



Investigation of slow pyrolysis and hydrothermal carbonization processes effects on the stabilizing properties of cypress cones in order to stabilize nickel in a calcareous soil

Mahboub Saffari^{1✉}, Masomeh Moazallahi²

1. Corresponding Author, Environment Department, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran, Email: Mahboobsaffari@gmail.com
2. Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran, masomehmoazallahi@gmail.com

Article Info	ABSTRACT
Article type: Research Article	<p>In the present study, the effects of biochar (produced by slow pyrolysis process) and hydrochar (produced by hydrothermal carbonization process) of cypress cones application on nickel (Ni) stabilization in a soil spiked with this element were investigated. For this purpose, the raw cypress cone and its biochar and hydrochar are added separately at 1.5 and 3% (w/w) to a Ni-spiked calcareous soil (350 mg kg⁻¹) and after 3 months of incubation process, under field capacity moisture condition, desorption kinetics and chemical forms of Ni, in the laboratory of environment department, graduate university of advanced technology, Kerman (2020), were measured and investigated. According to the results, hydrochar had higher specific surface area and functional groups containing reactive oxygen, as well as more irregular porosity morphology compared to biochar. The values of final desorbed Ni in the treated soils showed a decrease of 27-37% and 11-16.5% of desorbed Ni in the soil treated with hydrochar and biochar, respectively, compared to the control sample. The fitness of the two first-order reaction model on Ni desorption data in all treated samples showed the high accuracy of this model (coefficient of determination > 99%) in predicting Ni desorption. Evaluation of Ni mobility factor obtained from the Ni chemical forms shows a decrease in this factor in samples of soils treated with hydrochar (29.2-30.2%) and biochar (31.9-33.3%) in comparison with control soil sample (38.8%). In general, the presence of functional groups containing reactive oxygen and higher specific surface area of hydrochar compared to biochar has resulted in more stabilization of Ni in the soil compared to treated soils with biochar. Due to lower production costs and reduced production of destructive greenhouse gases in hydrochar production compared to biochar, the need for more attention to hydrochar and engineered hydrochar application is required in future studies of heavy metals stabilization in the soil environment.</p>
Article history:	
Received: Apr. 19, 2022	
Revised: June. 9, 2022	
Accepted: June. 11, 2022	
Published online: Aug. 23, 2022	
Keywords: Biochar, Chemical forms, Desorption kinetics, Heavy metals, Hydrochar.	

Cite this article: Saffari, M., & Moazallahi, M. (2022). Investigation of slow pyrolysis and hydrothermal carbonization processes effects on the stabilizing properties of cypress cones in order to stabilize nickel in a calcareous soil. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53 (5), 1227-1241.

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.341837.669247>



بررسی اثرات فرایندهای پیرولیز آهسته و کربونیزاسیون هیدروترمال بر خصوصیات تثبیت‌کنندگی میوه سرو به‌منظور غیر متحرک سازی نیکل در یک خاک آهکی

محبوب صفاری^۱، معصومه معاذالهی^۲

۱. نویسنده مسئول، گروه محیط‌زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری

پیشرفته، کرمان، ایران. ایمیل: mahboobsaffari@gmail.com

۲. پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران. ایمیل:

masomehmoazallahi@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	در مطالعه حاضر به بررسی اثرات کاربرد بیوجار (تولید شده از فرایند پیرولیز آهسته) و هیدروچار (تولید شده از فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال) میوه سرو بر تثبیت نیکل در یک خاک آلوده به این عنصر پرداخته شد. بدین منظور، میوه سرو خام و بیوجار و هیدروچار حاصل از آن به‌صورت جداگانه در سطوح ۱/۵ و ۳٪ (وزنی/وزنی) به یک خاک آهکی آلوده به نیکل (۳۵۰ میلی‌گرم / کیلوگرم) اضافه و پس از خواباندن ۳ ماهه، تحت شرایط رطوبت ظرفیت زراعی، سینتیک واجذبی و شکل‌های شیمیایی نیکل در آزمایشگاه گروه محیط‌زیست، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان (سال ۱۳۹۹)، اندازه‌گیری و مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، هیدروچار دارای سطح ویژه بالاتر، گروه‌های عامل حاوی اکسیژن فعال بیشتر و مورفولوژی خلل و فرج نامنظم‌تری در مقایسه با بیوجار بود. بررسی مقادیر نیکل واجذب شده نهایی در خاک‌های تیمار شده نشان از کاهش ۲۷-۳۷٪ و ۱۱-۱۶٪ نیکل واجذب شده، به ترتیب در نمونه‌های هیدروچار و بیوجار میوه سرو خام در مقایسه با نمونه شاهد داشت. برازش مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول بر داده‌های واجذبی نیکل در همه نمونه‌های تیمار شده، حاکی از دقت بالای این مدل (ضریب تبیین < 0.99)، در پیش بینی مقادیر واجذبی نیکل داشت. ارزیابی فاکتور تحرک نیکل بدست آمده از مقادیر شکل‌های شیمیایی نشان از کاهش فاکتور تحرک در نمونه خاک‌های تیمار شده با هیدروچار (۲۹/۲-۳۰/۲٪) و بیوجار (۳۱/۹-۳۳/۳٪) در مقایسه با نمونه خاک شاهد (۳۸/۸٪) داشت. به طور کلی، وجود گروه‌های عامل حاوی اکسیژن فعال و سطح ویژه بیشتر هیدروچار در مقایسه با بیوجار، سبب تثبیت بیشتر از نیکل در خاک در مقایسه با بیوجار شده است که با توجه به هزینه تولید کمتر و کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای مخرب در تولید هیدروچار، نسبت به بیوجار، لزوم توجه بیشتر به کاربرد هیدروچار و هیدروچارهای مهندسی شده در مطالعات آتی تثبیت عناصر سنگین در محیط خاک را طلب می‌کند.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱/۳۰	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۳/۱۹	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۳/۲۱	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۶/۱	
واژه‌های کلیدی:	
بیوجار،	
هیدروچار،	
سینتیک واجذبی،	
شکل شیمیایی،	
عنصر سنگین.	

استناد: صفاری، محبوب؛ معاذالهی، معصومه. (۱۴۰۱). بررسی اثرات فرایندهای پیرولیز آهسته و کربونیزاسیون هیدروترمال بر خصوصیات تثبیت‌کنندگی میوه سرو به‌منظور

غیر متحرک سازی نیکل در یک خاک آهکی. *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۳ (۶)، ۱۲۴۱-۱۲۲۷.



DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.341837.669247>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

در دهه‌های اخیر، به دلیل پیشرفت سریع جوامع و نیاز به استفاده از منابع خام و احداث صنایع مختلف، آلودگی خاک به‌عنوان یکی از مهم‌ترین چالش‌های محیط زیست، روند افزایشی محسوسی را نشان داده است. عناصر سنگین، به‌عنوان مهمترین دسته از آلاینده‌های محیط زیست، به دلیل داشتن خصوصیات تخریب ناپذیری و تجمع زیستی در زنجیره غذایی گیاهان و جانوران، اثرات فیزیولوژیکی جبران ناپذیری را بر سلامت انسان به جای می‌گذارند (Mishra et al., 2019). نیکل، عنصری سنگین و ضروری برای پستانداران محسوب می‌شود، که تجمع مقادیر بالا از آن در بدن موجودات زنده، سبب اختلالات متابولیسمی حاد و ایجاد سرطان می‌شود (Genchi et al., 2020). کارخانجات رنگ و لعاب ظروف چینی، استخراج و آبکاری فلزی نیکل و احتراق سوخت‌های فسیلی، از مهمترین منابع آلاینده نیکل در محیط زیست و خاک معرفی می‌شوند (Wuana & Okieimen, 2011). این عنصر، یکی از ۲۳ آلاینده فلزی است که به‌طور جدی، اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌کند. بر اساس نتایج گزارش شده، مقادیر بیش از حد نیکل در گیاهان سبب کاهش زیست توده، جوانه زنی، رشد گیاه، فتوسنتز و تقسیم سلولی می‌شود (Hassan et al., 2019)، که در نتیجه آن، کاهش عملکرد و کیفیت محصولات کشاورزی را به دنبال دارد. بررسی‌های انجام گرفته نشان می‌دهد که آلودگی منابع آب و خاک به نیکل، یکی از مهمترین چالش‌های زیست محیطی قرن حاضر خواهد بود (Hassan et al., 2019)، که بر ضرورت پاکسازی دقیق و به موقع این عنصر در محیط خاک و آب، صحنه می‌گذارد. رفع آلودگی خاک با شیوه‌های مختلفی نظیر برخی روش‌های فیزیکی (شستشوی خاک، الکتروکینتیک، جابجایی خاک، شیشه‌ای کردن آلاینده) و بیولوژیکی (گیاه‌پالایی و پالایش میکروبی) قابل انجام می‌باشد، که اجرای این روش‌ها، نیازمند ابزار خاص و هزینه بسیار زیاد می‌باشد. (Li et al., 2019). کاربرد روش‌های زیست پالایی، که یکی از زیر مجموعه‌های روش بیولوژیکی است نیز، علی‌رغم راندمان قابل قبول از پالایش آلاینده‌ها و سازگاری مناسب با محیط زیست، با محدودیت‌های زیادی از جمله زمان بری زیاد و پاکسازی مقادیر کم از آلاینده همراه می‌باشد (Li et al., 2019). یکی از روش‌های ارزان قیمت با راندمان بالا از پالایش عناصر سنگین در خاک‌های آلوده، تثبیت شیمیایی می‌باشد. در این روش، یک به‌ساز با خصوصیات خاص به خاک آلوده اضافه شده و سبب کاهش تحرک عنصر می‌شود (Saffari & Moazallahi, 2022). استفاده از این روش در حجم وسیع از آلودگی عناصر سنگین، نسبت به سایر روش‌های پالایش خاک، بسیار مقرون به صرفه و ساده می‌باشد. به منظور تثبیت نیکل در خاک‌های آلوده، در مطالعات مختلف از به‌سازهای متنوعی از جمله زئولیت (Hannan et al., 2021)، سنگ آهک (Hannan et al., 2021)، آهن صفر ظرفیتی (Saffari et al., 2015)، کمپوست (Saffari et al., 2015)، پودر استخوان (Shaheen et al., 2017) و ... استفاده شده است. استفاده و شناسایی به‌سازهای ارزان قیمت و دوست‌دار محیط زیست، یکی از مهمترین اهداف اصلی محققان در روش تثبیت شیمیایی عناصر سنگین در محیط خاک می‌باشد. از جمله ترکیبات تثبیت کننده ارزان قیمت و دوست‌دار محیط زیست، زائدات کشاورزی می‌باشند. وجود سلولز، همی سلولز و لیگنین در بقایای کشاورزی موجب می‌شود که این مواد دارای خصوصیات ویژه‌ای از جمله داشتن گروه‌های عامل O-H، COOH، سطوح متخلخل و استحکام مکانیکی بالایی باشند، که در نتیجه این خصوصیات، قابلیت تبدیل به یک به‌ساز تثبیت کننده مناسب از عناصر سنگین را داشته باشند (Naseer et al., 2019). استفاده از این ترکیبات به صورت خام و بدون اعمال فرایندهای فعالسازی از کارایی نسبتاً پایینی در فرایند تثبیت آلاینده‌ها برخوردار است (Saffari & Moazallahi, 2022). لذا تبدیل زیست توده‌های آلی کشاورزی در اثر فرایندهای فعالسازی به جاذب‌های فعالی همچون بیوپچار و هیدروپچار، حائز اهمیت است. بیوپچار، یکی از موادی است که به روش پیرولیز (آتشکافت) آهسته (سوزاندن بیوماس در دمای بالا در عدم حضور گاز اکسیژن) تولید می‌شود و به منظور تثبیت آلاینده‌های مختلف از خاک‌های آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما وجود مشکلاتی همچون تولید گازهای خطرناکی مثل مونوکسید کربن و متان، به‌عنوان محصولات جانبی، و به دنبال آن صرف انرژی و هزینه بالا، محققان را به سوی روش‌های جایگزین از جمله کربونیزاسیون هیدروترمال سوق داده است (Zhang et al., 2019). کربونیزاسیون هیدروترمال روشی حرارتی-شیمیایی برای تبدیل ترکیبات آلی (زیست توده) به کربن است (Krylova & Zaitchenko, 2018). در این روش، زیست توده آلی در آب داغ و فشرده (تحت فشار) فرآوری حرارتی شده و از زیست توده موجود، یک ماده جامد غنی از کربن و با ثبات به نام هیدروپچار به دست می‌آید که در بهبود ویژگی‌های خاک و تثبیت آلاینده‌های مختلف کاربرد دارد (Krylova & Zaitchenko, 2018). پژوهش‌های انجام شده در سالهای اخیر نشان داده که هیدروپچارها، توانایی بالایی در تثبیت برخی آلاینده‌ها در محیط خاک‌ها را دارند (Xia et al., 2019; Li et al., 2021). استفاده از مواد خشبی همچون میوه‌های درختان سوزنی برگ در ساخت بیوپچار و حذف آلاینده‌ها با موفقیت همراه بوده است، اما ساخت هیدروپچار و استفاده از مواد بر پایه ساختار خشبی و اثر بخشی آن بر رفتار یک عنصر سنگین در خاک، تاکنون مطالعاتی انجام نشده است. لذا در پژوهش حاضر تلاش گردید که ضمن بررسی



و مقایسه ساختار فیزیکی-شیمیایی بیوپچار و هیدروچار ساخته شده از میوه سرو، به ارزیابی اثرات کاربرد این دسته از تثبیت کننده‌ها بر رفتار نیکل در یک خاک آهکی پرداخته شود.

مواد و روش‌ها

تهیه بیوپچار و هیدروچار و ویژگی‌های شیمیایی و مورفولوژیکی آن‌ها

در پژوهش حاضر، به منظور تولید نمونه بیوپچار، نمونه‌های جمع آوری شده میوه درخت سرو از سطح شهر کرمان، به آزمایشگاه منتقل و پس از شستشو با آب مقطر و خشک کردن در آون (۶۰ درجه سلسیوس ۴۸ ساعت)، در درون راکتور ویژه ساخت بیوپچار، در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۴ ساعت تحت شرایط بی‌هوازی و نیمه‌هوازی (در حضور گاز نیتروژن به میزان ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه) تبدیل به بیوپچار شدند. در طرف مقابل، به منظور ساخت نمونه هیدروچار، میوه سرو شسته شده و آسیاب شده (۰/۵ تا ۱ میلی‌متر)، به یک راکتور هیدروترومال (اتوکلاو هیدروترومال) انتقال و آب به نسبت مشخص (نسبت وزنی ۱ به ۶ میوه سرو به آب مقطر) اضافه و برای مدت ۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، هیدروچار تولید و سپس با کاغذ صافی جداسازی شده و ۱ ساعت در آب خیسانده و ۱۰ دقیقه با آب مقطر شستشو داده شد، تا مواد تصعیدی از آن خارج شود. در نهایت برای زمان ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند. به منظور بررسی ساختار مورفولوژیکی و شیمیایی بهسازها، از تکنیک‌های CHNS آنالایزر (vario MACRO CHNS)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (TENSOR II from Bruker)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (TESCAN FE-SEM MIRA3) و BET (BELSORP Mini II) استفاده شد.

نمونه‌برداری از خاک و ویژگی‌های آن

به منظور بررسی اثرات دو بهساز بیوپچار و هیدروچار میوه سرو بر رفتار نیکل در خاک، یک نمونه خاک سطحی (عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر) از زمین آیش کشاورزی واقع دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، تهیه گردید. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه با روش‌های معمول اندازه‌گیری شد. بافت خاک و کربنات کلسیم معادل به ترتیب با استفاده از روش هیدرومتر (Bouyoucos, 1962) و تیتراسیون با اسید کلریدریک (Loeppert & Suarez 1996)؛ pH و EC خاک به ترتیب در خمیر اشباع توسط دستگاه pH متر (Metrohm) و عصاره خمیر اشباع توسط دستگاه EC متر (Metrohm)؛ ماده آلی خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی به ترتیب با روش اکسیداسیون مرطوب (Nelson & Sommers 1996) و جایگزینی کاتیون‌های قابل تعویض با استات سدیم (Sumner & Miller 1996)، مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. مقادیر نیکل کل و نیکل قابل دسترس، به ترتیب، با عصاره‌گیرهای ۴ مولار اسید نیتریک (Sposito et al., 1982) و DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) استخراج و توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (Varian Spectra AA-10) اندازه‌گیری شدند. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. خاک مورد مطالعه، خاکی آهکی، با پ‌هش نسبتاً قلیایی، شوری بالا و ماده آلی کم بود. مقدار نیکل کل و قابل دسترس نمونه خاک، به ترتیب ۴۸ و ۱/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم بدست آمد، که با توجه به طبقه بندی خاک‌های قلیایی آلوده به نیکل (بیش از ۱۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، غلظت نیکل در این خاک‌ها کمتر از حدود استاندارد ایران بود.

جدول ۱- برخی خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک مورد مطالعه

مقدار	خصوصیت	مقدار	خصوصیت
۷/۸۳	قابلیت هدایت الکتریکی (dS m^{-1})	۷/۴۵	pH
۰/۴۴	ماده آلی (%)	۲۶/۰۹	کربنات کلسیم معادل (%)
۹/۵	ظرفیت تبادل کاتیونی (Cmol (+) kg^{-1})	۴۴	شن (%)
۴۸	نیکل کل (mg kg^{-1})	۱۲	رس (%)
۱/۵	نیکل قابل دسترس (mg kg^{-1})	لوم	بافت خاک

اعمال تیمار و فرایند خوابانیدن

پژوهش حاضر در قالب طرح کاملاً تصادفی، در آزمایشگاه گروه محیط زیست، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان در سال ۱۳۹۹، با سه تکرار انجام شد. بدین منظور، خاک تهیه شده، در سطح ۳۵۰ میلی‌گرم نیکل در کیلوگرم خاک از منبع نیترات

نیکل آلوده و پس از یک هفته خوابانیدن خاک در شرایط ظرفیت زراعی، میوه سرو خام (R) و بیوجار (RB) و هیدروچار (H) حاصل از آن به صورت جداگانه در سطوح ۱/۵ و ۳ درصد (وزن/وزن) به خاک اضافه شدند. علاوه بر این، نمونه خاک شاهد (آلوده به نیکل)، بدون کاربرد هیچ بهسازی تهیه گردید (C). نمونه‌های تیمار شده و شاهد به مدت ۳ ماه در رطوبت ظرفیت زراعی نگهداری شدند. در پایان زمان خوابانیدن، نمونه‌های خاک خشک شده و به منظور آزمایشات سینتیک واجذبی و شکل‌های شیمیایی نیکل نگهداری شدند.

سینتیک واجذبی و شکل‌های شیمیایی نیکل

در بررسی سینتیک واجذبی نیکل در خاک‌های تیمار شده، نمونه‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری های ۵ گرمی خاک‌های تیمار شده، به لوله منتقل و سپس مقدار ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره‌گیر EDTA ۰/۰۱ مولار (تنظیم شده در pH ۷)، به نمونه‌ها افزوده شده و در دستگاه تکان دهنده (شیکر) به صورت جداگانه و برای دوره‌های زمانی مختلف (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۶۰، ۳۲۰، ۶۴۰، ۱۲۸۰ دقیقه) با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه تکان داده شد و پس از اتمام هر زمان تکان دادن، لوله‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه گریز از مرکز قرار داده و محلول زلال رویی از کاغذ صافی عبور و سپس غلظت نیکل عصاره‌گیری شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Varian Spectra AA-10) اندازه‌گیری شد. در نهایت داده‌های خروجی از واجذبی نیکل بر معادله دو مرحله‌ای مرتبه اول (از مدل‌های واکنشی چندگانه مرتبه اول) برازش داده شد. این معادله از سه بخش اصلی تشکیل شده است:

$$q = Q_1 (1 - e^{-k_1 t}) + Q_2 (1 - e^{-k_2 t})$$

که در این معادله

q میزان عنصر واجذب شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در زمان t، Q₁ (میلی‌گرم بر کیلوگرم) بخش لبایل عنصر (بخشی از عنصر که در خاک از قابلیت بالایی جهت در دسترس بودن برای گیاه و تحرک برخوردار است) که به آسانی قابل استخراج می‌باشد، Q₂ (میلی‌گرم بر کیلوگرم) بخش نسبتاً لبایل عنصر که کمتر قابل استخراج می‌باشد، و K₁ و K₂ به ترتیب ضرایب ثابت برای Q₁ و Q₂ می‌باشند. همچنین، به منظور بررسی شکل‌های شیمیایی نیکل، از روش عصاره‌گیری متوالی (Singh et al. (1988) استفاده گردید که در جدول ۲، روش انجام کار نشان داده است. در این روش، شکل‌های شیمیایی عناصر به ۷ شکل تقسیم شده است که شکل باقی‌مانده (Res) در این روش به صورت معمول از تفاضل مقادیر کل عنصر و مجموع سایر شکل‌ها محاسبه می‌شود، اما از آنجایی که بیشتر محققین شکل باقی‌مانده به این روش را کامل و منطقی نمی‌دانند، لذا در ادامه مراحل عصاره‌گیری متوالی از هضم اسیدی استفاده (۴ مولار اسید نیتریک) و به عنوان شکل باقی‌مانده لحاظ شد. همچنین به منظور اثربخشی بهسازیها بر میزان تحرک نیکل، ضریب تحرک نیکل بر اساس مقادیر کمی شکل‌های شیمیایی محاسبه گردید.

$$\text{مجموع شکل‌های شیمیایی} = \frac{(\text{شکل تبادل} + \text{شکل کربناتی})}{\text{مجموع شکل‌های شیمیایی}} \times 100 = (\%) \text{ تحرک فاکتور}$$

برای مقایسه میانگین‌ها از تجزیه واریانس و آزمون‌های چند دامنه‌ای توکی در محیط نرم‌افزار SAS 9.1.3 استفاده شد. برای ترسیم نمودارها از نرم افزار Microsoft Excel 2010 استفاده شد.

جدول ۲- مراحل مختلف عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده در تحقیق حاضر

مرحله عصاره‌گیری	شکل شیمیایی استخراج شده	نسبت خاک به عصاره‌گیر	زمان تکان دادن	غلظت عصاره‌گیر	نماد
۱	تبادلی	۲/۵ : ۱۰	۲ ساعت	۱ مولار نیترات منیزیم	EX
۲	کربناتی	۲/۵ : ۱۰	۵ ساعت	۱ مولار استات سدیم (pH ۵)	Car
۳	آلی*	۲/۵ : ۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۷ مولار هیپوکلریت سدیم (pH ۸/۵)	Om
۴	متصل به اکسیدهای منگنز	۲/۵ : ۱۰	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۱ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید (pH ۲)	Mn-Ox
۵	متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل	۲/۵ : ۲۵	۳۰ دقیقه در آب جوش	۰/۲۵ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید + ۰/۲۵ مولار اسید هیدروکلرید	FeA-Ox
۶	متصل به اکسیدهای آهن متبلور	۲/۵ : ۲۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۲ مولار اگزالات آمونیوم + ۰/۲ مولار اسید اگزالیک + ۰/۱ مولار اسید آسکوربیک	FeC-Ox

*سه مرتبه تکرار

نتایج و بحث

خصوصیات فیزیکوشیمیایی و مورفولوژیکی بیوپچار و هیدروچار میوه سرو

تجزیه عنصری مقادیر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در میوه سرو خام و بیوپچار و هیدروچار حاصل از آن، در جدول ۳ نشان داده شده است. اعمال فرایندهای پیرولیز و کربونیزاسیون هیدروترمال باعث افزایش مقدار کربن و کاهش مقادیر نیتروژن، گوگرد و هیدروژن شد، که روند مشابهی از این نتایج در مطالعات گذشته، گزارش شده است (Saffari, 2018; Liu et al., 2010).

جدول ۳- تجزیه عنصری و pH بهسازیهای مورد مطالعه

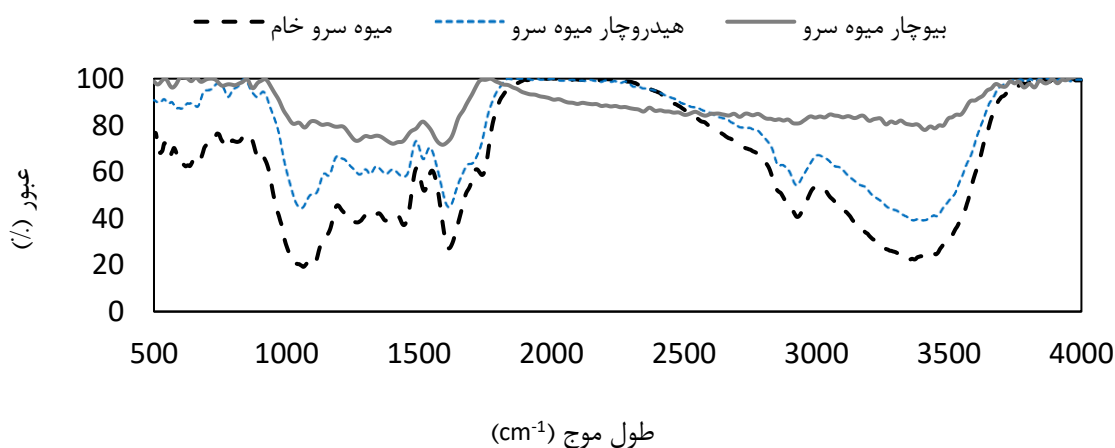
نوع نمونه	تجزیه عنصری					نتایج شیمیایی
	H(%)	S(%)	C(%)	N(%)	Molar H/C ratio	
میوه سرو خام	۶/۰۹	۰/۹۲	۴۶/۳۲	۲/۴۴	۱/۵۷	pH ۶/۴۱
هیدروچار	۵/۹۳	۰/۴۵	۴۸/۸۱	۱/۷۶	۱/۴۶	pH ۴/۷۳
بیوپچار	۳/۴۲	۰/۸۱	۶۴/۵۸	۲/۱۹	۰/۶۱	pH ۹/۱۲

افزایش و کاهش مقدار کربن و هیدروژن در نمونه بیوپچار می‌تواند به فرایندهای کربناسیون (تولید گازهایی مانند CO₂ و CO)، از دست دادن گروه‌های عامل حاوی هیدروژن، دهیدراتاسیون، اکسیژن‌زدایی و دکربوکسیلاسیون مربوط باشد (Reza et al., 2015; Benavente et al., 2015; Saffari, 2018). محتوای هیدروژن بالاتر در هیدروچار نشان از مکان‌های فعال‌تر موجود و کمپلکس کربن-اکسیژن پایدار در سطح هیدروچار نسبت به بیوپچار، داشت (Guerrero et al., 2005). در طرف مقابل، مقادیر بالاتر از کربن در بیوپچار نسبت به هیدروچار بیانگر تجزیه بیشتر ماده اولیه در فرآیند آتشکافت آهسته است که به دلیل کاهش بیشتر هیدروژن و اکسیژن، خواص آروماتیک را در مقایسه با هیدروچار افزایش داده است (Guiotoku et al., 2009). EBC ماده‌ای را به عنوان بیوپچار معرفی می‌کند که حداقل ۵۰ درصد کربن و حداکثر نسبت مولار H/C حدود ۰/۷ باشد. با توجه به نتایج خواص بیوپچار، نسبت کربن و H/C به ترتیب ۶۴/۵۸ درصد و ۰/۶۱ بدست آمد که تایید کننده تولید مناسب از بیوپچار در مطالعه حاضر است. نسبت اتمی H/C درجه کربناته شدن محصول آتشکافت شده را نشان می‌دهد (Cantrell et al., 2012). نسبت پایین H/C به معنای کربنه شدن بیشتر یا ساختارهای مقاوم از نمونه می‌باشد (Ramola et al., 2014). در طرف مقابل، مقادیر بالاتر H/C در هیدروچار نشان‌دهنده وجود مقادیر زیادی از بقایای اصلی گیاه مانند سلولز، پلیمر CH₂، اسیدهای چرب، لیگنین و سلولز در محصول نهایی می‌باشد (Chen et al., 2011). با توجه به نتایج، نسبت H/C در هیدروچار بسیار نزدیک به میوه سرو خام بود، اما این نسبت در بیوپچار بسیار متفاوت است که نشان می‌دهد که بیشتر اجزای بیوماس آلی در بیوپچار به کربن تبدیل شده است. علاوه بر این، مقادیر بدست آمده از این نسبت، نشان دهنده واکنش بالاتر از فرایندهای دکربوکسیلاسیون به دهیدراتاسیون در هیدروچار در مقایسه با بیوپچار است (Libra et al., 2011).

اعمال فرآیند آتشکافت آهسته، سبب افزایش pH نمونه بیوپچار نسبت به نمونه خام شده است (جدول ۳). افزایش pH در نمونه بیوپچار در مقایسه با نمونه خام میوه سرو می‌تواند به دلیل تجمع گروه‌های عاملی بازی بیشتر، جداسازی نمک‌های بازی از ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی اسیدی کمتر باشد (Mukherjee et al., 2011). از سوی دیگر، فرآیند هیدروترمال باعث کاهش قابل توجه pH نسبت به نمونه میوه خام سرو شد. این کاهش ممکن است به دلیل تشکیل اسیدهای محلول در آب در طی فرآیند هیدروترمال و افزایش مقدار گروه‌های عاملی اکسیژن دار (مانند گروه کربوکسیلیک) باشد که در مطالعه Liu et al. (2010) نیز گزارش شده است. همچنین در برخی از مطالعات نشان داده شده است که فرآیند هیدروترمال، می‌تواند اجزای معدنی (کاتیون‌های بازی محلول) را از زیست توده لیگنوسلولزی حذف کند که به تبع آن pH نمونه هیدروچار کاهش می‌یابد (Reza et al., 2013; Zheng et al., 2015).

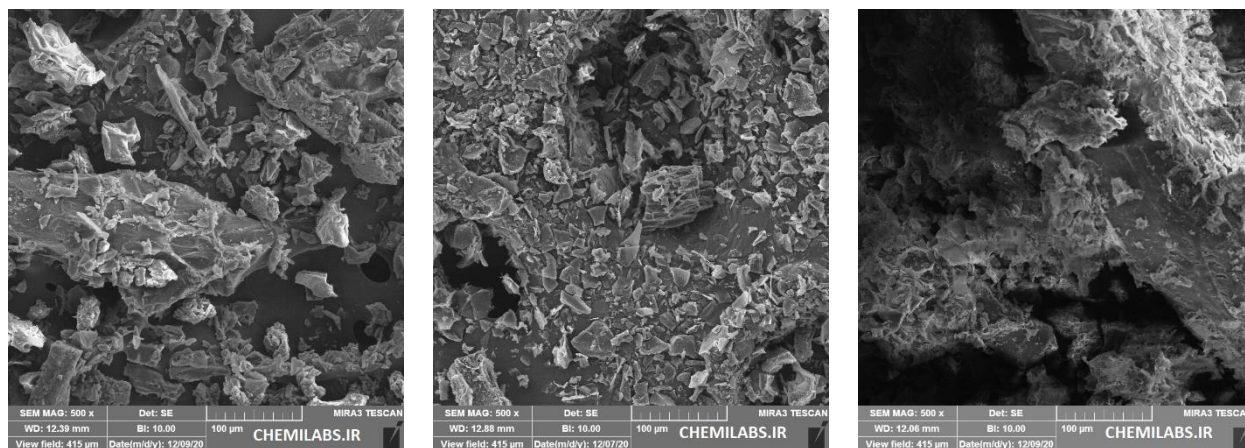
به‌منظور شناسایی کیفی گروه‌های عاملی موثر در فرآیند تثبیت نیکل در این مطالعه، طیف‌سنجی FTIR از نمونه‌ها انجام گرفت (شکل ۱). نتایج بدست آمده، حاکی از تغییرات محسوس در طیف‌های ایجاد شده در نمونه‌های مورد مطالعه بود. اعمال فرآیند آتشکافت سبب کاهش شدت پیک باندهای ۳۳۵۱ cm⁻¹ (۳۲۰۰ تا ۳۵۰۰) و ۲۹۲۷ cm⁻¹ (۲۸۲۰ تا ۲۹۸۰) شد که به ترتیب نشان دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH کششی) و آلیفاتیک (CH کششی) می‌باشند. Sharma et al. (2004) با استناد به ایجاد فرایندهای دمتوکسیلاسیون (حذف یک گروه متوکسیل (CH₃O⁻) از یک مولکول)، دهیدراتاسیون (حذف مولکول آب از یک مولکول واکنش دهنده)

و دی متیلاسیون (حذف یک گروه متیل (CH_3) از یک مولکول)، لیگنین و سلولز به نتایج مشابهی دست یافتند. استفاده از فرآیند آتشکافت باعث ناپدید شدن باند 1612 cm^{-1} (نشان دهنده حضور گروه CN) گردید که می‌توان آن را به تصعید اشکال مختلف نیتروژن در نمونه بیوپچار و همچنین تجزیه پلی ساکاریدها، سلولز، همی سلولزها، لیگنین، CH_2 پلیمری و اسیدهای چرب مرتبط دانست (Ramola et al., 2014). وجود یا عدم وجود پیک 1589 cm^{-1} (Keiluweit et al., 2010) به ترتیب در بیوپچار و میوه سرو خام نشان دهنده وجود گروه‌های آروماتیک $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}=\text{C}$ کششی است. وجود باند 1063 cm^{-1} در نمونه میوه سرو خام نشان دهنده گروه‌های $\text{C}-\text{O}$ کربوهیدرات‌ها است، که به دلیل فرآیند آتشکافت در نمونه بیوپچار ناپدید شده است. مقایسه گروه‌های عاملی در بیوپچار و میوه سرو خام نشان داد که فرآیند آتشکافت باعث افزایش گروه‌های عاملی مانند گروه‌های کربوکسیلیک و آروماتیک ($\text{C}=\text{O}$) شده است. در مقایسه با بیوپچار، هیدروچار تولید شده از نظر گروه‌های عامل مشابه میوه سرو خام و تغییرات در آن بسیار کمتر از بیوپچار بود. پیک‌های 3364 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} که نشان دهنده گروه‌های عاملی ارتعاش کششی OH و ارتعاش کششی CH است، در نمونه هیدروچار پیک ضعیف تری را نسبت به نمونه میوه سرو خام نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از فرآیندهای اکسیژن زدایی و دهیدراتاسیون باشد. سایر تغییرات در هیدروچار مشابه تغییرات بیوپچار بود، با این تفاوت که تغییرات بیوپچار بسیار محسوس بوده و خواص آروماتیک کمتری در هیدروچار ایجاد شده است. علاوه بر این، بررسی پیک‌های هیدروچار در مقایسه با بیوپچار نشان می‌دهد که شدت جذب گروه‌های کربوکسیل (1600 و 1460 cm^{-1}) و کربونیل (1700 cm^{-1}) در نمونه هیدروچار بیشتر بوده است. Liu et al. (2010) بیان کردند که پیک نسبتاً مسطح در بیوپچار در مقایسه با مواد اولیه، نشان دهنده تجزیه گروه‌های عملکردی قطبی، از جمله گروه‌های حاوی اکسیژن است. چگالی کم گروه‌های قطبی در سطح بیوپچار نشانه آب‌گریزی است. مطالعات گذشته نشان داده است که در دمای 200 تا 800 درجه سلسیوس، گروه‌های کربوکسیل و لاکتون تجزیه می‌شوند و در دمای 500 تا 1000 درجه سلسیوس، گروه‌های فنل و اتر باقی می‌مانند (Mohan et al., 2007). بنابراین می‌توان بیان کرد که در بیوپچار، تجزیه کربوکسیل و لاکتون اتفاق افتاده و فنل و اتر باقی می‌مانند. Cao et al. (2011) در مطالعه و شناسایی گروه‌های عاملی بیوپچار و هیدروچار تولید شده از کود خوک توسط روش طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) نشان دادند که بیوپچار دارای گروه‌های آروماتیک در سطح خود است، در حالی که در هیدروچار، بخش‌های آلکیل به عنوان گروه‌های عاملی غالب بر روی سطح هیدروچار معرفی شده‌اند.



شکل ۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بهسازهای مورد استفاده در مطالعه

شکل ۲، تفاوت مورفولوژی سطح بین بهسازهای مورد مطالعه را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که نمونه میوه سرو خام دارای سطح زبری نسبی با تخلخل کم است که فرایندهای آتشکافت باعث کاهش زبری سطح آن شد. فرآیند آتشکافت، ساختار منظمی را ایجاد کرده است که می‌توان آن را به تجزیه، تخریب و ناپدید شدن لیگنین، سلولز و همی سلولز در دمای بالا نسبت داد (Sharma et al., 2004). در طرف مقابل، فرآیند هیدروترمال باعث ایجاد منافذ نامنظم (به دلیل فرآیند انتشار مواد فرار) در ساختار مواد اولیه با ساختار غیر کربونیزه شده است. به نظر می‌رسد تجزیه کامل همی سلولز و سلولز و عدم تجزیه لیگنین (به دلیل تشکیل نشدن اجزای قیر مانند و پر نکردن منافذ) باعث شده است که ساختار متخلخل هیدروچار، بهتر از بیوپچار شکل بگیرد که این امر با بررسی مقادیر سطح ویژه تایید شد.



میوه سرو خام

بیوجار میوه سرو

هیدروچار میوه سرو

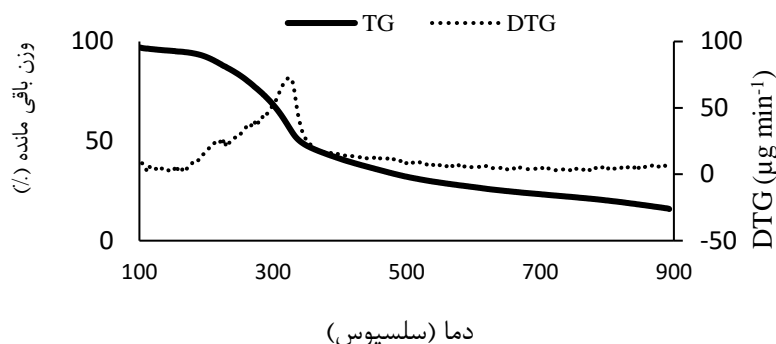
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از بهسازهای مورد مطالعه در مقیاس ۱۰۰ میکرومتر

جدول ۴، مقادیر مساحت سطح ویژه، حجم کل منافذ و متوسط قطر حفرات در بهسازهای مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به میانگین قطر منافذ، نمونه میوه سرو خام به‌عنوان یک ماده مزوپور (متوسط متخلخل با ابعاد ۲ تا ۵۰ نانومتر) طبقه‌بندی می‌شود. بر اساس نتایج، استفاده از فرآیند آتشکافت و هیدروترمال باعث افزایش سطح ویژه نمونه‌های بیوجار و هیدروچار در مقایسه با نمونه میوه سرو خام شد. تبخیر اجزای فرار میوه سرو خام در طی فرآیند آتشکافت و هیدروترمال باعث افزایش تخلخل در نمونه‌های بیوجار و هیدروچار شد. سطح ویژه و تخلخل در نمونه هیدروچار بیشتر از بیوجار بدست آمد، که به نظر می‌رسد که مواد قیر مانند تولید شده از تجزیه در اثر فرآیند آتشکافت در بیوجار، سبب مسدود شدن منافذ و در نتیجه تخلخل کل را در مقایسه با نمونه هیدروچار میوه سرو کاهش داده است (Liu et al., 2010).

جدول ۴- بررسی مقادیر سطح ویژه، حجم منافذ و اندازه منافذ در بهسازهای مورد مطالعه

بهباز	مساحت سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$)	تخلخل کل ($cm^3 g^{-1}$)	قطر منافذ متوسط (nm)
میوه سرو خام	۱/۲۶	۰/۰۰۲	۷/۸۷
هیدروچار	۳/۲۱	۰/۰۱۵	۱۹/۷۰
بیوجار	۲/۱۳	۰/۰۰۶	۱۰/۹۷

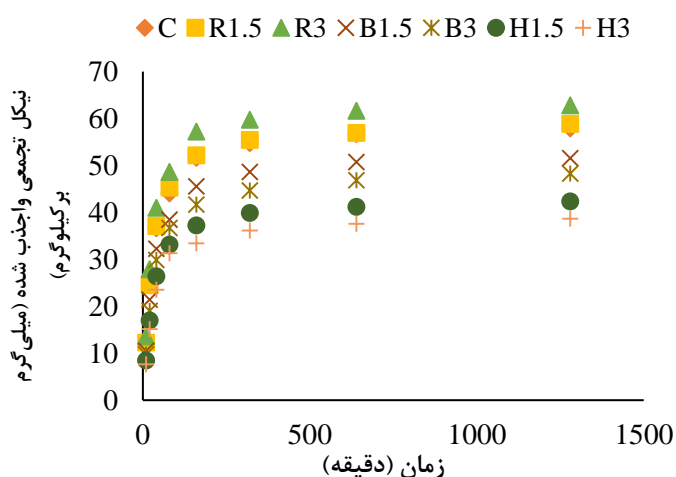
بر خلاف نتایج مطالعه حاضر، برخی از مطالعات نشان داده‌اند که فرآیند آتشکافت باعث افزایش بیشتر سطح ویژه در مقایسه با فرآیند هیدروترمال می‌شود (Fuertes et al., 2010; Liu et al., 2010). اگرچه انتظار می‌رفت که مقادیر سطح ویژه بیشتری ناشی از فرایندهای آتشکافت و هیدروترمال ایجاد شود، اما وجود بافت چوبی در نمونه میوه سرو خام مانع از ایجاد سطح ویژه بالایی در نمونه‌های تولیدی شد. سطح ویژه پایین مواد اولیه چوب و بیوجار حاصل از آن در چندین تحقیق گزارش شده است (Shaaban et al., 2013; Van Vinh et al., 2015). دمای واکنش پایین و زمان واکنش کمتر برای انجام واکنش‌های تراکم، پلیمریزاسیون (ترکیب مولکول‌های کوچک با یکدیگر و ایجاد مولکول‌های بزرگ) و آروماتیزاسیون (تشکیل ترکیبات آروماتیک از پیش‌سازهای غیر آروماتیک) می‌تواند از جمله عواملی باشد که باعث شده است که سطح ویژه حاصل از فرآیند آتشکافت پایین باشد و سطوح متخلخل مناسب در نمونه‌های بیوجار و هیدروچار تشکیل ندهد. تجزیه و تحلیل روش توزین حرارتی (TGA) و مشتق توزین حرارتی (DTG) نمونه میوه سرو خام (شکل ۳) نشان داد که در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس (دمای تولید بیوجار)، کمتر از ۶۰ درصد میوه سرو خام توسط گرما تجزیه می‌شود. مرحله اول تجزیه در دمای ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سلسیوس (۱۱۰ درجه سلسیوس) رخ داده است که مربوط به تبخیر رطوبت و برخی ترکیبات استخراجی است. مرحله دوم تجزیه در دمای ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس رخ داد که مربوط به تخریب حرارتی سلولز و همی سلولز است. حداکثر پیک به دست آمده در منحنی DTG مربوط به تخریب حرارتی لیگنین است که در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس و بالاتر رخ داده است.



شکل ۳- TGA و DTG نمونه میوه سرو خام

سبنتیک و اجذبی نیکل متأثر از بهسازهای بیوچار و هیدروچار میوه سرو

روند تغییرات ناشی از کاربرد میوه سرو خام و بیوچار و هیدروچارهای حاصل از آن بر واجذبی نیکل (مقادیر تجمعی) در خاک آلوده به این عنصر، در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، واجذبی نیکل در همه خاک‌های تیمار شده، به صورت دو مرحله ای، همراه با واجذبی سریع در زمان‌های ابتدایی (۸۰ تا ۱۶۰ دقیقه ابتدایی) و در ادامه، کاهش واجذبی و رسیدن به حالت تعادل بود. با توجه به پیوند اجزای مختلف خاک (بخش‌های تبادل، کربناتی، آلی، اکسیدی و احیایی) با عناصر سنگین، این فرض وجود دارد که رهاسازی سریع اولیه در زمان‌های ابتدایی فرایند واجذب، مختص به نیکل محلول و تبدلی و حتی شکل کربناتی باشد، که با گذشت زمان از فرایند واجذب، بخش‌های کمتر قابل دسترس با سرعت کمتری واجذب می‌شوند. گزارشات متعددی از ایجاد فرایند دوفازی از واجذبی عناصر سنگین در خاک‌های مختلف، انجام گرفته است که مدت زمان واجذبی این دو فاز با توجه به خصوصیات خاک و نوع عنصر متفاوت بوده است (Saffari & Moazallahi, 2022; Saffari et al., 2020). در بررسی واجذبی کادمیم از یک خاک آهکی، زمان واجذبی سریع این عنصر (با عصاره گیر و نسبت خاک به عصاره گیر مشابه) را در زمان ۳۰ دقیقه ابتدایی بیان کردند که نشان از تحرک بالاتر (اجزای متحرک بالاتر) کادمیم نسبت به نیکل در خاک دارد. در بررسی اثر جاذب‌های مورد مطالعه در پژوهش حاضر، واجذبی نیکل حاکی از اثرات معنی دار (در سطح ۱ درصد از آزمون توکی) این بهسازها بر واجذب نیکل در زمان‌های مختلف داشت (جدول ۵).



شکل ۴- رهاسازی تجمعی نیکل (میلی گرم بر کیلوگرم) در نمونه‌های تیمار شده

ارزیابی مقایسه میانگین مقادیر نیکل تجمعی واجذب شده در زمان‌های مختلف، متأثر از تیمارهای مختلف در جدول ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج، کاربرد هیدروچار به صورت معنی‌داری سبب کاهش واجذبی نیکل در زمان‌های مختلف واجذبی، در مقایسه با نمونه شاهد شد. کاربرد بیوچار نیز به مانند هیدروچار اثرات کاهشی بر میزان نیکل واجذب شده در مقایسه با نمونه شاهد داشت، که در برخی از زمان‌های مورد مطالعه (در سطح ۱/۵٪) این کاهش معنی دار نبود. در طرف مقابل، کاربرد میوه سرو خام، بر خلاف انتظار سبب افزایش واجذبی نیکل در مقایسه با نمونه شاهد شد که این افزایش در سطح ۳٪ از کاربرد این بهساز، محسوس تر بود.

جدول ۵- تجزیه واریانس و مقایسه میانگین اثرات زمان‌های مختلف آزمایش سینتیک واجذب بر نیکل واجذب شده

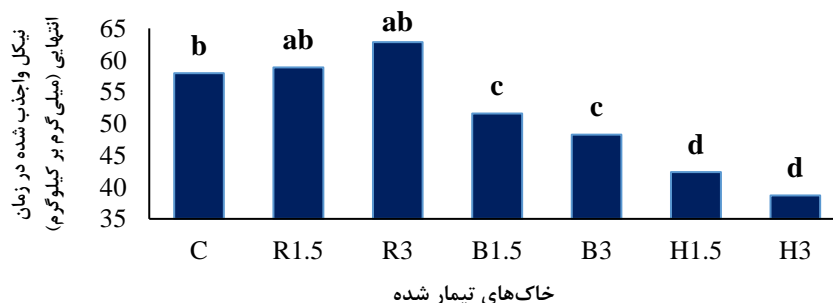
T1280	T640	T320	T160	T80	T40	T20	T10	درجه آزادی	منابع تغییرات
۲۴۰/۶۸**	۲۳۴/۵۲**	۲۲۶/۶۵**	۲۲۳/۷۷**	۱۲۷/۲۶**	۱۱۶/۹۴**	۶۴/۲۸**	۱۳/۸۳**	۶	تیمار
۲/۸۶	۵/۸	۴/۹۱	۱/۵۲	۲/۳۱	۱/۹۳	۱/۱۶	۷/۵۲	-	ضریب تغییرات

میانگین								خاک‌های تیمار شده
۵۷/۹۳ ^{ab}	۵۶/۶۶ ^{ab}	۵۴/۷۶ ^{ab}	۵۱/۶۷ ^b	۴۴/۰۶ ^b	۳۶/۶۳ ^b	۲۵ ^b	۱۲/۱ ^{ab*}	C
۵۸/۸۷ ^{ab}	۵۶/۹۷ ^{ab}	۵۵/۴۴ ^a	۵۲/۱۷ ^b	۴۵/۲۸ ^b	۳۷/۱۰ ^b	۲۴/۵ ^b	۱۲/۲۷ ^{ab}	R1.5
۶۲/۸ ^a	۶۱/۶۸ ^a	۵۹/۷۳ ^a	۵۷/۲۴ ^a	۴۸/۶۷ ^a	۴۰/۹۹ ^a	۲۷/۹۱ ^a	۱۳/۵۸ ^a	R3
۵۱/۶ ^c	۵۰/۷۳ ^{bc}	۴۸/۶۷ ^{bc}	۴۵/۵۵ ^c	۳۸/۴۹ ^c	۳۲/۳۰ ^c	۲۱/۴۳ ^c	۱۰/۵۳ ^{ab}	B1.5
۴۸/۲۸ ^c	۴۶/۸۹ ^{cd}	۴۴/۷۱ ^{cd}	۴۱/۴۱ ^d	۳۶/۶۹ ^c	۲۹/۹۰ ^d	۱۹/۰۸ ^d	۹/۷۹ ^{bc}	B3
۴۲/۳۶ ^d	۴۱/۲۳ ^{de}	۳۹/۹۱ ^{de}	۳۷/۲۷ ^e	۳۳/۱۶ ^d	۲۶/۴۴ ^e	۱۷/۰۴ ^e	۸/۵ ^{cd}	H1.5
۳۸/۶۹ ^d	۳۷/۶۳ ^e	۳۶/۱۹ ^e	۳۳/۴۵ ^f	۳۱/۲۹ ^d	۲۳/۵۴ ^f	۱۵/۱۴ ^f	۷/۶۶ ^d	H3

T: زمان‌های سینتیک واجذب نیکل؛ ** معنی‌دار در سطح ۱ درصد از آزمون توکی

*حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای توکی در سطح ۱ درصد، اختلاف معنی‌داری با یکدیگر ندارند.

به‌منظور بررسی بهتر از اثرات به‌سازها بر روند واجذب نیکل در خاک، مقادیر نیکل واجذب شده در انتهای زمان واجذب (۱۲۸۰ دقیقه) در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، کاربرد هیدروچار در سطوح ۱/۵ و ۳٪ به ترتیب سبب کاهش معنی‌دار ۲۷ و ۳۳ درصدی واجذب نیکل در مقایسه با نمونه شاهد شده است. همچنین کاربرد بیوچار در سطوح ۱/۵ و ۳٪ به ترتیب سبب کاهش معنی‌دار ۱۱ و ۱۶/۵ درصدی نیکل واجذب شده در مقایسه با نمونه شاهد شد. در طرف مقابل، کاربرد میوه سروخام در سطوح ۱/۵ و ۳٪ به ترتیب سبب افزایش ۱/۶ و ۸/۴ درصدی نیکل واجذب شده در مقایسه با نمونه شاهد شد که این افزایش در هر دو سطح از کاربرد این به‌ساز، از نظر آماری معنی‌دار نبود.



شکل ۵- میزان نهایی نیکل تجمعی آزاد شده در نمونه خاک‌های تیمار شده در زمان انتهایی آزمایش (۱۲۸۰ دقیقه). (میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای توکی در سطح احتمالی ۵ درصد اختلاف آماری معنی‌داری ندارند)

بر اساس نتایج حاضر، هیدروچار میوه سرو در مقایسه با بیوچار میوه سرو، از قابلیت تثبیت بالاتری از نیکل در خاک برخوردار بود. در مطالعات گذشته، کاربرد هر دو جاذب هیدروچار (Fei et al., 2019) و بیوچار (Saffari & Moazallahi, 2022) سبب کاهش قابلیت دسترسی و سمیت عناصر سنگین برای گیاهان شده است. کاهش قابلیت دسترسی از عناصر سنگین توسط هیدروچار می‌تواند ناشی از سازوکارهای جذب اختصاصی و غیراختصاصی، از جمله قرارگرفتن آلاینده در منافذ (Khan et al., 2019)، ایجاد اتصال کاتیون- π (پیوندهای شیمیایی کووالانسی که در هر یک از آنها دو لوب یک اوربیتال (روی یک اتم) با دو لوب اوربیتال روی اتم دیگر همپوشانی دارند و این همپوشانی به صورت جانبی اتفاق می‌افتد) (Kumar et al., 2011)، فرایندهای رسوب و رسوب مجدد (Xue et al., 2012)، ایجاد کمپلکس (Li et al., 2020)، تبادل یونی (Li et al., 2019) و جذب الکترواستاتیکی (Khan et al., 2019) باشد. از طرف دیگر، مکانیسم‌های تبادل یونی، تشکیل کمپلکس‌های سطحی و ایجاد رسوب و رسوب مجدد، به عنوان مکانیسم‌های برتر در تثبیت عناصر سنگین به وسیله بیوچار معرفی می‌شوند (Tan et al., 2016). در مطالعه حاضر، با توجه به نتایج FTIR، وجود گروه‌های عامل حاوی اکسیژن فعال (مانند هیدروکسیل و کربوکسیل) بیشتر هیدروچار، در مقایسه با بیوچار (به عنوان جذب شیمیایی) و همچنین مقادیر بالاتر از

سطح ویژه و تخلخل هیدروچار در مقایسه با بیوچار (جذب فیزیکی) به عنوان دو مکانیسم برتر تثبیت نیکل توسط هیدروچار در مقایسه با بیوچار معرفی می‌شوند. در مطالعات قبلی نشان داده شده است که به دلیل وجود مقادیر بیشتری از گروه‌های عاملی اکسیژن در سطح هیدروچار، ظرفیت جذب هیدروچار بسیار بیشتر از بیوچار است (Liu et al., 2010; Elaigwu et al., 2014). بر اساس نتایج مطالعات Li et al. (2019)، گروه‌های عاملی سطحی سبب ایجاد تبادل یونی فلزات سنگین با کاتیون‌هایی مانند Ca^{2+} و Mg^{2+} بر روی هیدروچارها می‌شوند که این فرضیه، می‌تواند سبب ارجحیت بیشتر از تثبیت نیکل توسط هیدروچار نسبت به بیوچار در مطالعه حاضر باشد. همچنین، الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، گروه‌های کربوکسیلیک، فنولیک و اتر موجود بر روی سطوح هیدروچار می‌توانند با اهدای جفت الکترون، کمپلکس‌هایی با فلزات سنگین تشکیل دهند و سبب تثبیت عنصر سنگین شوند (Xue et al., 2012). ایجاد فرایند رسوب یا رسوب مجدد فلزات سنگین با مواد معدنی (به عنوان مثال، فسفات‌ها و کربنات‌ها) در هیدروچار، مکانیسم مهم دیگری است که مسئول تثبیت فلزات سنگین است (Deng et al., 2020). علاوه بر جذب مستقیم فلزات سنگین توسط بیوچار و هیدروچار، این بهسازیها همچنین می‌توانند به طور غیرمستقیم جذب یا تثبیت فلزات سنگین را در خاک با تأثیر بر خواص خاک افزایش دهند (He et al., 2019). کاربرد این بهسازیها می‌تواند CEC خاک را افزایش داده و به طور طبیعی باعث ایجاد مکان‌های تبادل کاتیونی بیشتر در خاک برای جذب فلزات سنگین از طریق تبادل کاتیونی شوند. علاوه بر این، کاربرد این بهسازیها باعث افزایش محتوای کربن آلی خاک می‌شود که به دلیل کمپلکس شدن فلزات سنگین با آن، تحرک و فراهمی زیستی فلزات سنگین را کاهش می‌دهد (Han et al., 2016).

در مطالعه حاضر، به منظور پیش‌بینی مقادیر واجذبی نیکل، از مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول استفاده شد. با توجه به نتایج بدست آمده (جدول ۶)، این مدل با توجه به دوفازی بودن واجذب نیکل، از قابلیت بالایی (ضرایب تبیین $(R^2) < 0.995$) در پیش‌بینی واجذبی نیکل برخوردار بود.

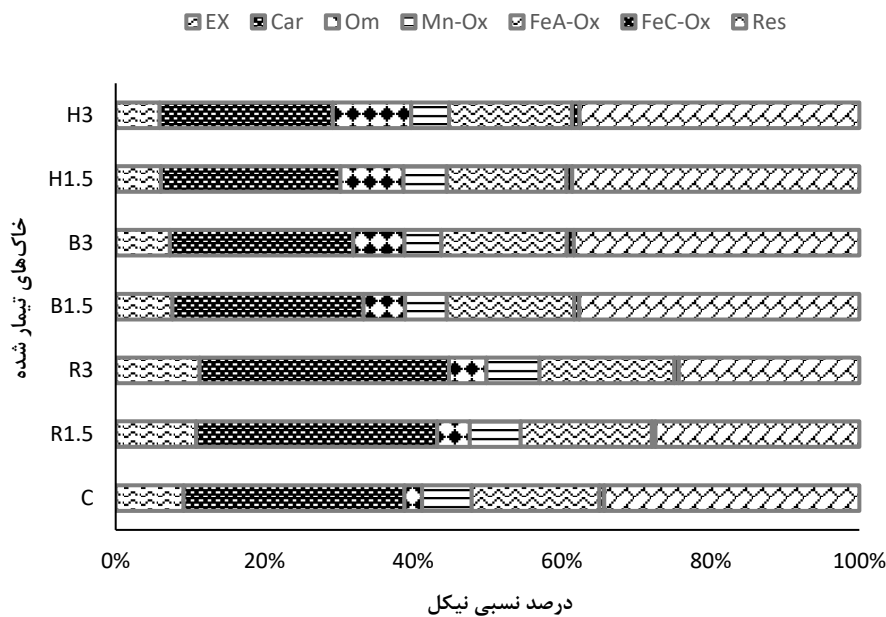
جدول ۶- پارامترهای تخمین زده شده از مدل واکنشی دومرحله‌ای مرتبه اول استفاده شده بر تشریح واجذبی نیکل در خاک‌های تیمار شده

SE	R ²	K ₂	Q ₂	K ₁	Q ₁	خاک‌های تیمار شده
۱۳۰/۱	۹۹۶/۰	۳۴۰/۰	۲۶۸/۱۶	۳۰۹/۲	۲۹۶/۴۱	C
۹۵۶/۰	۹۹۷/۰	۲۵۴/۰	۰۶۸/۱۳	۰۸۱/۲	۴۷۲/۴۵	R1.5
۳۳۴/۱	۹۹۵/۰	۳۷۳/۰	۵۹۵/۱۶	۳۴۲/۲	۸۰۰/۴۵	R3
۹۹۵/۰	۹۹۶/۰	۳۳۵/۰	۶۵۱/۱۵	۲۹۷/۲	۷۶۵/۳۵	B1.5
۶۷۷/۰	۹۹۸/۰	۱۹۸/۰	۰۸۸/۱۱	۰۱۱/۲	۲۵۶/۳۴	B3
۵۵۵/۰	۹۹۸/۰	۲۰۴/۰	۲۱۷/۸	۹۲۸/۱	۱۷۳/۳۴	H1.5
۵۳۲/۰	۹۹۸/۰	۱۳۹/۰	۶۳۸/۶	۸۱۴/۱	۴۴۳/۳۲	H3

مدل دومرحله‌ای مرتبه اول، یکی از مدل‌های قابل قبول می‌باشد که در مطالعات گذشته پیش‌بینی بسیار مناسبی از واجذبی عناصر سنگین در خاک داشته است (Saffari et al., 2015, 2022). بررسی پارامترهای بدست آمده از مدل واکنشی دومرحله‌ای مرتبه اول نشان می‌دهد که کاربرد بهسازیهای بیوچار و هیدروچار در خاک، از پارامترهای Q₁ (بخش لبایل و به راحتی قابل استخراج) و Q₂ (بخش نسبتاً لبایل) پایین‌تری در مقایسه با نمونه شاهد برخوردار هستند، که نشان از اثربخشی این دو بهسازی بر کاهش بخش متحرک نیکل در خاک‌ها دارد. در طرف مقابل، کاربرد میوه سرو خام، به مانند نتایج حاصل از واجذبی، دارای پارامتر Q₁ بالاتری در مقایسه با نمونه شاهد بود، که نشان از افزایش واجذبی نیکل در مقایسه با نمونه شاهد داشته است. مطالعات گذشته نیز، نشان از پایین بودن پارامتر Q₁ از مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول در اثر کاربرد بهسازیهای موثر بر کاهش تحرک عناصر سنگین در مقایسه با نمونه شاهد، داشته اند (Saffari et al., 2015, 2022).

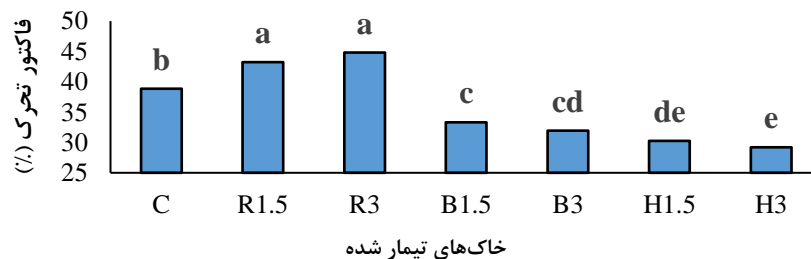
شکل‌های شیمیایی نیکل متأثر از بهسازیهای بیوچار و هیدروچار میوه سرو

درصد نسبی هر یک از شکل‌های شیمیایی نیکل در نمونه خاک‌های شاهد و تیمار شده نشان داد (شکل ۶)، شکل‌های Res و FeC-Ox به ترتیب بیشترین و کمترین درصد از شکل‌های شیمیایی نیکل را به خود اختصاص داده‌اند. بر اساس نتایج، کاربرد هیدروچار و بیوچار سبب کاهش شکل‌های تبدلی، کربناتی، اکسید منگنز و نیکل متصل به اکسید آهن بی‌شکل شد. در طرف مقابل، کاربرد این دو بهسازی سبب افزایش محسوس از شکل‌های آلی و تتمه گردید. کاربرد میوه سرو خام بر خلاف نتایج کاربرد بهسازیهای بیوچار و هیدروچار، سبب افزایش شکل‌های کربناتی، تبدلی، آلی، و اکسیدهای منگنز و کاهش شکل تتمه گردید.



شکل ۶- درصد نسبی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک‌های تیمار شده

به منظور بررسی بهتر از اثربخشی بهسازی‌های مورد مطالعه، مقادیر فاکتور تحرک به دست آمده از شکل‌های شیمیایی هر تیمار (شکل ۷) نشان داد، که کاربرد هیدروچار (۲۹/۲ - ۳۰/۲٪) و بیوچار (۳۱/۹ - ۳۳/۳٪) سبب کاهش معنی دار و کاربرد میوه سرو (۴۳/۲ - ۴۴/۸٪) سبب افزایش معنی دار از این فاکتور در مقایسه با نمونه شاهد (۳۸/۸٪) شده است. بیشترین اثربخشی از بهسازی‌های مورد مطالعه به ترتیب در نمونه‌های H3, H1.5, B3, B1.5 مشاهده گردید.



شکل ۷- فاکتور تحرک نیکل در نمونه خاک‌های تیمار شده (میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای توکی در سطح احتمالی ۵ درصد اختلاف آماری معنی‌داری ندارند)

نتیجه‌گیری کلی

در پژوهش حاضر، به بررسی و مقایسه اثرات هیدروچار و بیوچار یک بیوماس آلی خشبی (میوه سرو خام) بر رفتار نیکل در یک خاک آهکی آلوده به این عنصر، پرداخته شد. بررسی خصوصیات بهسازی‌های مورد مطالعه نشان داد که اعمال فرایند کربونیزاسیون هیدروترومال سبب افزایش بیشتر از سطح ویژه و تخلخل کل بهسازی هیدروچار در مقایسه با نمونه حاصل از فرایند پیرولیز آهسته (بیوچار) شده است. در طرف مقابل، اعمال فرایند پیرولیز آهسته در مقایسه با فرایند کربونیزاسیون هیدروترومال، سبب تخریب گروه‌های عامل اسیدی و حاوی اکسیژن شده است. در بررسی مقادیر واجذب شده از نیکل در خاک‌های تیمار شده، وجود هیدروچار به واسطه سطح ویژه بالاتر (جذب فیزیکی) و وجود گروه‌های عامل اکسیژن دار بیشتر (جذب شیمیایی)، تثبیت بالاتری از نیکل در مقایسه با خاک‌های تیمار شده با بیوچار و نمونه شاهد نشان داد. تغییرات شکل‌های شیمیایی در خاک‌های تیمار شده با بیوچار و هیدروچار نشان از کاهش شکل‌های تبادل، کربناتی، اکسید منگنز و نیکل متصل به اکسید آهن بی شکل و افزایش محسوس از شکل‌های آلی و تنم در مقایسه با نمونه شاهد شد. بررسی فاکتور تحرک نیکل نشان داد که کاربرد هیدروچار و بیوچار سبب کاهش معنی دار و کاربرد میوه سرو سبب افزایش معنی دار این فاکتور در مقایسه

با نمونه شاهد شده است. به طور کلی، علی‌رغم اثربخشی بالاتر از هیدروچار در مقایسه با بیوچار در تثبیت نیکل در خاک، با توجه به خشبی بودن بیوماس میوه سرو، راندمان بالاتری از این بهسازها انتظار می‌رفت که نیاز به اصلاحات فیزیکی یا شیمیایی در مطالعات آبی را طلب می‌کند.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Benavente, V., Calabuig, E., & Fullana, A. (2015). Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 89-98.
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils 1. *Agronomy Journal*, 54(5), 464-465.
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428.
- Cao, X., Ro, K. S., Chappell, M., Li, Y., & Mao, J. (2011). Chemical structures of swine-manure chars produced under different carbonization conditions investigated by advanced solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. *Energy & Fuels*, 25(1), 388-397.
- Chen, Z., Ma, L., Li, S., Geng, J., Song, Q., Liu, J., ... & Li, S. (2011). Simple approach to carboxyl-rich materials through low-temperature heat treatment of hydrothermal carbon in air. *Applied Surface Science*, 257(20), 8686-8691.
- Deng, J., Li, X., Wei, X., Liu, Y., Liang, J., Song, B., ... & Huang, W. (2020). Hybrid silicate-hydrochar composite for highly efficient removal of heavy metal and antibiotics: Co-adsorption and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124097.
- Elaigwu, S. E., Rocher, V., Kyriakou, G., & Greenway, G. M. (2014). Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3467-3473.
- Fei, Y. H., Zhao, D., Liu, Y., Zhang, W., Tang, Y. Y., Huang, X., ... & Liu, C. (2019). Feasibility of sewage sludge derived hydrochars for agricultural application: Nutrients (N, P, K) and potentially toxic elements (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd). *Chemosphere*, 236, 124841.
- Fuertes, A. B., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., ... & Maciás, F. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48(7), 618-626.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 679.
- Guerrero, M., Ruiz, M. P., Alzueta, M. U., Bilbao, R., & Millera, A. (2005). Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1-2), 307-314.
- Guiotoku, M., Rambo, C. R., Hansel, F. A., Magalhães, W. L. E., & Hotza, D. (2009). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials. *Materials Letters*, 63(30), 2707-2709.
- Han, L., Ro, K. S., Sun, K., Sun, H., Wang, Z., Libra, J. A., & Xing, B. (2016). New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 50(24), 13274-13282.
- Hannan, F., Huang, Q., Farooq, M. A., Ayyaz, A., Ma, J., Zhang, N., ... & Islam, F. (2021). Organic and inorganic amendments for the remediation of nickel contaminated soil and its improvement on *Brassica napus* growth and oxidative defense. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125921.
- Hassan, M. U., Chattha, M. U., Khan, I., Chattha, M. B., Aamer, M., Nawaz, M., & Khan, T. A. (2019). Nickel toxicity in plants: reasons, toxic effects, tolerance mechanisms, and remediation possibilities—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12673-12688.
- He, H., Zhang, N., Chen, N., Lei, Z., Shimizu, K., & Zhang, Z. (2019). Efficient phosphate removal from wastewater by MgAl-LDHs modified hydrochar derived from tobacco stalk. *Bioresource Technology Reports*, 8, 100348.
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247-1253.
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Ab Rahim, M. H., Park, J. W., & Kim, H. J. (2019). Hydrothermal



- carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 130, 105384.
- Krylova, A. Y., & Zaitchenko, V. M. (2018). Hydrothermal carbonization of biomass: a review. *Solid Fuel Chemistry*, 52(2), 91-103.
- Kumar, S., Loganathan, V. A., Gupta, R. B., & Barnett, M. O. (2011). An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2504-2512.
- Li, B., Guo, J. Z., Liu, J. L., Fang, L., Lv, J. Q., & Lv, K. (2020). Removal of aqueous-phase lead ions by dithiocarbamate-modified hydrochar. *Science of The Total Environment*, 714, 136897.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394.
- Li, F., Zimmerman, A. R., Zheng, Y., Yang, Y., Huang, J., Zhang, Y., ... & Gao, B. (2021). P-enriched hydrochar for soil remediation: Synthesis, characterization, and lead stabilization. *Science of the Total Environment*, 783, 146983.
- Li, Y., Tsend, N., Li, T., Liu, H., Yang, R., Gai, X., ... & Shan, S. (2019). Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals. *Bioresourc Technology*, 273, 136-143.
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., ... & Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), 421-428.
- Liu, Z., Zhang, F. S., & Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, 89(2), 510-514.
- Liu, Z., Zhang, F. S., & Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, 89(2), 510-514.
- Loeppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and gypsum. *Methods of soil analysis. Part, 3*, 437-474.
- Mishra, S., Bharagava, R. N., More, N., Yadav, A., Zainith, S., Mani, S., & Chowdhary, P. (2019). Heavy metal contamination: an alarming threat to environment and human health. In *Environmental Biotechnology: For sustainable future* (pp. 103-125). Springer, Singapore.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., ... & 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.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., & Harris, W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
- Naseer, A., Jamshaid, A., Hamid, A., Muhammad, N., Ghauri, M., Iqbal, J., ... & Shah, N. S. (2019). Lignin and lignin based materials for the removal of heavy metals from waste water-an overview. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(3), 315-345.
- Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 961-1010.
- Ramola, S., Mishra, T., Rana, G., & Srivastava, R. K. (2014). Characterization and pollutant removal efficiency of biochar derived from baggase, bamboo and tyre. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(12), 9023-9039.
- Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H., & Coronella, C. J. (2013). Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy*, 49, 86-94.
- Reza, M. T., Rottler, E., Herklotz, L., & Wirth, B. (2015). Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresourc Technology*, 182, 336-344.
- Saffari, M. (2018). Response surface methodological approach for optimizing the removal of cadmium from aqueous solutions using pistachio residues biochar supported/non-supported by nanoscale zero-valent iron. *Main Group Metal Chemistry*, 41(5-6), 167-181.
- Saffari, M. (2019). Evaluation of Cadmium Behavior in a Calcareous Soil as Affected by Walnut-Shell Residues Biochars Coated by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(6), 1437-1451. (In Farsi)
- Saffari, M., & Moazallahi, M. (2022). Nickel behavior as affected by various physical-chemical modified

- biochars of cypress cones in a calcareous nickel-spiked soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 1-18.
- Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J., & Ghasemi-Fasaei, R. (2015). Stabilization of nickel in a contaminated calcareous soil amended with low-cost amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 15(4), 896-913.
- Saffari, M., Vahidi, H., & Moosavirad, S. M. (2020). Effects of pristine and engineered biochars of pistachio-shell residues on cadmium behavior in a cadmium-spiked calcareous soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66(7), 942-956.
- Shaaban, A., Se, S. M., Mitan, N. M. M., & Dimin, M. F. (2013). Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. *Procedia Engineering*, 68, 365-371.
- Shaheen, S. M., Shams, M. S., Khalifa, M. R., Mohamed, A., & Rinklebe, J. (2017). Various soil amendments and environmental wastes affect the (im) mobilization and phytoavailability of potentially toxic elements in a sewage effluent irrigated sandy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142, 375-387.
- Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11-12), 1469-1482.
- Singh, J. P., Karwasra, S. P. S., & Singh, M. (1988). Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, 146(5), 359-366.
- Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 260-264.
- Sumner, M. E., & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 1201-1229.
- Tan, X. F., Liu, Y. G., Gu, Y. L., Xu, Y., Zeng, G. M., Hu, X. J., ... & Li, J. (2016). Biochar-based nanocomposites for the decontamination of wastewater: a review. *Bioresource Technology*, 212, 318-333.
- Van Vinh, N., Zafar, M., Behera, S. K., & Park, H. S. (2015). Arsenic (III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(4), 1283-1294.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011.
- Xia, Y., Liu, H., Guo, Y., Liu, Z., & Jiao, W. (2019). Immobilization of heavy metals in contaminated soils by modified hydrochar: Efficiency, risk assessment and potential mechanisms. *Science of the Total Environment*, 685, 1201-1208.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., & Ro, K. S. (2012). Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200, 673-680.
- Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., & Liu, L. (2019). Insights into biochar and hydrochar production and applications: a review. *Energy*, 171, 581-598.
- Zheng, A., Zhao, Z., Chang, S., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., ... & Li, H. (2015). Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresource Technology*, 176, 15-22.