup>gh</sup>	32.4 <sup>e</sup>	35.36 <sup>g</sup>	44.26 <sup>h</sup>	شاهد (Control)		کاه برنج Rice Straw
24.58 <sup>j</sup>	34.02 <sup>e</sup>	41.4 <sup>d</sup>	59.9 <sup>b</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۳۰۰ درجه	
30.29 <sup>h</sup>	33.6 <sup>e</sup>	36.1 <sup>g</sup>	54.52 <sup>de</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	سلسیوس	
26.77 <sup>i</sup>	34.36 <sup>de</sup>	38.86 <sup>ef</sup>	59.14 <sup>bc</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	300 °C	
41.15 <sup>d</sup>	14.52 <sup>hi</sup>	44.33 <sup>c</sup>	40.99 <sup>i</sup>	شاهد (Control)		کاه برنج Rice Straw
34.26 <sup>g</sup>	16.66 <sup>g</sup>	49.07 <sup>a</sup>	57.26 <sup>c</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۵۰۰ درجه	
40.17 <sup>de</sup>	13.75 <sup>i</sup>	46.08 <sup>b</sup>	50.84 <sup>ef</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	سلسیوس	
36.03 <sup>f</sup>	16.09 <sup>gh</sup>	47.88 <sup>a</sup>	54.81 <sup>d</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	500 °C	

میانگین‌های دارای حروف مشترک، بر اساس آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری (P<۰/۰۵) ندارند

Means with similar letter(s) are not significantly different according to the Duncan's test (P<0.05)

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی زغال‌های زیستی: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثرات اصلی دمای گرماکافت و نوع اصلاح‌کننده، بر EC، pH، CEC و سطح ویژه زغال‌های زیستی و اثر اصلی نوع زیست‌توده بر EC و CEC زغال‌های زیستی معنی‌دار بود. هم‌چنین اثرات متقابل دوگانه و اثرات متقابل سه‌گانه نوع زیست‌توده، دمای گرماکافت و نوع اصلاح‌کننده بر EC، pH، CEC و سطح ویژه زغال‌های زیستی معنی‌دار بود (جدول ۳). مطابق شکل A-۱ با افزایش دما مقدار هدایت الکتریکی (EC) تمام زغال‌های تهیه‌شده، به‌طور معنی‌داری به‌دلیل افزایش درصد خاکستر، از دست رفتن مواد فرار و تجمع نمک‌ها بیش‌تر شد (۳۹). بالاترین و پایین‌ترین میزان EC به‌ترتیب در زغال زیستی کاه برنج ۵۰۰ درجه اصلاح‌شده با آهن ( $9/23 \text{ dS m}^{-1}$ ) و زغال زیستی باگاس نیشکر ۳۰۰ درجه ساده ( $4/11 \text{ dS m}^{-1}$ ) مشاهده گردید. به‌طورکلی میزان EC زغال‌های زیستی کاه برنج به‌دلیل بالاتر بودن درصد خاکستر و نمک‌های معدنی به‌طور معنی‌داری بالاتر از انواع حاصل از باگاس نیشکر بود (۱۹). EC زغال‌های اصلاح‌شده به‌طور معنی‌داری بالاتر از زغال‌های اولیه بدون اصلاح بود و در بین اصلاح‌کننده‌ها تیمارهای اصلاح‌شده با آهن بیش‌ترین افزایش EC را نسبت به زغال زیستی ساده نشان دادند که با میزان خاکستر بالاتر این تیمارها تأیید می‌شود (شکل A-۱). ماهیت، حلالیت و مقادیر متفاوت مواد شیمیایی استفاده شده نیز بر میزان EC زغال‌های زیستی اصلاح‌شده مؤثر است (۲۴). هم‌چنین افزایش EC را می‌توان به بارگذاری مقدار زیادی  $\text{Cl}^{-1}$  بر سطح زغال‌های زیستی اصلاح‌شده (۴۳) و یا تجمع کاتیون‌های قلیایی در محتوای خاکستر آن‌ها نسبت داد (۴۴).

با افزایش دمای گرماکافت، میزان مواد فرار در زغال‌های زیستی کاهش یافت (جدول ۲) که دلیل آن کاهش رطوبت با شکستن پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب در مواد اولیه (۱۹) و نیز افزایش روند خارج شدن ترکیبات فرار و گازی و هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم می‌باشد (۳۹ و ۴۰). مطابق نتایج، زغال زیستی حاصل از باگاس نیشکر دارای مواد فرار بیش‌تری نسبت به زغال زیستی کاه برنج بود. اصلاح زغال‌های زیستی در اغلب تیمارها نیز باعث افزایش درصد مواد فرار به‌خصوص در تیمارهای اصلاح‌شده با فسفر گردید. افزایش محتوای کربن تثبیت‌شده زغال‌های زیستی در دمای بالاتر گرماکافت نشان‌دهنده نرخ بیش‌تر کربنی شدن است، که منجر به ایجاد محتوای کربن بیش‌تر در ساختارهای آروماتیک می‌شود (۴۱). بیش‌ترین مقدار کربن تثبیت‌شده در زغال زیستی باگاس نیشکر ۵۰۰ درجه بدون اصلاح ( $51/4$  درصد) مشاهده گردید. به‌طورکلی زغال زیستی به‌دست آمده از مواد اولیه چوبی (با لیگنین بیش‌تر) معمولاً دارای محتوای کربن بالاتری است نسبت به مواد اولیه دیگر هستند که می‌تواند به‌دلیل اثر رقت کم‌تر کربن در مواد اولیه چوبی باشد (۴۱). نتایج نشان داد که مقدار کربن تثبیت‌شده در زغال‌های زیستی اصلاح‌شده در اغلب تیمارها به‌دلیل محتوای خاکستر یا مواد فرار بالا، کم‌تر از زغال‌های اولیه بود (جدول ۲). زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با روی بیش‌ترین درصد کربن تثبیت‌شده را نسبت به دو ماده اصلاح‌کننده دیگر نشان دادند. کربن تثبیت‌شده بخشی از زغال زیستی و نشان‌دهنده جزء نسبتاً پایدار آن است که زغال زیستی را قادر به ترسیب کربن می‌سازد و نیز به‌عنوان بخش غیرخاکستر محسوب می‌شود که می‌تواند در هوا بسوزد اما در  $\text{N}_2$  در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس از بین نرود (۴۲).

جدول ۳- تجزیه واریانس تأثیر فاکتورهای آزمایش بر pH، EC، CEC و سطح ویژه زغال‌های زیستی.

**Table 3. Variance analysis of the effect of experimental factors on pH, EC, CEC and specific surface area of biochars.**

میانگین مربعات Mean Squares				درجه آزادی df	منابع تغییرات Sources of variance
سطح ویژه SA	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC	pH	هدایت الکتریکی EC		
0.28 <sup>ns</sup>	253.64 <sup>**</sup>	0.005 <sup>ns</sup>	80.26 <sup>**</sup>	1	نوع زیست توده Feedstock type (F)
4091.47 <sup>**</sup>	11140.44 <sup>**</sup>	20.11 <sup>**</sup>	21.96 <sup>**</sup>	1	دما Temperature (T)
694.51 <sup>**</sup>	3726.79 <sup>**</sup>	44.22 <sup>**</sup>	3.15 <sup>**</sup>	3	اصلاح کننده Modifier (M)
783.27 <sup>**</sup>	667.67 <sup>**</sup>	1.48 <sup>**</sup>	4.25 <sup>**</sup>	1	نوع زیست توده * دما F*T
58.85 <sup>**</sup>	41.11 <sup>**</sup>	0.224 <sup>**</sup>	0.095 <sup>**</sup>	3	نوع زیست توده * اصلاح کننده F*M
23.54 <sup>**</sup>	213.66 <sup>**</sup>	2.61 <sup>**</sup>	0.851 <sup>**</sup>	3	دما * اصلاح کننده T*M
14.99 <sup>*</sup>	36.02 <sup>**</sup>	0.164 <sup>**</sup>	0.027 <sup>*</sup>	3	نوع زیست توده * دما * اصلاح کننده F*T*M
3.54	2.6	0.007	0.008	32	خطا Error
2.6	2.69	1.64	1.36		ضریب تغییرات % Coefficient of variation

<sup>ns</sup>، <sup>\*\*</sup> و <sup>\*</sup> به ترتیب غیرمعنی دار و معنی دار در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد

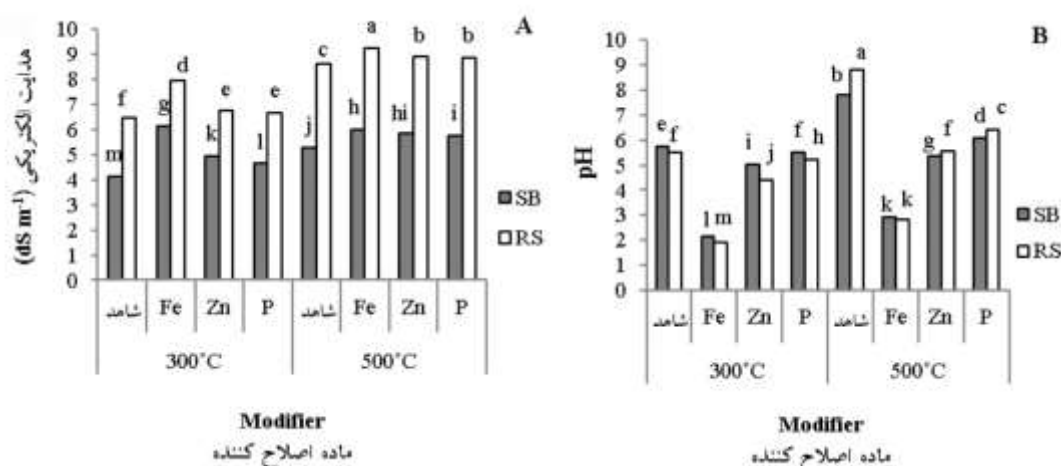
<sup>ns</sup>، <sup>\*\*</sup> and <sup>\*</sup> are non-significant and significant at the probability level of 1 and 5%, respectively

عمدتاً از اسیدی یا قلیایی بودن ماده افزودنی نشأت می‌گیرد (۴۵ و ۴۶). به دلیل اسیدی بودن محلول نمک‌های مورد استفاده جهت اصلاح (۲۹) و افزایش گروه‌های عاملی اسیدی از جمله کربوکسیلیک اسید بر روی سطح زغال‌های زیستی اصلاح شده (۴۷)، تمام این زغال‌های زیستی، pH پایین‌تر از زغال زیستی اصلاح نشده داشتند. دلیل مقادیر پایین pH زغال‌های زیستی اصلاح شده با آهن، احتمالاً با جنبه‌های زیر توضیح داده می‌شود: ۱- وجود کلریدهای آهن واکنش نداده با pH اسیدی بر روی سطح زغال زیستی (۴۸)، ۲- بارگیری مقدار زیادی آهن بر روی زغال‌های زیستی و تولید H<sup>+</sup> بسیار

pH زغال‌های زیستی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به‌طور معنی‌داری بالاتر از دمای ۳۰۰ درجه بود (شکل B-۱) که این به دلیل از بین رفتن گروه‌های عاملی اسیدی، کاهش مقدار هیدروژن و افزایش غلظت ترکیبات معدنی و کاتیون‌های قلیایی و افزایش میزان خاکستر با بالا رفتن دمای گرماکافت می‌باشد (۳۰ و ۳۹). در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس عمده‌تاً زغال‌های زیستی کاه برنج pH بالاتری نسبت به زغال‌های زیستی باگاس نیشکر داشتند (به دلیل درصد خاکستر، کاتیون‌های قلیایی و میزان اکسیژن بیش‌تر)، و در دمای ۳۰۰ درجه، تیمارهای باگاس نیشکر pH بالاتری نشان دادند. pH زغال زیستی اصلاح شده

مواد معدنی (۵۰) که هم‌چنین توسط نتایج طیف FTIR مشهود است.

بیش‌تر در طول هیدرولیز آهن (۴۹) و ۳- محتوای بالای گروه‌های عاملی اسیدی در سطح زغال زیستی به دلیل جلوگیری از برداشت قطعات اکسیژن توسط



شکل ۱- اثر متقابل فاکتورهای آزمایش بر هدایت الکتریکی (A) و pH (B) زغال‌های زیستی.

Figure 1. Interaction of experiment factors on EC (A) and pH (B) of biochars.

میانگین‌های دارای حروف مشترک، بر اساس آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند

Means with similar letter(s) are not significantly different according to the Duncan's test ( $P < 0.05$ )

SB: زغال زیستی باگاس نیشکر و RS: زغال زیستی کاه برنج. Fe, Zn, P: به ترتیب زغال‌های زیستی اصلاح شده با  $\text{FeCl}_3$

و  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ، ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس: دمای گرم‌کافت

SB: sugarcane bagasse biochar and RS: rice straw biochar. Fe, Zn, P: modified biochars with  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  respectively, 300 and 500 degrees Celsius: pyrolysis temperature

به دلیل از دست دادن گروه‌های عاملی اسیدی از جمله فنولیک و کربوکسیلیک کاهش یافت (۵۱). در بین زغال‌های زیستی اولیه، در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس زغال زیستی کاه برنج به دلیل گروه‌های اکسیژن‌دار و کاتیون‌های بیشتر، دارای CEC بیش‌تری (۲۹/۱۳ سانتی‌مول بر کیلوگرم) بود و در دمای ۳۰۰ درجه، دو زغال زیستی تفاوت معنی‌داری نشان ندادند. اصلاح زغال‌های زیستی با نمک‌های  $\text{FeCl}_3$ ،  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  باعث افزایش معنی‌دار CEC آن‌ها گردید (شکل A-۲). بالاترین مقدار CEC در زغال زیستی باگاس نیشکر ۳۰۰ درجه اصلاح شده با فسفر مشاهده گردید (۹۴/۵۸ سانتی‌مول بر کیلوگرم) که ۲/۱۴ برابر

در بین زغال‌های زیستی اصلاح شده، تیمارهای زغال زیستی کاه برنج ۵۰۰ درجه اصلاح شده با فسفر با pH ۶/۴۴ و زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه اصلاح شده با آهن با pH ۱/۹۲ به ترتیب بالاترین و پایین‌ترین مقدار را نسبت به سایر زغال‌های اصلاح شده نشان دادند (شکل B-۱). ژانگ و همکاران (۲۰۲۰) افزایش pH نمونه‌های زغال زیستی اصلاح شده با فسفر را با افزایش گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی زغال‌های زیستی توضیح دادند (۳۵).

مطابق شکل A-۲ ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

زغال‌های زیستی با افزایش دما به طور معنی‌داری

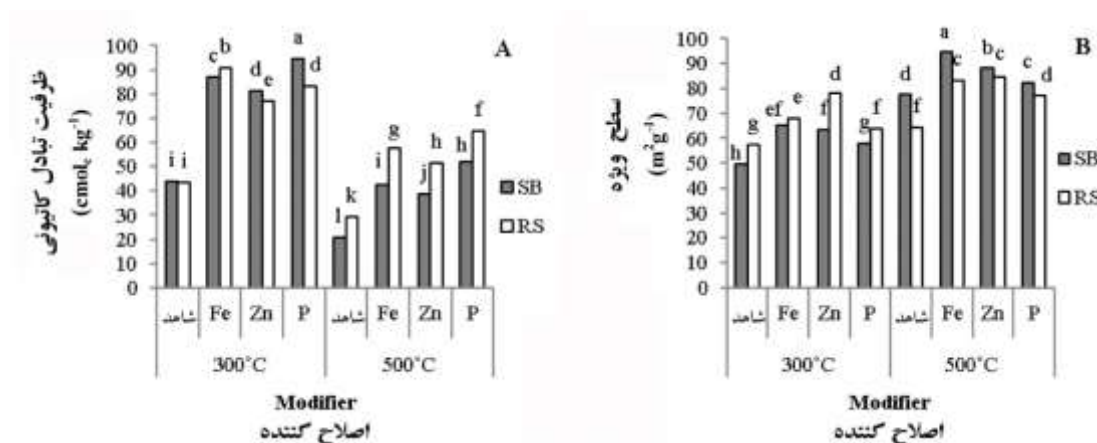
متخلخل) و شیمیایی (PH و CEC بالا) و گروه‌های عاملی سطح زغال‌های زیستی مرتبط است در بین زغال‌های زیستی مختلف، زغال زیستی پوسته برنج که بیش‌ترین pH و CEC و مقدار نسبتاً بالای مواد آلی را داشت، تأثیر بیش‌تری بر کاهش جذب کادمیوم و نیز کاهش تنش در گیاه آفتابگردان را داشت (۵۷).

سطح ویژه (SSA) زغال‌های زیستی به دلیل تجزیه سلولز، همی سلولز و لیگنین و خروج مواد فرار و در نتیجه ایجاد منافذ (۳۰) در دمای گرماکافت بالاتر ۱۱/۶۷ تا ۵۶/۲ درصد افزایش یافت (شکل B-۲). سطح ویژه بالاتر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس مربوط به زغال‌های زیستی باگاس نیشکر و در دمای ۳۰۰ درجه متعلق به زغال‌های زیستی کاه برنج بود. سان و همکاران (۲۰۱۴) بین سطح ویژه زغال‌های زیستی با محتوای لیگنین همبستگی معکوس مشاهده نمودند (۵۸). درواقع لیگنین حاوی کربن آروماتیک بیش‌تری نسبت به سلولز بوده (۵۹)، زیست‌توده‌های حاوی لیگنین بیش‌تر به راحتی تخریب نشده و منجر به عدم توسعه کامل ساختار منافذ می‌شوند (۵۸). انجام اصلاح با نمک‌ها باعث افزایش سطح ویژه تمام زغال‌های زیستی گردید (شکل B-۲). بالاترین سطح ویژه در زغال زیستی باگاس نیشکر ۵۰۰ درجه اصلاح شده با آهن (۹۴/۴۹ مترمربع بر گرم) مشاهده شد و زغال‌های زیستی اصلاح شده با آهن و روی نسبت به انواع حاوی فسفر سطح ویژه بیش‌تری داشتند. مولکول‌های کلرید روی و آهن احتمالاً در ساختار داخلی زیست‌توده وارد و پراکنده شده، واکنش دهیدراته شدن را تسریع و زغال زیستی را با ایجاد ساختارهای متخلخل فعال می‌کنند (۳۳). یانگ و همکاران (۲۰۲۱) افزایش سطح ویژه و حجم منافذ در زغال زیستی اصلاح شده با  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  را به تسهیل

زغال زیستی اولیه در همین دما بود. در شرایط طبیعی، اکسیژن‌دار شدن سطحی و افزایش CEC زغال زیستی حداقل به ده سال نیاز دارد (۵۲) اما اصلاح زغال زیستی می‌تواند این فرآیند را تسریع کند (۵۳). نتایج تجزیه عنصری (جدول ۴) و طیف FTIR (شکل ۴) نشان می‌دهد که افزایش CEC زغال‌های زیستی در اثر اصلاح با نمک‌ها می‌تواند به دلیل افزایش درصد اکسیژن و گروه‌های عاملی سطح آن‌ها (۲۹، ۴۴ و ۵۴) و یا به دلیل محتوای بالاتر کاتیون‌ها از جمله،  $\text{Fe}^{+3}$ ،  $\text{Ca}^{+2}$ ،  $\text{K}^{+}$ ،  $\text{Na}^{+}$  و غیره نیز مربوط باشد (۳۵). احتمال می‌رود که زغال‌های زیستی تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به‌خصوص انواع اصلاح‌شده با فسفر و آهن با توجه به میزان CEC بیش‌تری که دارند، برای کاربرد در جهت افزایش قابلیت دسترسی عناصر غذایی و بهبود رشد گیاه در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مناسب باشند. هر چند بالاتر بودن CEC نمی‌تواند به تنهایی این نتایج را اثبات کند و برای این منظور، انجام پژوهش‌های آزمایشگاهی و گلخانه‌ای مورد نیاز می‌باشد. در مطالعه دای و همکاران (۲۰۲۰) همبستگی مثبت بین پاسخ بهره‌وری گیاه و خصوصیات زغال زیستی از جمله CEC مشاهده گردید (۵۵). (لی و همکاران، ۲۰۲۳) نیز نشان دادند که در مقایسه با خاک تیمار نشده، افزودن دوز بالاتر زغال زیستی اصلاح‌شده با  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  باعث ایجاد CEC بالاتر خاک شد که برای تثبیت فلزات سنگین در خاک مفید است (۵۶). در واقع مقدار زیادی پتاسیم، کلسیم، منیزیم در آن‌ها وجود داشت که می‌توانستند از طریق تبادل یونی منجر به بی‌حرکتی فلزات سنگین شوند (۵۶). بشیر و همکاران (۲۰۲۱) گزارش نمودند که کاهش چشم‌گیر تحرک کادمیوم در خاک به خواص فیزیکی (ساختار

و کلسیم را به تغییر توزیع اندازه منافذ به دلیل مسدود شدن منافذ میکرو توسط اکسیداسیون یونی مربوط دانستند (۸).

عنصر پتاسیم در تشکیل ساختار متخلخل زغال زیستی نسبت دادند (۲۹). لیو و همکاران (۲۰۲۰) کاهش سطح ویژه و حجم منافذ زغال‌های اصلاح‌شده با آهن



شکل ۲- اثر متقابل فاکتورهای آزمایش بر ظرفیت تبادل کاتیونی (A) و سطح ویژه (B) زغال‌های زیستی.

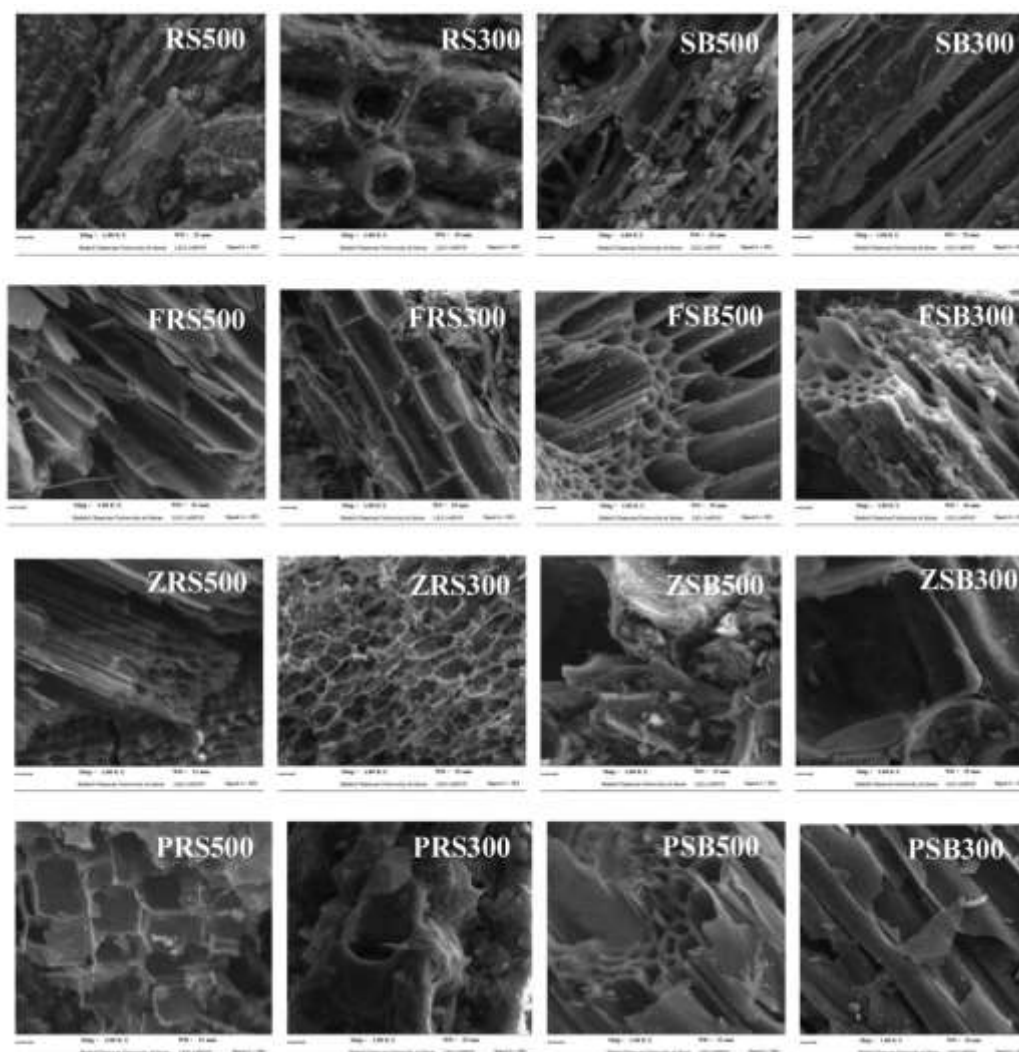
Figure 2. Interaction of experiment factors on cation exchange capacity (A) and specific surface area (B) of biochars.

میانگین‌های دارای حروف مشترک، بر اساس آزمون دانکن اختلاف معنی داری ( $P < 0.05$ ) ندارند

Means with similar letter(s) are not significantly different according to the Duncan's test ( $P < 0.05$ )

زیستی دارد (۶۰). نتایج نشان داد که زغال‌های زیستی باگاس نیشکر در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس دارای سطح صاف‌تر و منافذ کم‌تری نسبت به زغال زیستی کاه برنج در همین دما بوده ولی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، زغال زیستی باگاس نیشکر به‌خصوص نوع اصلاح‌شده با آهن، تخلخل و منافذ بیش‌تری دارند که با نتایج سطح ویژه نیز مطابقت دارد. اصلاح زغال‌های زیستی باعث افزایش تخلخل و حجم ریزمنافذ به‌خصوص در زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با آهن و روی گردید.

**تصاویر SEM:** بررسی ریخت‌شناسی زغال‌های، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی وجود ساختار حفره‌ای و لانه زنبوری و افزایش حجم کل منافذ زغال‌های زیستی در دمای بالاتر گرماکافت را نشان داد (شکل ۳). منافذ جدید حاصل از خروج مواد فرار در طول فرآیند گرماکافت، منجر به ایجاد سطوح نامنظم و ناهموار در زغال‌های زیستی می‌شود. با افزایش دما لایه‌های زیرین بیش‌تر در معرض قرار گرفته و منجر به افزایش تخلخل زغال زیستی می‌گردد. وسعت تبخیر و نوع مواد فرار خارج شده نیز تأثیر برجسته‌ای بر ویژگی‌های ساختاری زغال



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زغال‌های زیستی.

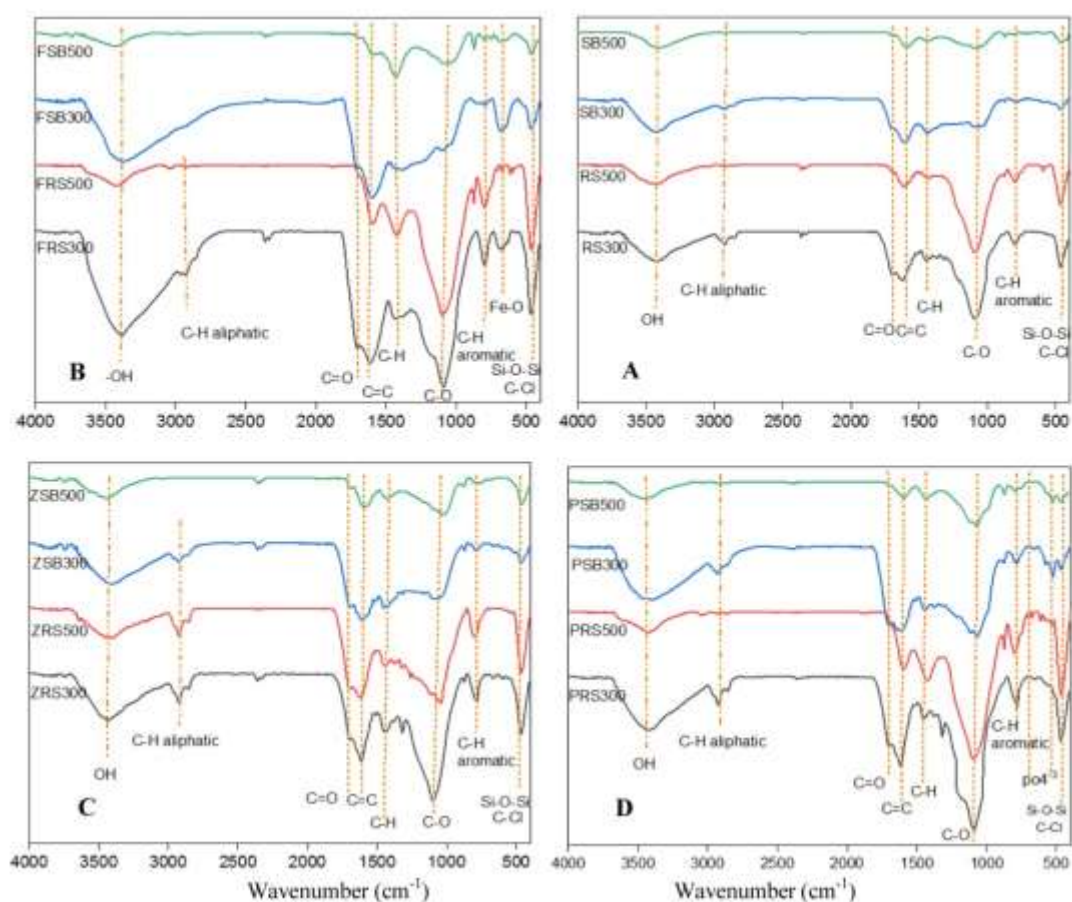
Figure 3. Scanning electron microscope (SEM) images of biochar.

در عدد موجی  $460\text{ cm}^{-1}$  تا  $470\text{ cm}^{-1}$  در هر دو نوع زیست‌توده مربوط به پیوند C-Cl (۲۲) و نیز Si-O-Si بود (۲۹). علاوه بر این پیک‌هایی در محدوده  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1700\text{ cm}^{-1}$  در زغال‌های ساده و اصلاح شده به ترتیب به کشش C=C مرتبط با حلقه‌های آروماتیک و C=O مرتبط با گروه‌های کربوکسیل نسبت داده شدند (۶۱). پیک مشاهده شده در عدد موجی  $750\text{ cm}^{-1}$  تا  $870\text{ cm}^{-1}$  در تمام زغال‌های زیستی مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه C-H آروماتیک و یا حضور کربنات‌ها می‌باشد (۶۲). شدت

طیف مادون قرمز: نتایج طیف مادون قرمز FTIR (شکل ۴) نشان داد در اغلب تیمارها یک پیک پهن در محدوده  $3400\text{ cm}^{-1}$  وجود داشت که نشان‌دهنده ارتعاشات کششی گروه O-H (هیدروکسیل) ناشی از مولکول‌های آب و یا گروه‌های فنولی می‌باشد (۳۹) که شدت این پیک در دمای  $500$  درجه سلسیوس به دلیل از دست دادن رطوبت و سایر مواد فرار در طی گرماکافت کم شده است (۴۶). یک پیک در محدوده  $1100\text{ cm}^{-1}$  در تمام زغال‌های زیستی نشان‌دهنده حضور گروه‌های C-O یا C-O-C است (۸). پیک

اصلاح شده با فسفر پیک‌هایی در محدوده ۵۲۵ و ۵۷۵ وجود دارد که مربوط به کشش ناشی از گروه‌های  $PO_4^{3-}$  است (۳۵). ارتعاش کششی P-O-P در پلی‌فسفات منجر به ظهور یک قله تیز در حدود  $1100\text{ cm}^{-1}$  می‌شود. (۶۴). پیک‌های  $1425\text{ cm}^{-1}$  و  $2850-2925\text{ cm}^{-1}$  در زغال‌های زیستی اصلاح شده شدت بیشتری پیدا کردند که ممکن است به ارتعاش کششی  $CH_2-$  و  $CH_3-$  مرتبط باشند (۷).

پیوند O-H ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) در زغال‌های زیستی اصلاح شده با آهن را می‌توان به تشکیل اکسیدهای آهن در سطح زغال‌ها نسبت داد (۶۳). پیک مشاهده شده در محدوده  $680\text{ cm}^{-1}$  در زغال‌های زیستی اصلاح شده با آهن به کشش Fe-O نسبت داده شد و نشان‌دهنده وجود کمپلکس‌های Fe-O و/یا اکسیدهای آهن که روی سطوح زغال‌های اصلاح شده چسبیده و یا وجود دارند می‌باشد (۴۸). در زغال‌های زیستی



شکل ۴- طیف‌های مادون قرمز زغال‌های زیستی در تیمارهای مختلف.

Figure 4. FTIR spectra of biochars in different treatments.

زغال‌های زیستی ساده (A) اصلاح شده با:  $FeCl_3$  (B),  $ZnCl_2$  (C) و  $KH_2PO_4$  (D) حاصل از زیست‌توده باگاس نیشکر (SB) و کاه برنج (RS) در دو دمای گرمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد

Simple biochars (A) modified with:  $FeCl_3$  (B),  $ZnCl_2$  (C) and  $KH_2PO_4$  (D) obtained from biomass of sugarcane bagasse (SB) and rice straw (RS) at two pyrolysis temperatures of 300 and 500 °C



نسبت به زغال‌های زیستی کاه برنج بودند. اصلاح زغال‌های زیستی با نمک‌های فلزی باعث کاهش درصد کربن و هیدروژن و افزایش اکسیژن شد. تیمارهای اصلاح‌شده با آهن و فسفر نسبت به تیمارهای حاوی روی دارای اکسیژن و هیدروژن بیش‌تر و کربن کم‌تر بودند. بیش‌ترین درصد اکسیژن در زغال زیستی باگاس نیشکر ۳۰۰ درجه سلسیوس اصلاح‌شده با آهن (۲۷/۲۴ درصد) و بالاترین و پایین‌ترین درصد کربن به‌ترتیب مربوط به زغال زیستی باگاس نیشکر ۵۰۰ درجه (۶۱/۱۵ درصد) و زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سلسیوس اصلاح‌شده با آهن (۳۰/۵۷ درصد) بود (جدول ۵). نان و همکاران (۲۰۲۱) دریافتند که کاهش محتوای کربن زغال‌های ترکیب شده با کلسیم به‌دلیل افزایش سهم مواد افزودنی معدنی در وزن کل زغال زیستی بود (۹). بیش‌ترین درصد هیدروژن و نیتروژن به‌ترتیب مربوط به زغال زیستی باگاس نیشکر ۳۰۰ درجه سلسیوس اصلاح‌شده با فسفر (۱/۹۵ درصد) و زغال زیستی باگاس نیشکر ۳۰۰ درجه ساده (۲/۰۱ درصد) بود.

اثر تیمارهای آزمایش بر ترکیب عنصری و نسبت‌های اتمی زغال‌های زیستی: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثرات اصلی نوع زیست‌توده، دمای گرماکافت و نوع اصلاح‌کننده، اثرات متقابل دوگانه و اثرات سه‌گانه آن‌ها بر کربن، نیتروژن، هیدروژن، اکسیژن، گوگرد و نسبت‌های  $H/C$ ،  $C/N$ ،  $O/C$  و  $(O+N)/C$  زغال‌های زیستی معنی‌دار بود (جدول ۴). با افزایش دمای گرماکافت محتوای کربن زغال‌های زیستی افزایش یافت (جدول ۵) که نشان‌دهنده پیشرفت کربنیزه شدن است (۳۷). زغال‌های زیستی دارای حلقه‌های آروماتیک متراکم و محتوای کربن بالاتر، تعداد کم‌تری گروه‌های عاملی از جمله گروه‌های اکسیژن‌دار را دارند که همین باعث کاهش درصد اکسیژن زغال‌ها با افزایش دمای گرماکافت می‌شود (۱۷). افزایش دمای گرماکافت می‌تواند هیدروژن و اکسیژن را به‌دلیل شکستگی پیوندهای شیمیایی، حذف رطوبت و هیدروژن‌زدایی (۵۸ و ۶۵) و محتوای کل نیتروژن و گوگرد زغال‌ها را به‌دلیل تبخیر ترکیبات نیتروژن‌دار و گوگردی کاهش دهد (۱۴). زغال‌های زیستی باگاس نیشکر دارای درصد کربن و هیدروژن بیش‌تر و اکسیژن کم‌تری

جدول ۴- تجزیه واریانس تأثیر فاکتورهای آزمایش بر ترکیب عنصری و نسبت‌های اتمی زغال زیستی.

**Table 4. variance analysis of the effect of experimental factors on the elemental composition and atomic ratios of biochar.**

میانگین مربعات Mean Squares									درجه آزادی df	منابع تغییرات Sources of variance
(O+N)/C	O/C	H/C	C/N	گوگرد S	اکسیژن O	هیدروژن H	نیتروژن N	کربن C		
0.114**	0.09**	0.027**	33287.96**	0.074**	14.88**	0.268**	1.034**	1537.65**	1	نوع زیست‌توده feedstock type (F)
1.04**	0.918**	0.81**	40783.76**	0.146**	2117.82**	6.72**	6.96**	537.94**	1	دما Temperature (T)
0.094**	0.091**	0.017**	89.64**	0.201**	91.79**	0.201**	0.107**	320.66**	3	اصلاح‌کننده Modifier (M)
0.00007 <sup>ns</sup>	0.0009*	0.002**	32787.61**	0.002**	7.47**	0.013**	5.01**	57.25**	1	نوع زیست‌توده * دما F*T
0.0005 <sup>ns</sup>	0.0005*	0.013**	19.6**	0.01**	1.05*	0.142**	0.01**	4.89**	3	نوع زیست‌توده* اصلاح‌کننده F*M
0.015**	0.015**	0.002**	16.68**	0.018**	5.36**	0.038**	0.033**	28.72**	3	دما* اصلاح‌کننده T*M
0.005**	0.005**	0.005**	17.76**	0.033**	7.14**	0.087**	0.019**	16.30**	3	نوع زیست‌توده* دما* اصلاح‌کننده F*T*M
0.0002	0.0002	0.00006	1.73	0.0002	0.33	0.0003	0.001	0.618	32	خطا Error
4.12	4.48	2.14	2.3	3.25	3.64	1.35	2.4	1.79		ضریب تغییرات % Coefficient of variation

<sup>ns</sup>، \*\* و \* به ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد

<sup>ns</sup>, \*\* and \* are non-significant and significant at the probability level of 1 and 5%, respectively

جدول ۵- اثرات متقابل تأثیر نوع زغال زیستی، دما و ماده اصلاح کننده بر ترکیب عنصری زغال‌های زیستی.

**Table 5. interactions of the effect of biochar type, temperature and modifier on the elemental composition of biochars.**

گوگرد S	اکسیژن O	هیدروژن H	نیتروژن N	کربن C	اصلاح کننده Modifier	دمای گرماکافت Pyrolysis temperature	نوع زیست توده Feedstock type
%	%	%	%	%			
0.713 <sup>a</sup>	18.59 <sup>f</sup>	1.9 <sup>b</sup>	2.01 <sup>a</sup>	51.53 <sup>c</sup>	(Control) شاهد		
0.402 <sup>e</sup>	27.24 <sup>a</sup>	1.25 <sup>g</sup>	1.6 <sup>d</sup>	35.51 <sup>i</sup>	FECl <sub>3</sub>	۳۰۰ درجه سلسیوس	
0.34 <sup>f</sup>	20.14 <sup>e</sup>	1.69 <sup>c</sup>	1.85 <sup>b</sup>	48.22 <sup>d</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	300 °C	
0.243 <sup>hi</sup>	23.11 <sup>c</sup>	1.95 <sup>a</sup>	1.98 <sup>a</sup>	45.15 <sup>e</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		باگاس نیشکر
0.402 <sup>e</sup>	4.9 <sup>l</sup>	1.08 <sup>h</sup>	0.5 <sup>h</sup>	61.15 <sup>a</sup>	(Control) شاهد		Sugarcane Baggase
0.278 <sup>g</sup>	9.55 <sup>i</sup>	0.866 <sup>j</sup>	0.43 <sup>i</sup>	51.26 <sup>c</sup>	FECl <sub>3</sub>	۵۰۰ درجه سلسیوس	
0.298 <sup>g</sup>	7.24 <sup>k</sup>	0.79 <sup>k</sup>	0.45 <sup>hi</sup>	55.33 <sup>b</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	500 °C	
0.222 <sup>i</sup>	11.1 <sup>h</sup>	0.928 <sup>i</sup>	0.43 <sup>i</sup>	48.17 <sup>d</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		
0.666 <sup>b</sup>	20.56 <sup>e</sup>	1.69 <sup>c</sup>	1.66 <sup>e</sup>	40.07 <sup>g</sup>	(Control) شاهد		
0.413 <sup>e</sup>	24.6 <sup>b</sup>	1.6 <sup>d</sup>	1.4 <sup>f</sup>	30.57 <sup>k</sup>	FECl <sub>3</sub>	۳۰۰ درجه سلسیوس	
0.342 <sup>f</sup>	21.72 <sup>d</sup>	1.33 <sup>f</sup>	1.47 <sup>e</sup>	39.02 <sup>g</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	300 °C	
0.534 <sup>d</sup>	23.49 <sup>c</sup>	1.42 <sup>e</sup>	1.5 <sup>e</sup>	34.19 <sup>j</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		کاه برنج
0.586 <sup>c</sup>	6.46 <sup>k</sup>	0.935 <sup>i</sup>	1.49 <sup>e</sup>	46.19 <sup>e</sup>	(Control) شاهد		Rice Straw
0.403 <sup>e</sup>	13.02 <sup>g</sup>	0.817 <sup>k</sup>	1.29 <sup>g</sup>	35.4 <sup>ij</sup>	FECl <sub>3</sub>	۵۰۰ درجه سلسیوس	
0.333 <sup>f</sup>	8.44 <sup>j</sup>	0.693 <sup>l</sup>	1.46 <sup>e</sup>	42.99 <sup>f</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	500 °C	
0.25 <sup>h</sup>	12.47 <sup>g</sup>	0.75 <sup>l</sup>	1.33 <sup>g</sup>	37.32 <sup>h</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		

میانگین‌های دارای حروف مشترک، بر اساس آزمون دانکن اختلاف معنی داری (P<۰/۰۵) ندارند

Means with similar letter(s) are not significantly different according to the Duncan's test (P<0.05)

بالاتر در زغال زیستی به دلیل افزایش ساختارهای آروماتیک در طول گرماکافت در مقایسه با مواد خام زغال زیستی نشده است (۵۱).

نسبت مولی بین H، O و C که در نمودار ون کرولن (شکل ۵) نشان داده شده است برای درک و تخمین پایداری زغال زیستی تولید شده هنگام اعمال در خاک مفید می‌باشد (۱۹). زغال‌های زیستی با نسبت O/C کم‌تر از ۰/۲ بسیار پایدار، ۰/۲ تا ۰/۶ کاملاً پایدار و زغال زیستی با نسبت O/C بیش‌تر از ۰/۶ نسبتاً ناپایدار هستند. به همین ترتیب، زغال

با افزایش دمای گرماکافت، نسبت اتمی H/C و O/C زغال‌های زیستی کاهش و C/N افزایش یافت (جدول ۶) و این‌ها به ترتیب به کاهش گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و آمینو نسبت داده می‌شوند (۱۷). کاهش نسبت O/C در دمای بالاتر به دلیل از بین رفتن و افزایش خروج ترکیبات آلی فرار با کاهش گروه‌های عاملی قطبی و کربن‌سازی بیش‌تر است که منجر به تولید زغال زیستی با سطوح آروماتیک‌تر و آب‌دوستی کم‌تر می‌گردد (۵۴ و ۶۵). کاهش نسبت H/C نیز به معنای پایداری ساختاری

آروماتیک و پایدار خوبی که برای ترسیب کربن مناسب است ایجاد می‌کند (۶۶). به‌طور کلی، واکنش‌های پیچیده‌ای از جمله دکربوکسیلاسیون، آبگیری یا دهیدراسیون، دمتیلاسیون و غیره همراه با گرماکافت وجود داشت (۶۸).

زیستی با نسبت H/C کوچک‌تر از ۰/۷ ساختارهای کربن آروماتیک بیش‌تری را نشان می‌دهند و از نظر ترموشیمیایی پایدار خوانده می‌شوند (۶۶ و ۶۷). نمودار ون کروتن (شکل ۵) نشان داد که نسبت H/C و O/C در تمام زغال‌های زیستی استاندارد بین‌المللی و IBI را برآورده نموده و ساختارهای حلقه‌ای

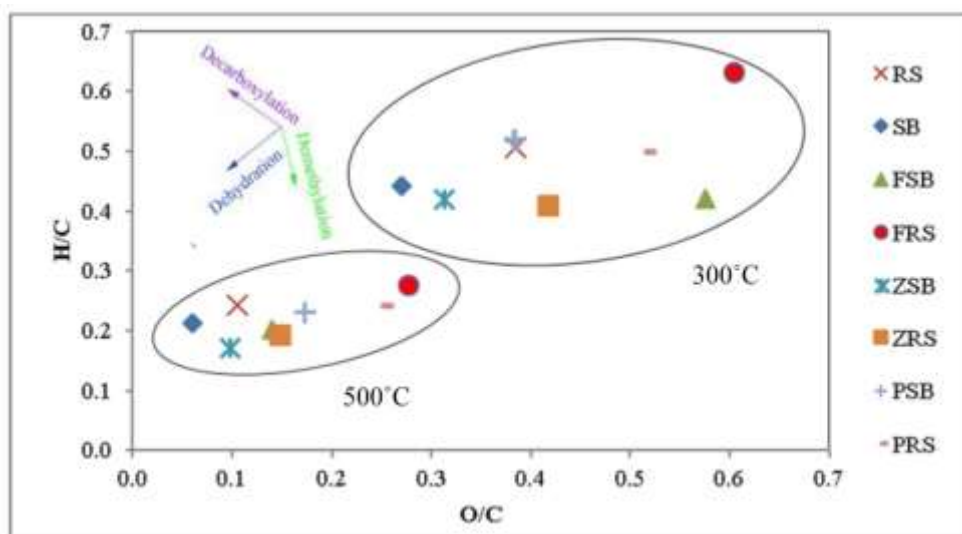
جدول ۶- اثرات متقابل تأثیر نوع زغال زیستی، دما و ماده اصلاح‌کننده بر نسبت‌های اتمی زغال‌های زیستی.

**Table 6. interactions of the effect of biochar type, temperature and modifier on atomic ratios of biochars.**

(O+N)/C	O/C	H/C	C/N	اصلاح‌کننده Modifier	دمای گرماکافت Pyrolysis temperature	نوع زیست‌توده Feedstock type
-	-	-	-			
0.304 <sup>g</sup>	0.27 <sup>gh</sup>	0.443 <sup>d</sup>	29.9 <sup>gh</sup>	شاهد (Control)		
0.614 <sup>b</sup>	0.575 <sup>b</sup>	0.42 <sup>e</sup>	25.87 <sup>j</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۳۰۰ درجه سانتی‌گراد	
0.346 <sup>f</sup>	0.313 <sup>f</sup>	0.42 <sup>e</sup>	30.38 <sup>gh</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	300 °C	
0.421 <sup>e</sup>	0.384 <sup>e</sup>	0.519 <sup>b</sup>	26.6 <sup>ij</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		باگاس نیشکر
0.067 <sup>l</sup>	0.06 <sup>l</sup>	0.211 <sup>h</sup>	142.73 <sup>a</sup>	شاهد (Control)		Sugarcane Baggase
0.147 <sup>j</sup>	0.14 <sup>j</sup>	0.203 <sup>hi</sup>	138.67 <sup>b</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۵۰۰ درجه سانتی‌گراد	
0.105 <sup>k</sup>	0.098 <sup>k</sup>	0.171 <sup>j</sup>	143.04 <sup>a</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	500 °C	
0.18 <sup>i</sup>	0.173 <sup>i</sup>	0.231 <sup>g</sup>	130.58 <sup>c</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		
0.42 <sup>e</sup>	0.385 <sup>e</sup>	0.506 <sup>bc</sup>	28.24 <sup>hi</sup>	شاهد (Control)		
0.643 <sup>a</sup>	0.604 <sup>a</sup>	0.632 <sup>a</sup>	25.4 <sup>j</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۳۰۰ درجه سانتی‌گراد	
0.45 <sup>d</sup>	0.418 <sup>d</sup>	0.41 <sup>e</sup>	30.88 <sup>fg</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	300 °C	
0.553 <sup>c</sup>	0.515 <sup>c</sup>	0.499 <sup>c</sup>	26.63 <sup>ij</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		کاه برنج
0.13 <sup>j</sup>	0.105 <sup>k</sup>	0.243 <sup>g</sup>	36.22 <sup>d</sup>	شاهد (Control)		Rice Straw
0.307 <sup>g</sup>	0.276 <sup>gh</sup>	0.277 <sup>f</sup>	31.96 <sup>fg</sup>	FeCl <sub>3</sub>	۵۰۰ درجه سانتی‌گراد	
0.177 <sup>i</sup>	0.148 <sup>j</sup>	0.194 <sup>i</sup>	34.24 <sup>de</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	500 °C	
0.28 <sup>h</sup>	0.252 <sup>h</sup>	0.241 <sup>g</sup>	32.84 <sup>f</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		

میانگین‌های دارای حروف مشترک، بر اساس آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری (P<۰/۰۵) ندارند

Means with similar letter(s) are not significantly different according to the Duncan's test (P<0.05)



شکل ۵- دیاگرام ون کروئلن (تغییرات H/C نسبت به O/C) در زغال‌های زیستی مختلف.

Figure 5. Van Krollen diagram (H/C changes compared to O/C) in different biochars.

در مقایسه با زغال‌های خام به از دست دادن کربن بیشتر پس از اصلاح یون معدنی نسبت به از دست دادن هیدروژن نسبت داده می‌شود. این پدیده را می‌توان به تغییر شکل اتصال متقابل بخش آلیفاتیک فرار به گونه‌های آروماتیک مترکم شده توسط مواد معدنی نیز نسبت داد (۵۰ و ۶۹). هوانگ و همکاران (۲۰۲۱) با ساخت زغال زیستی مغناطیسی دریافتند که نسبت‌های H/C، O/C و N/C به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت، که به این معنی است که ساختار آروماتیک کم‌تری در زغال زیستی مغناطیسی نسبت به انواع غیرمغناطیسی وجود دارد (۷۰). به‌طورکلی براساس نتایج نسبت‌های اتمی و نمودار تغییرات H/C نسبت به O/C، زغال‌های زیستی اصلاح شده با روی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه به‌دلیل پایداری بالای کربن آن‌ها برای ترسیب بلندمدت کربن مناسب هستند. نان و همکاران (۲۰۲۱) در مطالعه‌ای که بر روی کاربرد زغال زیستی اصلاح شده با کلسیم در ماه‌های ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس انجام دادند دریافتند که با ادغام دو قابلیت حفظ کربن در طی گرماکافت و پایداری کربن در زغال زیستی، حداکثر

در بین زغال‌های زیستی اولیه، زغال‌های باگاس نیشکر به‌ویژه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، به‌دلیل کم‌تر بودن درصد نیتروژن، C/N بالاتری داشتند. زغال‌های زیستی کاه برنج به‌دلیل محتوای کربن کم‌تر و اکسیژن بیشتر، نسبت O/C و (O+N)/C بیشتری نسبت به زغال‌های باگاس نیشکر داشتند. در مورد نسبت H/C نیز به جز زغال‌های اصلاح شده و تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه، در سایر تیمارها همین نتیجه مشاهده گردید (جدول ۶). در تمام زغال‌های زیستی با انجام اصلاح نسبت‌های O/C و (O+N)/C افزایش پیدا کرد. در بین زغال‌های اصلاح شده، بالاترین نسبت O/C در زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سلسیوس اصلاح شده با آهن (۰/۶۰۴) و کم‌ترین نسبت در زغال زیستی باگاس ۵۰۰ درجه سلسیوس اصلاح شده با روی (۰/۰۹۸) مشاهده شد. این تیمار کم‌ترین نسبت H/C (۰/۱۷۱) و بالاترین C/N (۱۴۳/۰۴) را نیز در بین تمام تیمارها داشت. بیش‌ترین نسبت H/C نیز در زغال زیستی کاه برنج ۳۰۰ درجه سلسیوس اصلاح شده با آهن (۰/۶۳۲) مشاهده شد. H/C بالاتر برخی زغال‌های اصلاح شده

آروماتیک بیشتر، احتمالاً می‌توانند در ترسیب و پایداری کربن در خاک و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای مؤثرتر باشند. زغال‌های زیستی تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه با توجه به میزان CEC، اکسیژن و O/C و H/C بالاتر و C/N کم‌تر، قابلیت کاربرد برای حذف آلاینده‌ها و افزایش حاصلخیزی خاک و بهبود رشد گیاه را دارند. در بین مواد اصلاح‌کننده، اصلاح با روی منجر به تولید زغال‌های زیستی با ویژگی‌های آروماتیک بیشتر شده که احتمالاً تأثیر بیشتری در پایداری کربن در خاک خواهند داشت. هم‌چنین زغال‌های اصلاح شده با فسفر و آهن به دلیل pH، CEC و محتوای اکسیژن بالا احتمالاً برای حذف آلاینده‌ها از منابع آب و خاک و بهبود رشد گیاه مؤثرتر خواهند بود. آنالیز ویژگی‌های زغال‌های زیستی تأیید کرد که هر دو زیست‌توده کاه برنج و باگاس نیشکر معیارهای تولید زغال زیستی را دارند.

ترسیب کربن (۳/۵۶ درصد نگهداشت کربن) در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس (با کم‌ترین H/C و O/C) و با مشارکت کلسیم به دست آمد (۹). لیو و همکاران (۲۰۲۰) تولید CO<sub>2</sub> کم‌تر را در اثر کاربرد زغال زیستی تولید شده در دمای بالاتر و اصلاح شده با آهن (در مقایسه با زغال زیستی اصلاح‌شده با کلسیم و شاهد) در خاک مشاهده نمودند (۸).

### نتیجه‌گیری کلی

این پژوهش تأثیر ترکیب دمای گرمکافت، نوع زیست‌توده و اصلاح شیمیایی با نمک‌ها را بر عملکرد، آنالیز تقریبی، ویژگی‌های مورفولوژیکی، فیزیکوشیمیایی و ترکیب عنصری زغال‌های زیستی نشان داد. زغال‌های زیستی حاصل از هر دو نوع زیست‌توده (به‌ویژه زغال زیستی باگاس نیشکر) در دمای گرمکافت ۵۰۰ درجه سلسیوس با سطح ویژه بیشتر، درصد بالای کربن کل و کربن تثبیت‌شده، مقدار کم نسبت H/C و O/C و دارا بودن ترکیبات

### منابع

1. Najafi, G., Ghobadian, B., Tavakoli, T., & Yusaf, T. (2009). Potential of bioethanol production from agricultural wastes in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (6-7), 1418-1427. doi:10.1016/j.rser.2008.08.010.
2. Rendleman, J. A. (1967). Complexes of alkali metals and alkaline-earth metals with carbohydrates. *advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, 21, 209-271. doi: 10.1016/S0096-5332(08)60318-5.
3. Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Malo, D. D., & Julson, J. L. (2014). Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60 (3), 393-404. doi: 10.1080/03650340.2013.789870.
4. Chen, D., Wang, X. B., Wang, X. L., Feng, K., Su, J. C., & Dong, J. N. (2020). The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 714 (136550), 1-8. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136550.
5. Yadav, A., Ansari, K. B., Simha, P., Gaikar, V. G., & Pandit, A. B. (2016). Vacuum pyrolysed biochar for soil amendment. *Resource Efficient Technologies*, 2, 177-185. doi: 10.1016/j.reffit.2016.11.004.
6. Tan, Z., Lin, C. S. K., Ji, X., & Rainey, T. J. (2017). Returning biochar to fields: A review. *Applied Soil Ecology*, 116, 1-11. doi:10.1016/j.apsoil.2017.03.017.
7. Jiang, Z., Lian, F., Wang, Z., & Xing, B. (2020). The role of biochars in sustainable crop production and soil resiliency. *Journal of Experimental*

- Botany*, 71, 520-542. doi:10.1093/jxb/erz301.
8. Liu, S., Konga, F., Lia, Y., Jianga, Z., Xia, M., & Wub, J. (2020). Mineral-ions modified biochars enhance the stability of soil aggregate and soil carbon sequestration in a coastal wetland soil. *Catena*, 193 (104618), 1-12. doi:10.1016/j.catena.2020.104618.
  9. Nan, H., Yin, J., Yang, F., Luo, Y., Zhao, L., & Cao, X. (2021). Pyrolysis temperature-dependent carbon retention and stability of biochar with participation of calcium: Implications to carbon sequestration. *Environmental Pollution*, 287 (117566), 10.1016/j.envpol.2021.117566.
  10. Zhao, L., Cao, X. D., Zheng, W., Scott, J. W., Sharma, B. K., & Chen, X. (2016). Coprolysis of biomass with phosphate fertilizers to improve biochar carbon retention, slow nutrient release, and stabilize heavy metals in soil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 1630-636. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01570.
  11. Foong, S. Y., Chan, Y. H., Fui Chin, B. L., Mun Lock, S. S., Yee, C. Y., Yiin, C. L., Peng, W., & Lam, S. S. (2022). Production of biochar from rice straw and its application for wastewater remediation. *Bioresource Technology*, 360 (127588), 1-16. doi:10.1016/j.biortech.2022.127588.
  12. El-Naggar, A., Lee, S. S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A. K., immerman, A. R., Ahmad, M., Shaheen, S. M., & Ok, Y. S. (2019). Biochar application to low fertility soils: a review of current status, and future prospects. *Geoderma*, 337, 536-554. doi:10.1016/j.geoderma.2018.09.034.
  13. Qin, C., Wang, H., Yuan, X., Xiong, T., Zhang, J., & Zhang, J. (2020). Understanding structure-performance correlation of biochar materials in environmental remediation and electrochemical devices. *Chemical Engineering Journal*, 382 (122977), 1-3. doi:10.1016/j.cej.2019.122977.
  14. Xiao, R., Wang, J. J., Gaston, L. A., Zhou, B., Park, J. H., Li, R., Dodla, S. K., & Zhang, Z. (2018). Biochar produced from mineral salt-impregnated chicken manure: Fertility properties and potential for carbon sequestration. *Waste Management*, 78, 802-810. doi:10.1016/j.wasman.2018.06.047.
  15. Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., & Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 164, 47-54. doi:10.1016/j.biortech.2014.04.048.
  16. Liu, Z., Jia, M., Li, Q., Lu, S., Zhou, D., Feng, L., Hou, Z., & Yu, J. (2023). Comparative analysis of the properties of biochars produced from different pecan feedstocks and pyrolysis temperatures. *Industrial Crops & Products*, 197 (116638), doi: 10.1016/j.indcrop.2023.116638.
  17. Rangabhashiyam, S., & Balasubramanian, P. (2019). The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application-A review. *Industrial Crops & Products*, 128, 405-423. doi:10.1016/j.indcrop.2018.11.041.
  18. Shaaban, A., Se, S. M., Dimin, M. F., Juoi, J. M., Mohd Husin, M. H., & Mitan, M. M. (2014). Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 31-39. doi:10.1016/j.jaap.2014.01.021.
  19. Almutairi, A. A., Ahmad, M., Rafique, M. I., & Al-Wabel, M. I. (2023). Variations in composition and stability of biochars derived from different feedstock types at varying pyrolysis temperature. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 22, 25-34. doi:10.1016/j.jssas.2022.05.005.
  20. Balmuk, G., Videgain, M., Manya, J. J., Duman, G., & Yanik, J. (2023). Effects of pyrolysis temperature and pressure on agronomic properties of

- biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169 (105858), 1-8. doi: **10.1016/j.jaap.2023.105858**.
21. Luo, Y., Zhao, L., Li, Z., Xu, X., Xu, H., Qiu, H., & Cao, X. (2022). Development of phosphorus composite biochar for simultaneous enhanced carbon sink and heavy metal immobilization in soil. *Science of the Total Environment*, 831 (154845), 1-38. doi: **10.1016/j.scitotenv.2022.154845**.
  22. Lia, X., Wanga, C., Tian, J., Liua, J., & Chena, G. (2020). Comparison of adsorption properties for cadmium removal from aqueous solution by *Enteromorpha prolifera* biochar modified with different chemical Reagents. *Environmental research*, 186 (109502), 1-8. doi: **10.1016/j.envres.2020.109502**.
  23. Singh Yadav, P. S., Bhandari, S., Bhatta, D., Poudel, A., Bhattarai, S., Yadav, P., Ghimire, N., Paudel, P., Paudel, P., Shrestha, J., & Oli, B. (2023). Biochar application: A sustainable approach to improve soil health. *Journal of Agriculture and Food Research*, 11 (100498), 1-13. doi: **10.1016/j.jafr.2023.100498**.
  24. Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M., & Taghavi, M. (2020). Investigating the effect of various surface and chemical modification approaches on corn residue and common reed derived-biochar traits. *Applied Soil Research*, 9 (2), 73-86. [In Persian]
  25. Liu, Z., Tang, J., Ren, X., & Schaeffer, S. M. (2021). Effects of phosphorus modified nZVI-biochar composite on emission of greenhouse gases and changes of microbial community in soil. *Environmental Pollution*, 274 (116483), 1-11. doi: **10.1016/j.envpol.2021.116483**.
  26. Ning, K., Gong, K., Chen, H., Cui, Q., Xin, C., Tong, X., Qiu, J., & Zheng, S. (2022). Lead stabilization in soil using P-modified biochars derived from kitchen waste. *Environmental Technology & Innovation*, 28 (102953), 1-10. doi: **10.1016/j.eti.2022.102953**.
  27. Lee, H. S., & Shin, H. S. (2021). Competitive adsorption of heavy metals onto modified biochars: Comparison of biochar properties and modification methods. *Journal of Environmental Management*, 299 (113651), 1-10. doi: **10.1016/j.jenvman.2021.113651**.
  28. Yang, Y., Sun, K., Han, L., Jin, J., Sun, H., Yang, Y., & Xing, B. (2018). Effect of minerals on the stability of biochar. *Chemosphere*, 204, 310-317. doi: **10.1016/j.chemosphere.2018.04.057**.
  29. Yang, S., Wen, Q., & Chen, Z. (2021). Effect of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -modified biochar on immobilization of Cr, Cu, Pb, Zn and as during anaerobic digestion of swine manure. *Bioresource Technology*, 339 (125570), 1-9. doi: **10.1016/j.biortech.2021.125570**.
  30. Li, W., Cheng, C., He, L., Liu, M., Cao, G., Yang, S., & Ren, N. (2021). Effects of feedstock and pyrolysis temperature of biochar on promoting hydrogen production of ethanol-type fermentation. *Science of the Total Environment*, 790 (148206), 1-10. doi: **10.1016/j.scitotenv.2021.148206**.
  31. Singh, B., Camps-Arbestain, M., & Lehmann, J. (Eds.). (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. Csiro Publishing.
  32. Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., Melo, I. C. N., Melo, L. C., Magriotis, Z. M., & Sanchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLoS ONE*, 12 (5), 0176884, 1-19. doi: **10.1371/journal.pone.0176884**.
  33. Liu, Q., Jiang, S., Su, X., Zhang, X., Cao, W., & Xu, Y. (2021). Role of the biochar modified with  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{FeCl}_3$  on the electrochemical degradation of nitrobenzene. *Chemosphere*, 275 (129966), 1-9. doi: **10.1016/j.chemosphere.2021.129966**.
  34. Yang, X., Ng, W., Wong, B. S. E., Baeg, G. H., Wang, C. H., & Ok, Y. S. (2019). Characterization and ecotoxicological investigation of biochar produced via slow pyrolysis: effect of feedstock



- composition and pyrolysis conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 178-185. doi: **10.1016/j.jhazmat.2018.10.047**.
35. Zhang, H., Shao, J., Zhang, S., Zhang, X., & Chen, H. (2020). Effect of Phosphorus-Modified Biochars on Immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in Paddy Soil, *Journal of Hazardous Materials*, 390 (121349), 1-24. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121349.
36. Rafique, M. I., Usman, A. R. A., Ahmad, M., Sallam, A., & Al-Wabel, M. I. (2020). In situ immobilization of Cr and its availability to maize plants in tannery waste-contaminated soil: effects of biochar feedstock and pyrolysis temperature. *Journal of Soils Sediments*, 20 (1), 330-339. doi: **10.1007/s11368-019-02399-z**.
37. Sun, J., Benavente, V., Jansson, S., & Masek, O. (2023). Comparative characterisation and phytotoxicity assessment of biochar and hydrochar derived from municipal wastewater microalgae biomass. *Bioresource Technology*, 386 (129567), 1-11. doi: **10.1016/j.biortech.2023.129567**.
38. Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., & Chen, Y. (2012). Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, 47, 268-276. doi: **10.1016/j.biombioe.2012.09.034**.
39. Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M., & Enayatizamir, N. (2018). Investigation of physicochemical characteristics of biochars derived from corn residue and sugarcane bagasse in different pyrolysis temperatures. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(3), 725-739. doi: **10.22059/ijswr.2018.259525.667933**. [In Persian]
40. Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). Biochar for environmental management: science, Technology and implementation, UK, 438 p.
41. Ippolito, J. A., Cui, L., Kammann, C., Wrage-Monnig, N., Estavillo, J. M., Fuertes-Mendizabal, T., Cayuela, M. L., Sigua, G., Novak, J., Spokas, K., and Borchard, N. (2020). Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar*, 2 (4), 421-438. doi: **10.1007/s42773-020-00067-x**.
42. Zhao, L., Cao, X., Zheng, W., & Kan, Y. (2014). Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: reducing carbon loss and improving biochar stability. *Plos one*, 9 (12), e115373, doi: **10.1371/journal.pone.0115373**.
43. Wen, E., Yang, X., Chen, H., M. Shaheen, S., Sarkar, B., Xu, S., Song, H., Liang, Y., Rinklebe, J., Hou, D., Li, Y., Wu, F., Pohorely, M., W. C. Wong, J., & Wang, H. (2021). Iron-modified biochar and water management regime-induced changes in plant growth, enzyme activities, and phytoavailability of arsenic, cadmium and lead in a paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*, 407 (124344), 1-30. doi: **10.1016/j.jhazmat.2020.124344**.
44. 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. doi: **10.1016/j.scitotenv.2018.12.361**.
45. Xu, Y., Bai, T., Li, Q., Yang, H., Yan, Y., Sarkar, B., Lam, S. S., & Bolan, L. (2021). Influence of pyrolysis temperature on the characteristics and lead(II) adsorption capacity of phosphorus-engineered poplar sawdust biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 154 (105010), 1-11. doi: **10.1016/j.jaap.2020.105010**.
46. Ahmad, M., Usman, A. R. A., Al-Faraj, A.S., Ahmad, M., Sallam, A., & Al-Wabel, M.I. (2017). Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere*, 194, 327-339. doi: **10.1016/j.chemosphere.2017.1.156**.
47. Yusuff, A. S., Lala, M. A., Thompson, Yusuff, K., & Babatunde, E. O. (2022).

- ZnCl<sub>2</sub>-modified eucalyptus bark biochar as adsorbent: preparation, characterization and its application in adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *South African Journal of Chemical Engineering*, 42, 138-145. doi: [10.1016/j.sajce.2022.08.002](https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.08.002).
48. Devi, P., & Saroha, A. K. (2015). Simultaneous adsorption and dechlorination of pentachlorophenol from effluent by Ni-ZVI magnetic biochar composites synthesized from paper mill sludge. *Chemical Engineering Journal*, 271, 195-203. doi: [10.1016/j.cej.2015.02.087](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.087).
49. Xu, X., Zhao, Y., Sima, J., Zhao, L., Masek, O., & Cao, X. (2017). Indispensable role of biochar- inherent mineral constituents in its environmental applications: A review. *Bioresource Technology*, 241, 887-899. doi: [10.1016/j.biortech.2017.06.023](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.023).
50. Rawal, A., Joseph, S. D., Hook, J. M., Chia, C. H., Munroe, P. R., Donne, S., Lin, Y., Phelan, D., Mitchell, D. R. G., Pace, B., Horvat, J., and Webber, J. B. W. (2016). Mineral-Biochar Composites: Molecular Structure and Porosity. *Environmental Science & Technology*, 50, 7706-7714. doi: [10.1021/acs.est.6b00685](https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00685).
51. Jeong, C. Y., Syam, K., Dodla, L., & Wang, J. J. (2015). Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. *Chemosphere*, 142, 4-13. doi: [10.1016/j.chemosphere.2015.05.084](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.084).
52. Kavitha, B., Reddy, P. V. L., Kim, B., Lee, S. S., Pandey, S. K., & Kim, K. H. (2018). Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 227, 146-154. doi: [10.1016/j.jenvman.2018.08.082](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.082).
53. Dey, S., Purakayastha, T. J., Sarkar, B., Rinklebe, J., Kumar, S., Chakraborty, R., Datta, A., Lal, K., & Shivay, Y. S. (2023). Enhancing cation and anion exchange capacity of rice straw biochar by chemical modification for increased plant nutrient retention. *Science of the Total Environment*, 886 (163681), 1-54. doi: [10.1016/j.scitotenv.2023.163681](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163681).
54. Reguyal, F., Sarmah, A. K., & Gao, W. (2017). Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl<sub>2</sub> for the removal of sulfamethoxazole from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 868-878. doi: [10.1016/j.jhazmat.2016.10.006](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.006).
55. Dai, Y., Zheng, H., Jiang, Z., & Xing, B. (2020). Combined effects of biochar properties and soil conditions on plant growth: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 713 (136635), 1-11. doi: [10.1016/j.scitotenv.2020.136635](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136635).
56. Li, Y., Yin, H., Guo, Z., Zhu, M., Yan, C., Li, X., & Dang, Z. (2023). Effects of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified chicken manure biochar on the availability of multiple heavy metals and soil biochemical properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11: (109922), 1-9. doi: [10.1016/j.jece.2023.109922](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109922).
57. Bashir, S., Abdul Qayyum, M., Husain, A., Bakhsh, A., Ahmed, N., Hussain, M. B., Elshikh, M. S., Alwahibi, M. S., Almunqedhi, B. M. A., Hussain, R., Wang, Y. F., Zhou, Y. & Diao, Z. (2021). Efficiency of different types of biochars to mitigate Cd stress and growth of sunflower (*Helianthus*; L.) in wastewater irrigated agricultural soil. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28, 2453-2459. doi: [10.1016/j.sjbs.2021.01.045](https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.01.045).
58. Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., & Song, Z. (2014). Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 226-231. doi: [10.1016/j.ecoenv.2014.04.042](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.042).
59. Wang, L., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Alessi, D. S., Rinklebe, J., Wang, H., Masek, O., Hou, R., Wang, X., & Xing, B. (2007). Importance of structural make up of biopolymers for organic contaminant sorption. *Environmental Science & Technology*, 41, 3559-3565. doi: [10.1021/es062589t](https://doi.org/10.1021/es062589t).

60. Cheng, J., Hu, S. C., Sun, G. T., Geng, Z. C., & Zhu, M. Q. (2021). The effect of pyrolysis temperature on the characteristics of biochar, pyrolytic acids, and gas prepared from cotton stalk through a polygeneration process. *Industrial Crops & Products*, 170 (113690), 1-12. doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113690.
61. Heaney, N., Mamman, M., Tahir, H., Al-Gharib, A., & Lin, C. X. (2018). Effects of softwood biochar on the status of nitrogen species and elements of potential toxicity in soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 166, 383-389. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.112.
62. Zhao, L., Cao, X., Masek, O., & Zimmerman, A. (2013). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256-257, 1-9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.015.
63. Tang, L., Feng, H., Tang, J., Zeng, G., Deng, Y., Wang, J., Liu, Y., & Zhou, Y., (2017). Treatment of arsenic in acid wastewater and river sediment by Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobunches: the effect of environmental conditions and reaction mechanism. *Water Research*, 117, 175-186. doi: 10.1016/j.watres.2017.03.059.
64. Zhang, H., Ke, S., Xia, M., Bi, X., Shao, J., Zhang, S., & Chen, H. (2021). Effects of phosphorous precursors and speciation on reducing bioavailability of heavy metal in paddy soil by engineered biochars. *Environmental Pollution*, 285 (117459), 1-11. doi: 10.1016/j.envpol.2021.117459.
65. Dissanayake, P. D., You, S., Igalavithana, A. D., Xia, Y., Bhatnagar, A., Gupta, S., Kua, H. W., Ki, S., Kwon, J. H., Tsang, D. C. W., & Ok, Y. S. (2020). Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119 (109582), 1-14. doi: org/10.1016/j.rser.2019.109582.
66. International Biochar Initiative (IBI). (2015). Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. www.biochar-international.org/ characterization standard.
67. Spokas, K. A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, 1 (2), 289-303. doi: 10.4155/CMT.10.32.
68. Bahcivanji, L., Gasco, G., Paz-Ferreiro, J., & Mendez, A. (2020). The effect of post-pyrolysis treatment on waste biomass derived hydrochar. *Waste Management*, 106, 55-61. doi: 10.1016/j.wasman.2020.03.007.
69. Dieguez-Alonso, A., Anca-Couce, A., Fristak, V., Moreno-Jimenez, E., Bacher, M., Bucheli, T. D., Cimo, G., Conte, P., Hagemann, N., Haller, A., Hilber, I., Husson, O., Kammann, C. I., Kienzl, N., Leifeld, J., Rosenau, T., Soja, G., & Schmidt, H. P. (2019). Designing biochar properties through the blending of biomass feedstock with metals: Impact on oxyanions adsorption behavior. *Chemosphere*, 214, 743-753. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.091.
70. Huang, F., Zhang, S. M., Wu, R. R., Zhang, L., Wang, P., & Xiao, R. B. (2021). Magnetic biochars have lower adsorption but higher separation effectiveness for Cd from aqueous solution compared to nonmagnetic biochars. *Environmental Pollution*, 275 (116485), 1-11. doi: 10.1016/j.envpol.2021.116485.

