

The Effect of Modified Peanut Shell Biochar by Potassium Permanganate on Cd (II) Removal from Aqueous Media

HADISEH SHABANI¹, MOHAMMAD AMIR DELAVAR^{1*}, SAEID TAGHAVI FARDOOD²

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

(Received: Aug. 14, 2019- Revised: Oct. 9, 2019- Accepted: Oct. 23, 2019)

ABSTRACT

Cadmium (Cd) is one of the most toxic and non-biodegradable heavy metals which can be emitted into the aquatic ecosystem, accumulated in the food chain and posing a serious threat to the aquatic organism and human health. In this study, the effect of peanut shell (PN), pristine biochar (PBc), and modified biochar by potassium permanganate (PPBc) on cadmium removal from aqueous media was examined. Some characteristics of adsorbents such as pH, cation exchange capacity (CEC), surface functional groups, and values of C, N, H and surface area were investigated. Adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, and Temkin) and Kinetic models (pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich) were used to explain the adsorption process. Results showed pH, cation exchange capacity and the oxygen containing functional groups such as COOH and Mn-O increased after the chemical treatment of biochar. Maximum sorption capacity obtained at the equilibrium time 120 min, adsorbent dosage of 0.25 g, and pH=6. Langmuir isotherm and the pseudo-second-order kinetic model have the best fitness on cadmium biosorption data. The RL values for adsorbents were calculated to be 0.02 to 0.37 with initial concentration ranging from 10 to 60 mg/L, which indicated the Langmuir isotherm of Cd (II) was a favorable isotherm in the adsorption process. Results showed that the Langmuir maximum Cd adsorption capacities of the modified biochar (28.24 mg/g) is higher than the one in pristine biochar (13.40 mg/g). PN did not show a significant effect on the Cd sorption. This work shows that the modified biochar by potassium permanganate may be an effective, low-cost, and environmentally-friendly adsorbent to remediate Cd contamination in the environment.

Keywords: Engineered biochar, Peanut shell, Potassium permanganate, Adsorption, Langmuir.

اثر بیوجار پوست بادام زمینی اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم بر حذف کادمیوم از محیط آبی

حدیثه شعبانی^۱، محمد امیر دلاور^{۲*}، سعید تقوی فردود^۲

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۵/۲۳ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۷/۱۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۸/۱)

چکیده

کادمیوم فلزی تخریب‌ناپذیر و یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین است که می‌تواند وارد اکوسیستم‌های آبی شده، در زنجیره غذایی تجمع یابد و تهدیدی جدی برای موجودات آبی و سلامت انسان باشد. در این پژوهش تأثیر پوست بادام زمینی (PN)، بیوجار اولیه (PBC) و بیوجار مهندسی شده با پرمنگنات پتاسیم (PPBC) در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. برخی ویژگی‌های جاذب‌ها نظیر pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، گروه‌های عاملی سطح، مقادیر کربن، نیتروژن، هیدروژن و سطح ویژه اندازه‌گیری شد. هم‌دماها (لانگمویر، فروندلیچ و تمکین) و مدل‌های سینتیکی جذب (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و ایلوویچ) برای توصیف فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد پس از اصلاح شیمیایی بیوجار pH، ظرفیت تبادل کاتیونی و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار همانند COOH و Mn-O افزایش یافت. حداکثر ظرفیت جذب در زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم و pH شش به دست آمد. هم‌دمای لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذبی داشتند. مقدار R_L برای جاذب‌ها در غلظت‌های ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم بین ۰/۰۲ تا ۰/۳۷ متغیر بود که نشان‌دهنده مطلوب بودن هم‌دمای لانگمویر در فرایند جذب بود. نتایج جذب نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم به‌دست‌آمده از مدل لانگمویر برای بیوجار مهندسی شده (۲۸/۲۴ میلی‌گرم بر گرم) بالاتر از بیوجار اولیه (۱۳/۴۰ میلی‌گرم بر گرم) است. پوست بادام زمینی تأثیر فراوانی بر جذب کادمیوم نشان نداد. این پژوهش نشان می‌دهد که بیوجار مهندسی شده با پرمنگنات پتاسیم می‌تواند به‌عنوان جاذبی مؤثر، مقرون به‌صرفه و سازگار با محیط زیست در حذف آلودگی کادمیوم مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم‌های جذب، بیوجار مهندسی شده، جذب سطحی، لانگمویر، مدل‌های جذب سینتیک.

مقدمه

کادمیوم فلزی غیر ضروری و به‌شدت سمی برای زندگی گیاهان، حیوانات و انسان‌ها است. کادمیوم از طریق فرایندهای طبیعی و فعالیت‌های صنعتی وارد محیط شده و از طریق آب و زنجیره غذایی وارد بدن موجودات زنده می‌شود و می‌تواند آسیب‌های غیرقابل جبرانی را منجر شود (Liu et al., 2013; Ruthiraan et al., 2015). روش‌های متعددی برای حذف کادمیوم از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفته است که در میان این روش‌ها فرایند جذب به علت سادگی، ارزان و مؤثر بودن به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است (Liu et al., 2013; Ruthiraan et al., 2015; Trakal et al., 2016; Wang et al., 2018; Wongrod et al., 2018). به‌منظور کاهش خطرات ناشی از آلاینده‌ها، در انتخاب جاذب‌های مناسب برای فرایند جذب بر دوست‌دار محیط‌زیست و مقرون به‌صرفه بودن تمرکز بیش‌تری شده است که می‌توان به کاربرد جاذب‌هایی نظیر بیوسالیدها، کود، کمپوست، لجن

فاضلاب و بیوجارها اشاره کرد (Beesley et al., 2011).

بیوجار حاصل از فرآیند آتش‌کافت (پیرولیز^۲) زیست‌توده در میان این پاک‌سازها، به دلیل ویژگی‌های ذاتی نظیر ساختمان متخلخل، مساحت سطحی بالا، حجم منفذی بزرگ، گروه‌های عاملی فراوان و بی‌خطر بودن برای محیط‌زیست، پتانسیل بالایی در جذب فلزات سنگین نشان داده است (Cha et al., 2016; Reddy & Lee, 2014). مواد چوبی، بقایای مختلف کشاورزی، بقایای مختلف جنگلی، ضایعات کارخانه‌های چوب‌بری و کاغذسازی، ضایعات تولید غذا، ضایعات تولید شکر و صنایع وابسته، تفاله‌های حاصل از فرآیندهای آب‌میوه‌گیری و کودهای حیوانی از جمله منابع در دسترس هستند که می‌توان از آن‌ها برای تولید بیوجار استفاده کرد (Abrishamkesh et al., 2015; Novak et al., 2009). بیوجار حاصله بسته به نوع گونه گیاهی، بخش گیاهی، نوع خاک، شرایط آب و هوایی و زمان برداشت گیاه

* نویسنده مسئول: amir-delavar@znu.ac.ir

گیلان، این استان ۱۱۵۰۰ تن در سال بادام زمینی تولید می‌کند که بیش‌ترین سهم تولید بادام زمینی کشور را دارا است. پوست این ماده خوراکی پس از جداسازی در مقادیر بسیار زیاد سوزانده می‌شود که آلودگی محیط را سبب می‌شود. پژوهش‌های بسیاری پتانسیل بالای بیوجار تولید شده از پوست بادام‌زمینی را در پاک‌سازی فلزات سنگین از آب گزارش کرده‌اند. (Yang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2018)

این پژوهش کارایی پوست بادام‌زمینی و بیوجار تهیه‌شده از آن و همچنین بیوجار مهندسی‌شده با پرمنگنات پتاسیم را در حذف فلز سنگین کادمیوم از محیط آبی مورد بررسی قرار داده و در این راستا اثر زمان تماس، مقدار جاذب، pH محلول، هم‌دماها و مدل‌های سینتیک جذب را مورد ارزیابی قرار داده است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی موردنیاز شامل نمک سولفات کادمیوم، پرمنگنات پتاسیم، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید با خلوص بالا و درجه شیمیایی A از شرکت Chem Lab بلژیک تهیه و استفاده شد. برای ساخت محلول‌های موردنیاز از آب دو بار تقطیر با هدایت الکتریکی ۰/۲ میکرو زیمنس بر سانتی‌متر استفاده شد. پوست بادام‌زمینی از شهرستان آستانه اشرفیه استان گیلان در سال ۹۶ تهیه و پس از شست‌وشو با آب شهری و خشک‌کردن در آن با دمای ۵۵ درجه سلسیوس به قطعات ۰/۵ تا یک میلی‌متر آسیاب شد. آزمایش‌ها در سال ۹۶-۹۷ در آزمایشگاه تحقیقاتی گروه علوم خاک دانشگاه زنجان انجام شد.

فرایند تهیه بیوجار و بیوجار مهندسی‌شده

پوست بادام‌زمینی آسیاب شده به‌صورت فشرده در ظرفی در بسته قرار داده‌شده و برای انجام فرایند آتش‌کافت آهسته به کوره الکتریکی نیتروژن‌دار منتقل گردید. نمونه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس با افزایش هر دقیقه ۱۰ درجه سلسیوس به مدت چهار ساعت در کوره قرار داده شد. به‌منظور ایجاد شرایط فاقد اکسیژن، گاز نیتروژن با جریان ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه به درون کوره تزریق گردید. پس از طی فرایند آتش‌کافت بیوجار حاصل در دمای اتاق سرد شده و به‌منظور انجام آزمایش‌های بعدی در ظرفی درپوش‌دار نگهداری شد.

برای تهیه بیوجار مهندسی‌شده پنج گرم بیوجار در ۴۰ میلی‌لیتر از محلول پرمنگنات پتاسیم (۰/۰۷۹ مولار) غوطه‌ور شد و سپس در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت نیم ساعت آتش‌کافت گردید. ماده حاصل‌شده با آب دیونیزه شسته شد تا هرگونه ناخالصی حذف گردد و درنهایت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک گردید (Yu *et al.*, 2017).

متفاوت است (Maia *et al.*, 2011).

اگرچه استفاده از بیوجارهای معمولی و مرسوم برای پاک‌سازی فلزات سنگین به‌عنوان جاذبی مناسب توسط پژوهشگران بسیاری که در این زمینه فعالیت دارند پیشنهاد شده است ولی کاربردهای عملی این بیوجارها در فرایند تثبیت و حذف آلاینده‌ها نیاز به فرآوری بیش‌تری برای افزایش جذب دارند؛ بنابراین در سال‌های اخیر پژوهشگران بر روش‌های اصلاح و مهندسی بیوجار متمرکز شده‌اند، به‌طوری‌که بتوانند با تغییر در ساختار و خصوصیات سطح بیوجار با استفاده از ترکیبات مختلف کارایی جذب و مزایای زیست‌محیطی بیوجار را افزایش دهند (Rajapaksha *et al.*, 2016). از این‌رو برای بهبود بیش‌تر خصوصیات سطحی بیوجارها و افزایش کارایی جذب در آن‌ها لازم است این جاذب‌های زیستی ارزشمند پس از فرآیند آتش‌کافت یا در طی مراحل تولید اصلاح شوند (Trakal *et al.*, 2016). Wongrod *et al.* (2018) تأثیر بیوجار تولید شده از لجن فاضلاب قبل و پس از اصلاح شیمیایی با هیدروکسید پتاسیم در جذب کادمیوم را مورد بررسی قرار داده و نشان دادند فرایند اصلاح تأثیر چشمگیری بر جذب کادمیوم دارد به‌طوری‌که توانایی جذب برای بیوجار اولیه و بیوجار اصلاح‌شده به ترتیب ۱۶/۱ و ۳۱۵/۸ میکرومول بر گرم بود. (Tan *et al.*, 2017) نیز از روش اصلاح مغناطیسی برای افزایش کارایی جذب کادمیوم توسط بیوجار کاه و کلش برنج استفاده کردند و نشان دادند بیوجار اصلاح‌شده می‌تواند قابلیت جذب کادمیوم را تا بیش از ۹۱ درصد نسبت به بیوجار اولیه افزایش دهد. (Hamzenejad *et al.*, 2017) سینتیک و ترمودینامیک جذب کادمیوم را توسط بیوجار بقایای هرس گندم و سیب مورد ارزیابی قرار داده و گزارش کردند هر دو جاذب کارایی نسبتاً بالایی در حذف کادمیوم دارند. این پژوهشگران نشان دادند با افزایش دمای واکنش، مقدار جذب کادمیوم در هر دو جاذب افزایش می‌یابد. بررسی فاکتور جداسازی لانگمویر نیز بیانگر جذب مطلوب کادمیوم بر روی جاذب‌ها بود. بقایا و ضایعات کشاورزی به مقدار زیاد در سراسر جهان در دسترس هستند که معمولاً از آن‌ها به‌عنوان منابع انرژی کم‌بازده استفاده می‌شود و یا به‌طور مستقیم در مزرعه سوزانده می‌شوند و مشکلات زیست‌محیطی و آلودگی هوا را به همراه دارند. به‌منظور پیش‌گیری از این مشکلات می‌توان از بقایای کشاورزی به‌عنوان پیش‌ماده‌ای مناسب برای تولید بیوجار استفاده کرد (Zhang *et al.*, 2015). از مزایای بقایای کشاورزی می‌توان به مقدار فراوان در دسترس بودن آن‌ها، رایگان یا کم‌هزینه بودن و عدم سمی بودن آن‌ها برای محیط زیست اشاره کرد (Ding *et al.*, 2016) بر اساس گزارش سازمان جهاد کشاورزی استان

بررسی ویژگی‌های جاذب‌ها

غلظت اولیه ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم تهیه شده و مقدار جذب در حالت بهینه به دست آمد. آزمایش‌ها در سه تکرار انجام و میانگین آن‌ها گزارش گردید. در تمام آزمایش‌ها مقدار جذب فلز کادمیوم با اندازه‌گیری اختلاف بین غلظت محلول اولیه و غلظت نهایی تعیین و ظرفیت جذب جاذب‌ها با استفاده از رابطه (۱) اندازه‌گیری شد.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (\text{رابطه ۱})$$

در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی کادمیوم محلول (mgL^{-1})، V حجم محلول (L)، و m مقدار جاذب استفاده شده (g) است. درصد حذف کادمیوم توسط جاذب‌ها نیز با استفاده از رابطه (۲) تعیین گردید.

$$\% \text{ Removal} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

به منظور توصیف داده‌های جذب معادلات لانگمویر (Langmuir) و فروندلیچ (Freundlich) و تمکین (Temkin) توسط نرم‌افزار اکسل نسخه ۲۰۱۶ بر روی داده‌ها برازش داده شد. رابطه (۳)، (۴) و (۵) به ترتیب معادله‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و پارامترهای آن‌ها را نشان می‌دهد (Freundlich, 1909; Langmuir, 1916; Temkin, 1940).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{رابطه ۵})$$

در این روابط C_e غلظت تعادلی فلز (mgL^{-1})، q_e مقدار ماده جذب شده به ازای یک واحد جرم جاذب در حالت تعادل (mgg^{-1})، q_{\max} بیشینه ظرفیت جذب (mgg^{-1})، b ثابت لانگمویر مربوط به انرژی جذب (Lmg^{-1})، K_f و n ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب شاخص ظرفیت و شدت جذب هستند. b_T ثابت تمکین، A_T ثابت پیوند تعادلی تمکین (Lg^{-1})، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) و T دما بر حسب کلون است.

ویژگی‌های اساسی رابطه لانگمویر توسط ضریب

جدایش^۱ (R_L) توصیف می‌شود که بیانگر مطلوب بودن هم‌دم است. در صورتی که $R_L > 1$ باشد هم‌دم نامطلوب، $R_L = 0$ هم‌دم برگشت‌ناپذیر و $0 < R_L < 1$ بیانگر مطلوب بودن هم‌دم است. ضریب جدایش از رابطه (۶) محاسبه گردید:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{رابطه ۶})$$

در این رابطه b ثابت لانگمویر (Lmg^{-1}) و C_0 غلظت اولیه

مقادیر کربن، نیتروژن و هیدروژن در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه CHN آنالیزر پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها به روش (Gaskin *et al.*, 2008) تعیین گردید. pH توسط pH متر در محلول وزنی با نسبت ۱:۲۰ جاذب‌ها-آب دیونیزه (Yao *et al.*, 2011) اندازه‌گیری شد. طیف‌سنجی به روش تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز با استفاده از دستگاه مدل FTIR Perkin Elmer محدوده عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر و توسط پخش شدن نمونه در قرص کلرید باریم انجام شد. سطح ویژه و اندازه منافذ توسط دستگاه BET- BELSORP MINI II BEL و غلظت منگنز در جاذب‌ها و کادمیوم موجود در محلول توسط دستگاه جذب اتمی مدل واریان قرائت گردید.

مطالعات تعادلی جذب

به منظور بررسی تأثیر زمان واکنش بر جذب کادمیوم در محلول آبی، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم در pH خنثی داخل ارلن درپوش‌دار با حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر ریخته و به آن ۰/۱ گرم از پوست بادام‌زمینی، بیوپچار اولیه و بیوپچار مهندسی شده اضافه و بر روی شیکر با دور ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شد. پس از گذشت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه و سپس سانتریفیوژ کردن محلول به مدت ۲۰ دقیقه با شدت ۴۰۰۰ دور در دقیقه، محلول فیلتر شده و در نهایت غلظت کادمیوم در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد. به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب کادمیوم، ابتدا pH محلول ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم در حالت خنثی تنظیم شده و سپس به ارلن حاوی ۵۰ میلی‌لیتر از محلول کادمیوم مقادیر ۰/۲۵ تا ۲ گرم از جاذب اضافه و در زمان تماس بهینه از مرحله قبل هم زده شد. غلظت کادمیوم موجود در محلول توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد. برای بررسی اثر pH بر جذب کادمیوم توسط جاذب‌های مورد مطالعه pH اولیه محلول حاوی غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم در pH های مختلف (۲ تا ۸) توسط اسیدکلریدریک و سود ۰/۱ مولار تنظیم شد و سپس به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول مقدار بهینه از جاذب که از آزمایش مرحله قبل به دست آمد اضافه و داخل ارلنی درپوش‌دار با حجم ۵۰ میلی‌لیتر ریخته و در مدت زمان بهینه تماس به دست آمده هم زده و غلظت کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید.

به منظور برآورد حداکثر مقدار جذب، گروهی از محلول‌ها با

در این رابطه q_t^{exp} مقدار فلز اندازه‌گیری شده از آزمایش و q_t^{cal} مقدار فلز محاسبه شده از مدل و N تعداد مشاهده‌ها است. مدلی که بیش‌ترین ضریب تبیین و کم‌ترین انحراف استاندارد نرمال را داشته باشد بهترین مدل توصیف‌کننده داده‌های جذبی است.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های اندازه‌گیری شده جاذب‌ها در جدول (۱) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن پس از اصلاح شیمیایی کاهش یافته است ولی مقدار pH و ظرفیت تبادل کاتیونی افزایش یافته است. همچنین فلز منگنز پس از اصلاح با پرمنگنات پتاسیم در بیوچار مهندسی شده مشاهده شده است که بیانگر آن است که فرایند اصلاح به‌درستی انجام پذیرفته است. طبق نتایج سطح ویژه بیوچار پس از اصلاح با پرمنگنات پتاسیم کاهش نشان داد که علت این مسئله به ناخالصی‌های حاصل از تجزیه پرمنگنات پتاسیم در دماهای بالا نسبت داده می‌شود که می‌تواند به شدت منافذ ریز را مسدود کرده و سطح ویژه را کاهش دهد. از سوی دیگر خاصیت اکسیداتیو قوی پرمنگنات پتاسیم ممکن است منجر به تخریب ساختار برخی منافذ بسیار ریز و تغییر شکل آن‌ها به منافذ متوسط یا درشت شود.

کادمیوم است.

برای بررسی رفتار سینتیک جذب نیز از مدل‌های پرکاربرد شبه مرتبه اول (Pseudo-first-order)، شبه مرتبه دوم (Pseudo-second-order) و ایلوویچ (Elovich) استفاده شد. رابطه‌های (۷)، (۸) و (۹) به ترتیب معادله‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، ایلوویچ و پارامترهای آن‌ها را نشان می‌دهد (Ho & McKay, 1999; Juang & Chen, 1997; Lagergren, 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{1ads}}{2.303} t \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} Lnt \quad (\text{رابطه ۹})$$

در این روابط q_t مقدار جذب در زمان t ، q_e مقدار جذب در زمان تعادل، k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت جذب، t زمان، α نرخ جذب اولیه و β ثابت واجذب است.

انحراف استاندارد نرمال (Normal standard deviation) از

رابطه (۱۰) محاسبه شد:

$$\Delta q = \left[\frac{\sum [(q_t^{exp} - q_t^{cal}) / q_t^{exp}]^2}{N-1} \right]^{0.5} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

جدول ۱- ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در جاذب‌ها

جاذب‌ها	منگنز (%)	ظرفیت تبادل کاتیونی (Cmol(+).Kg ⁻¹)	اندازه منافذ (nm)	سطح ویژه (m ² g ⁻¹)	pH (1:20)	کربن (%)	هیدروژن (%)	نیتروژن (%)
PN	-	۹/۳۱	۱۹/۶۲	۰/۴۴	۶/۵۴	۴۱/۵۷	۵/۰۳	۰/۷۳
PBc	-	۴۵/۸۰	۱۶/۳۱	۳/۱۰	۸/۱۵	۷۲/۱۲	۲/۱۲	۰/۸۲
PPBc	۷/۲۸	۷۸/۲۶	۱۷/۰۱	۲/۵۲	۸/۹۱	۶۴/۶	۱/۸۸	۰/۲۶

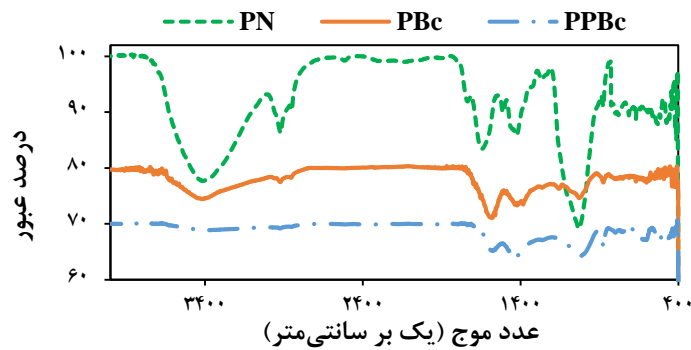
cm^{-1} ۵۹۶ که در بیوچار مهندسی شده اضافه شده است به ترتیب مربوط به گروه COOH و ارتعاش کششی Mn-O است که نشان می‌دهد منگنز به بیوچار اضافه شده است (Ouredníček *et al.*, 2019).

نتایج تأثیر زمان تماس بر روند حذف فلز کادمیوم در شکل (۲) نشان داده است. با افزایش زمان تماس مقدار حذف کادمیوم برای بیوچار اولیه و بیوچار مهندسی شده بیش‌تر شده است ولی پوست بادام‌زمینی تأثیری بر افزایش حذف کادمیوم نشان نداد. در شروع واکنش به دلیل بیش‌تر بودن مکان‌های فعال بر روی جاذب سرعت واکنش بیش‌تر بوده و با گذشت زمان به دلیل پر و اشباع شدن این مکان‌ها، افزایش زمان تأثیر کم‌تری بر فرایند حذف دارد، به‌طوری‌که پس از ۱۲۰ دقیقه بیوچار مهندسی شده

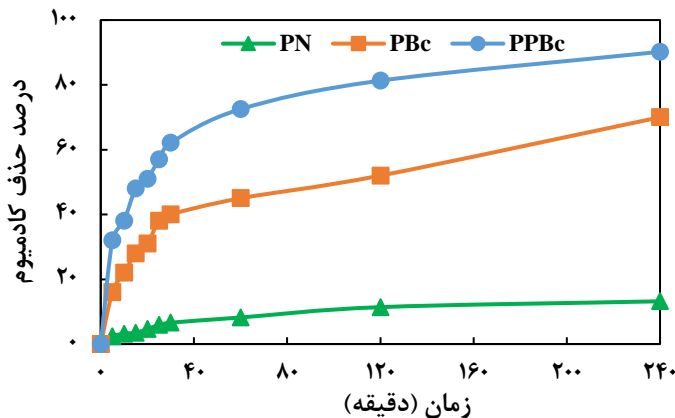
شکل (۱) نیز نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای سه جاذب مورد بررسی را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در cm^{-1} ۳۴۰۰ حاکی از وجود گروه OH است که شدت این پیک در بیوماس بیش‌تر از بیوچارها است به دلیل این‌که بیوچارها طی فرایند آتش‌کافت مولکول‌های آب آزاد خود را از دست داده‌اند. پیک‌های ظاهرشده در ناحیه cm^{-1} ۱۰۰۰ تا ۱۳۰۰ مربوط به ارتعاش کششی C-O در گروه‌های فنل یا استر است که در هر سه جاذب با شدت‌های متفاوت مشاهده می‌شود. پیک ناحیه cm^{-1} ۱۷۹۹ در بیوچار اولیه نشان‌دهنده گروه C=O کششی است. پیک‌های ۱۴۲۸ و ۱۴۳۷ در بیوچارها و پیک cm^{-1} ۱۴۲۵ در پوست بادام‌زمینی مربوط به C=C و حلقه آروماتیک است که شدت آن در بیوچارها بیش‌تر شده است. پیک‌های cm^{-1} ۱۵۷۷ و

فرایند حذف در نظر گرفته شد. (Mohan *et al.*, 2007) با بررسی تأثیر پوست بادام زمینی و بیوچار آن در حذف کادمیوم نشان دادند که با گذشت زمان کادمیوم به آهستگی به سمت منافذ بیوچار حرکت کرده و ظرفیت جذب با زمان افزایش می‌یابد و در نهایت به اشباع می‌رسد.

۸۰ درصد، بیوچار اولیه ۵۰ درصد و پوست بادام زمینی در حدود ۱۱ درصد از کادمیوم را حذف کرده است. از زمان ۱۲۰ تا ۲۴۰ دقیقه برای بیوچار مهندسی شده تنها حدود ۸ درصد افزایش حذف اتفاق افتاده است بنابراین زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس مؤثر برای بررسی و مقایسه جاذب‌های مورد مطالعه در



شکل ۱- نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز در جاذب‌ها



شکل ۲- تأثیر زمان تماس بر درصد حذف کادمیوم در pH اولیه خنثی و مقدار جاذب ۰/۱ گرم

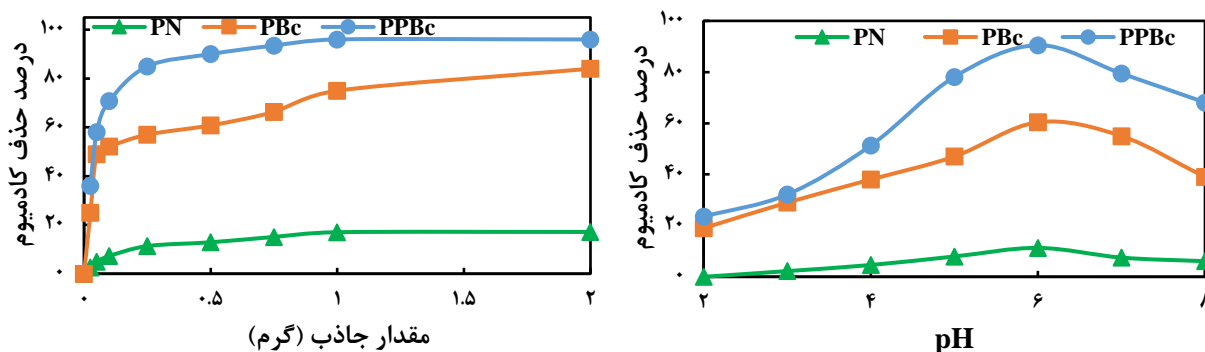
حذف کردند. (Rahmani *et al.*, 2010) گزارش کردند اضافه نمودن مقدار جاذب بیش از حدی که منجر به حذف بخش قابل توجهی از یون‌های فلزی شده باشد، تأثیری بر تغییرات حذف فلز ندارد زیرا بین مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یون‌های فلزی تعادل برقرار شده است.

pH محلول از دیگر پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب است. نتایج نشان داد که افزایش pH از ۲ تا ۶ درصد حذف را افزایش داده است ولی پس از آن مقدار حذف کاهش یافته است. این روند مشابه اکثر مطالعاتی است که در این زمینه انجام شده است. (Cheng *et al.*, 2016; Deng *et al.*, 2017; Liang *et al.*, 2017) کاهش حذف کادمیوم در pH‌های اسیدی به دلیل غلظت بالای یون H^+ در محلول بوده که باعث پروتونه شده گروه‌های عاملی سطح بیوچار شده و دافعه الکترواستاتیک بین گروه‌های

شکل (۳) تأثیر مقدار جاذب و pH محلول بر درصد حذف کادمیوم را نشان می‌دهد. مقدار جاذب از پارامترهای مهم در مطالعات جذب است، زیرا مقدار جاذب تعیین‌کننده مقدار فضای فعال موجود برای حذف آلاینده است. (Fan *et al.*, 2018) همان‌طور که مشاهده می‌شود در مورد بیوچار مهندسی شده با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۲۵ گرم فرایند حذف با سرعت افزایش یافته است به طوری که ۸۵ درصد از کادمیوم موجود در محلول حذف شده است ولی با افزایش بیش‌تر مقدار جاذب، تغییر محسوسی در فرایند حذف مشاهده نمی‌شود و شیب نمودار تقریباً ثابت شده است. بنابراین مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم به عنوان مقدار جاذب مؤثر برای مقایسه با سایر جاذب‌های مورد بررسی انتخاب گردید. بیوچار اولیه و پوست بادام زمینی نیز به ترتیب ۵۷ و ۱۱ درصد از کادمیوم را در مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم

پس از آن یون‌های کادمیوم به صورت کمپلکس‌های کم محلول هیدروکسید مثل $Cd(OH)_2$ و $Cd(OH)_3$ شروع به رسوب کردن می‌کنند و درصد حذف را کاهش می‌دهند (Mohan et al., 2007) مقدار حذف در pH ۶ برای بیوچار مهندسی شده ۹۲ درصد و برای بیوچار اولیه و پوست بادام زمینی به ترتیب ۶۰/۵ و ۱۱ درصد به دست آمد.

عاملی پروتونه شده و بار مثبت یون کادمیوم را منجر می‌شود. علاوه بر این در pHهای اسیدی رقابت یون‌های H^+ و Cd^{2+} در اشغال مکان‌های فعال جذبی از دلایل دیگر کاهش حذف کادمیوم است. با افزایش pH گروه‌های عاملی به‌ویژه گروه کربوکسیل در بیوچار مهندسی شده به تدریج دپروتونه می‌شوند که می‌تواند به افزایش حذف کمک کند. کارایی حذف تا pH ۶ حداکثر بوده ولی



شکل ۳- تأثیر مقدار جاذب (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH اولیه خنثی) و pH محلول (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم) بر درصد حذف کادمیوم

لانگمویر برای پوست بادام زمینی، بیوچار اولیه و بیوچار مهندسی شده به ترتیب ۲/۱۶، ۱۳/۴۰ و ۲۸/۲۴ میلی‌گرم بر گرم بود که بیانگر قابلیت بالای جذب بیوچار مهندسی شده نسبت به دو جاذب دیگر است به طوری که حداکثر مقدار جذب بیوچار مهندسی شده با پرمنگنات پتاسیم بیش از دو برابر بیوچار اولیه است. (Fan et al., 2018) گزارش کردند که بیوچار مهندسی شده با پرمنگنات پتاسیم تمایل بالایی برای جذب فلزات سنگین و تشکیل کمپلکس‌های درون کره دارد. علاوه بر این مکانیسم‌های دیگر نظیر کمپلکس‌های گروه‌های عاملی و واکنش کاتیون π جذب فلز را افزایش می‌دهند بنابراین بیوچار مهندسی شده با پرمنگنات پتاسیم ظرفیت بالاتری برای حذف فلز کادمیوم نسبت به بیوچار مهندسی نشده دارد. (Sun et al., 2019) نیز نشان دادند تیمار بیوچار با پرمنگنات پتاسیم تأثیر فراوانی بر افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن دار نظیر $-OH$ و $-COOH$ بر سطح بیوچار دارد که در بهبود عملکرد جاذب در حذف فلزات سنگین مؤثر هستند.

جدول (۲) نتایج به دست آمده از برازش هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بر داده‌های جذبی کادمیوم را نشان می‌دهد. بررسی هم‌دماهای جذب در بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها ضروری است زیرا توصیف‌کننده چگونگی فعل و انفعالات بین جذب‌کننده و جذب‌شونده است (Goh et al., 2008). مدل لانگمویر به دلیل داشتن ضریب تبیین بالاتر و انحراف استاندارد نرمال پایین‌تر برای هر سه جاذب برازش بهتری نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین نشان داد و به عنوان مدل مناسب برای توصیف‌کننده داده‌های جذبی در نظر گرفته شد که بیانگر تک لایه بودن جذب روی یک سطح همگن بدون هیچ واکنشی بین مولکول‌های جذب شده است. نتایج به دست آمده برای ضریب جدایش نیز تأکیدی بر مطلوب بودن هم‌دمای لانگمویر در توصیف داده‌های جذبی است. مقادیر به دست آمده این ویژگی برای هر سه جاذب کمتر از یک و بیش‌تر از صفر است که نشان می‌دهد هم‌دما مطلوب است. به این معنی که ماده جذب‌شونده به شدت تمایل به فاز جامد دارد. حداکثر مقدار جذب (q_{max}) با توجه به مدل

جدول ۲- نتایج حاصل از برازش هم‌دماهای جذب بر داده‌های جذب کادمیوم

جاذب‌ها	هم‌دماهای لانگمویر			هم‌دماهای فروندلیچ				هم‌دماهای تمکین						
	q_{max} (mgg^{-1})	b (L/mg)	R^2	R_L	Δq	n	K_f (L/mg)	R^2	Δq	A_T (L/mg)	b_T (J/mol)	R^2	Δq	
PN	۲/۱۶	۰/۱۶	۰/۹۵	۰/۰۹	-۰/۳۷	۰/۱۰	۶/۰۰	۱/۰۰	۰/۵۴	۰/۲۰	۲۲/۱۴	۹/۰۹	۰/۵۱	۱/۰۹
PBc	۱۳/۴۰	۰/۵۸	۰/۹۶	۰/۰۲	-۰/۱۴	۰/۲۰	۳/۳۴	۴/۸۳	۰/۶۱	۰/۲۲	۴/۰۸	۰/۸۹	۰/۵۴	۰/۴۶
PPBc	۲۸/۲۴	۰/۸۱	۰/۹۹	۰/۰۲	-۰/۱	۰/۰۷	۴/۱۴	۱۳/۱۷	۰/۷۹	۰/۶۰	۲۸/۲۱	۰/۵۹	۰/۸۶	۰/۱۵

اندازه‌گیری شد. مقدار این پارامتر نیز تأکیدی بر افزایش قابلیت جذب کادمیوم توسط بیوچار مهندسی‌شده نسبت به دو جاذب دیگر مورد مطالعه است. (Sun et al. (2019) در بررسی اثر بیوچار مغناطیسی اصلاح‌شده با پرمنگنات پتاسیم در حذف کادمیوم و Fan et al. (2018) با مطالعه تأثیر بیوچار ضایعات چای و لجن فاضلاب در حذف کادمیوم مدل شبه مرتبه دوم را مدل مناسب توصیف‌کننده داده‌های جذبی گزارش کردند. جدول (۴) ظرفیت جذب بیوچارهای مختلف بر حذف کادمیوم و مقایسه آن‌ها با مطالعه حاضر را نشان می‌دهد.

به‌منظور تعیین مکانیسم سرعت جذب مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الویچ بر روی داده‌های به‌دست آمده برازش داده شد که نتایج آن در جدول (۳) گزارش شده است. مدل شبه مرتبه دوم با داشتن ضرایب تبیین ۹۹ درصد برای هر سه جاذب و انحراف استاندارد نرمال کم‌تر نسبت به دو مدل شبه مرتبه اول و ایلوویچ برازش بهتری بر داده‌های جذبی نشان داد. مقدار q_e در این مدل که بیانگر مقدار جذب در زمان تعادل است برای بیوچار مهندسی‌شده ۱۵/۶۵، برای بیوچار اولیه ۱۳/۹۹ و برای پوست بادام‌زمینی ۲/۶۲ میلی‌گرم بر گرم

جدول ۳- نتایج حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی جذب بر داده‌های جذب کادمیوم

جاذب‌ها	شبه مرتبه اول				شبه مرتبه دوم				ایلوویچ			
	q_e (mgg^{-1})	K_1	R^2	Δq	q_e (mgg^{-1})	K_2	R^2	Δq	α	β	R^2	Δq
PN	۲/۶۲	۰/۰۰۵	۰/۵۹	۰/۲۸	۴/۶۰	۰/۰۰۵	۰/۹۹	۰/۱۷	۱/۲۲	۰/۴۷	۰/۹۶	۰/۴۰
PBC	۱۳/۹۹	۰/۰۱	۰/۹۶	۰/۱۷	۲۲/۹۸	۰/۰۰۱	۰/۹۹۸	۰/۱۰	۷/۵۰	۰/۰۹	۰/۹۹۰	۰/۱۱
PPBC	۱۵/۶۵	۰/۰۱	۰/۹۷	۰/۱۸	۲۹/۳۲	۰/۰۰۲	۰/۹۹۷	۰/۱۵	۱۲/۵۰	۰/۰۸	۰/۹۹۰	۰/۱۷

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جاذب‌های مختلف در جذب فلز کادمیوم با پژوهش حاضر

منبع	ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	جاذب
Sun et al. (2019)	۱۹/۳۴	بیوچار مغناطیسی شلتوک برنج اصلاح‌شده با پرمنگنات پتاسیم
Sun et al. (2019)	۶۰/۰۱	بیوچار مغناطیسی شلتوک برنج
Qi et al. (2017)	۵/۴۶	بیوچار تراشه چوب
Deng et al. (2017)	۳۰/۱۲	بیوچار ارزن اصلاح‌شده با کیتوسان
Fan et al. (2018)	۱۵/۶	بیوچار ضایعات چای
Li et al. (2016)	۴۹/۸۳	بیوچار سنبل آبی
Luo et al. (2018)	۳۰/۷۶	بیوچار ساقه ذرت
Luo et al. (2018)	۱۴۴/۰۹	بیوچار ساقه ذرت اصلاح‌شده با اکریلونیتریل
مطالعه حاضر	۱۳/۴۰	بیوچار پوست بادام‌زمینی
مطالعه حاضر	۲۸/۲۴	بیوچار پوست بادام‌زمینی مهندسی‌شده با پتاسیم پرمنگنات

نتیجه‌گیری

اولیه بود. با توجه به پارامترهای ضریب تبیین و انحراف استاندارد نرمال هم‌دم‌های جذب لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذبی کادمیوم نشان دادند. برازش بهتر مدل لانگمویر بر داده‌های جذبی گویای تک لایه بودن فرایند جذب بود. قابلیت جذب بیوچار مهندسی‌شده می‌تواند در نتیجه اضافه شدن موفقیت‌آمیز پرمنگنات پتاسیم به بیوچار و افزودن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مثل COOH بر سطح بیوچار باشد.

در این مطالعه بیوچار پوست بادام‌زمینی توسط پرمنگنات پتاسیم در ۶۰۰ درجه سلسیوس مهندسی‌شده و کارایی آن در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. بیوچار حاصل‌شده قابلیت بالایی در جذب فلز کادمیوم نسبت به بیوچار اولیه و پوست بادام‌زمینی نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب در زمان تعادل برای بیوچار مهندسی‌شده بیش از دو برابر بیوچار

REFERENCES

Abrishamkesh, S., Gorji, M., Asadi, H., Bagheri-Marandi, G., Pourbabae, A. (2015). Effects of

rice husk biochar application on the properties of alkaline soil and lentil growth. *Plant, Soil and*

- Environment*, 61(11), 475-482.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental pollution*, 159(12), 3269-3282.
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C., Park, Y.K. (2016). Production and utilization of biochar: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15.
- Cheng, Q., Huang, Q., Khan, S., Liu, Y., Liao, Z., Li, G., Ok, Y.S. (2016). Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions. *Ecological Engineering*, 87, 240-245.
- Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., Yan, Z. (2017). Competitive adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. *Journal of colloid and interface science*, 506, 355-364.
- Ding, Z., Hu, X., Wan, Y., Wang, S., Gao, B. (2016). Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 239-245.
- Fan, S., Li, H., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., Li, X. (2018). Cadmium removal from aqueous solution by biochar obtained by co-pyrolysis of sewage sludge with tea waste. *Research on Chemical Intermediates*, 44(1), 135-154.
- Freundlich, H. (1909). *Kolloidchemie. Akademischer Verlagsgesellschaft, Leipzig*.
- Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., Das, K., Bibens, B. (2008). Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*, 51(6), 2061-2069.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*, 42(6-7), 1343-1368.
- Hamzenezad, R., Sepehr, E., Samadi, A., Rasouli Sadaghiani, Khodaverdiloo, H. (2017). Kinetic and thermodynamic study of cadmium (Cd) adsorption by grape and apple pruning residues biochars. *Journal of Environmental Studies*, 43(3), 401-416.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Juang, R.-S., Chen, M.-L. (1997). Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 813-820.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- Li, F., Shen, K., Long, X., Wen, J., Xie, X., Zeng, X., Liang, Y., Wei, Y., Lin, Z., Huang, W. (2016). Preparation and characterization of biochars from *Eichornia crassipes* for cadmium removal in aqueous solutions. *PloS one*, 11(2), 132-148.
- Liang, J., Li, X., Yu, Z., Zeng, G., Luo, Y., Jiang, L., Yang, Z., Qian, Y., Wu, H. (2017). Amorphous MnO₂ modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb (II) and Cd (II). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5049-5058.
- Liu, Y., Xiao, T., Ning, Z., Li, H., Tang, J., Zhou, G. (2013). High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: geogenic source and potential bioavailability. *Applied geochemistry*, 137, 149-156.
- Luo, M., Lin, H., Li, B., Dong, Y., He, Y., Wang, L. (2018). A novel modification of lignin on corn-cob-based biochar to enhance removal of cadmium from water. *Bioresource technology*, 259, 312-318.
- Maia, C.M.B., Madari, B.E., Novotny, E.H. (2011). Advances in biochar research in Brazil. *Embrapa Solos-Artigo em periódico indexado (ALICE)*.
- Mohan, D., Pittman Jr, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H. (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of colloid and interface science*, 310(1), 57-73.
- Novak, J.M., Busscher, W.J., Laird, D.L., Ahmedna, M., Watts, D.W., Niandou, M.A. (2009). Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil science*, 174(2), 105-112.
- Ouředníček, P., Hudcová, B., Trakal, L., Pohořelý, M., Komárek, M. (2019). Synthesis of modified amorphous manganese oxide using low-cost sugars and biochars: Material characterization and metal (loid) sorption properties. *Science of The Total Environment*.
- Qi, F., Yan, Y., Lamb, D., Naidu, R., Bolan, N.S., Liu, Y., Ok, Y.S., Donne, S.W., Semple, K.T. (2017). Thermal stability of biochar and its effects on cadmium sorption capacity. *Bioresource technology*, 246, 48-56.
- Rahmani, A., Mousavi, H.Z., Fazli, M. (2010). Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253(1-3), 94-100.
- Rajapaksha, A.U., Chen, S.S., Tsang, D.C., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, N.S., Ok, Y.S. (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148, 276-291.
- Reddy, D.H.K., Lee, S.-M. (2014). Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454, 96-103.
- Ruthiraan, M., Mubarak, N.M., Thines, R.K., Abdullah, E.C., Sahu, J.N., Jayakumar, N.S., Ganesan, P.

- (2015). Comparative kinetic study of functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar for removal of Cd²⁺ ions from wastewater. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(3), 446-457.
- Sun, C., Chen, T., Huang, Q., Wang, J., Lu, S., Yan, J. (2019). Enhanced adsorption for Pb (II) and Cd (II) of magnetic rice husk biochar by KMnO₄ modification. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-12.
- Tan, Z., Wang, Y., Kasiulienė, A., Huang, C., Ai, P. (2017). Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(3), 761-774.
- Temkin, M. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, 12, 327-356.
- Trakal, L., Veselská, V., Šafařík, I., Vítková, M., Číhalová, S., Komárek, M. (2016). Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource technology*, 203, 318-324.
- Wang, H., Gao, B., Fang, J., Ok, Y.S., Xue, Y., Yang, K., Cao, X. (2018). Engineered biochar derived from eggshell-treated biomass for removal of aqueous lead. *Ecological Engineering*, 121, 124-129.
- Wongrod, S., Simon, S., van Hullebusch, E.D., Lens, P.N., Guibaud, G. (2018). Changes of sewage sludge digestate-derived biochar properties after chemical treatments and influence on As (III and V) and Cd (II) sorption. *International biodeterioration & biodegradation*, 135, 96-102.
- Yang, J., Ma, T., Li, X., Tu, J., Dang, Z., Yang, C. (2018). Removal of Heavy Metals and Metalloids by Amino-Modified Biochar Supporting Nanoscale Zero-Valent Iron. *Journal of environmental quality*.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Yang, L. (2011). Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential. *Bioresource technology*, 102(10), 6273-6278.
- Yu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Qiu, Y., Yin, D. (2018). Mg-Fe layered double hydroxide assembled on biochar derived from rice husk ash: facile synthesis and application in efficient removal of heavy metals. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24), 24293-24304.
- Yu, Z., Qiu, W., Wang, F., Lei, M., Wang, D., Song, Z. (2017). Effects of manganese oxide-modified biochar composites on arsenic speciation and accumulation in an indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar. *Chemosphere*, 168, 341-349.
- Zhang, Z., Abuduwaili, J., Jiang, F. (2015). Sources, pollution status and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of Aibi Lake, Northwest China. *Huan jing ke xue= Huanjing kexue*, 36(2), 490-496.