



تحقیقات آب و خاک ایران | دوره ۵۲ | شماره ۱۲ | اسفند ۱۴۰۰ (ص ۳۰۴۷-۳۰۵۸)

<https://dx.doi.org/10.22059/ijswr.2021.333868.669131>

(مقاله علمی - پژوهشی)

Evaluation of Animal Bone and Its Bone Char Application Effects on Desorption Kinetics and Chemical forms of Nickel in a Saline Calcareous Soil

MAHBOUB SAFFARI^{1*}, MASOMEH MOAZALLAHI², SINA MODIRI³

1. Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.

2. Independent Researcher, PhD of Soil Science.

3. Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.

(Received: Nov. 12, 2021- Revised: Dec. 5, 2021- Accepted: Dec. 27, 2021)

ABSTRACT

In the present study, the efficiency of animal bone (RB) and its bone char (BC) (from the pyrolysis process at 500 °C) application effects on nickel (Ni) behavior was evaluated in a Ni-spiked calcareous soil. For this purpose, RB and BC at 1.5 and 3% (w/w) were added separately to Ni-spiked soil (350 mg kg⁻¹) and after incubation process (3 months) under field capacity moisture, soil Ni behavior were investigated through desorption kinetics and sequential extraction techniques, in the laboratory of environment department, graduate university of advanced technology, Kerman (1399). Based on the results, BC due to the very high specific surface area (95.9 m² g⁻¹), the process of nickel exchange with calcium in its surface, and the formation of orthophosphate-Ni surface complex caused a significant reduction of Ni desorption compared to the control soil sample (without treatment). The mechanism of hydrogen ion release in RB-treated soil increased the Ni desorption compared to the control sample. The results of chemical forms of Ni in soils treated with BC and RB, showed a significant decrease (43.23-23.22%) and increase (15-97-9.9%) in Ni mobility factor, respectively, compared to the control sample (38.8%). The Two first-order reactions model, considering the biphasic process of Ni desorption in all soil samples, showed a good prediction (R²>99%) of Ni desorption kinetics. In general, the results of this study showed that the pyrolysis process, by changing the physical and chemical structure of RB, has improved the stabilizing properties of CB and finally stabilized soil Ni, which requires more attention to the application and increase of efficiency (physical and chemical modifications) of this stabilizer in future research.

Keywords: Sequential Extraction, Chemical Stabilization, Nickel, Motility Factor, Bone Biochar.

ارزیابی اثرات کاربرد استخوان حیوانی و بن چار حاصل از آن بر سینتیک و جذب و شکل‌های شیمیایی نیکل در یک خاک آهکی شور

محبوب صفاری^{*}، معصومه معاذالهی^۲، سینا مدیری^۳

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

۲. پژوهشگر مستقل، دکتری علوم خاک.

۳. گروه مهندسی پلیمر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۸/۲۱ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۹/۱۴ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۱۰/۶)

چکیده

در مطالعه حاضر، کارایی اثرات کاربرد استخوان دامی (RB) و بن چار (BC) تولید شده از آن (طی فرایند پیرولیسیس در دمای ۵۰۰°C)، بر رفتار نیکل در یک خاک آهکی آلوده شده به این عنصر، مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، RB و BC در سطوح ۱/۵ و ۳٪ (وزنی/وزنی) به صورت جداگانه به خاک آلوده به نیکل (۳۵۰ میلی‌گرم نیکل بر کیلوگرم خاک) افزوده شده و پس از اعمال فرایند خوابانیدن (۳ ماه) تحت رطوبت ظرفیت زراعی، رفتار نیکل در خاک، طی تکنیک‌های سینتیک و جذب و عصاره‌گیری دنباله‌ای، در آزمایشگاه گروه پژوهشی محیط‌زیست، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان (سال ۱۳۹۹)، بررسی گردید. بر اساس نتایج، BC باتوجه به سطح ویژه بسیار بالا (۹۵/۹ m² g⁻¹)، ایجاد فرایند تبادل با نیکل از طریق کلسیم موجود در سطح خود و تشکیل کمپلکس سطحی ارتوفسفات - نیکل، سبب کاهش معنی‌دار نیکل و جذب شده در مقایسه با نمونه خاک شاهد (بدون اعمال تیمار) شد. در طرف مقابل، RB با داشتن سطح ویژه بسیار پایین (۰/۹۶ m² g⁻¹) و مکانیسم آزادسازی یون هیدروژن در خاک، سبب افزایش و جذب نیکل در خاک، در مقایسه با نمونه شاهد شد. بررسی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک‌های تیمار شده با BC و RB، به ترتیب نشان از کاهش (۳۳/۲۲ - ۴۳/۲٪) و افزایش (۱۵/۹ - ۲۰/۹۷٪) معنی‌دار فاکتور تحرک نیکل در مقایسه با نمونه شاهد (۳۸/۸٪) شد. معادله دومرحله‌ای مرتبه اول، باتوجه به روند دوفازی و جذب نیکل در همه نمونه‌های خاک، پیش‌بینی مناسبی (R² > ۹۹٪) از سینتیک و جذب نیکل نشان داد. به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد، فرایند پیرولیسیس با تغییر ساختار فیزیکی و شیمیایی RB، سبب بهبود خصوصیات تثبیت‌کنندگی BC و درنهایت تثبیت نیکل خاک شده است، که لزوم توجه به کاربرد و افزایش کارایی (اصلاحات فیزیکی و شیمیایی) بیشتر از این تثبیت‌کننده در تحقیقات آتی را طلب می‌کند.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیری دنباله‌ای، تثبیت شیمیایی، نیکل، فاکتور تحرک، بیوچار استخوان

مقدمه

با برخی عناصر در برخی آنزیم‌ها، مشکلات تنفسی، سقط جنین و بیماری‌های پوستی در انسان می‌شود (Genchi et al., 2020). احتراق سوخت‌های فسیلی، استخراج و آبکاری فلزی نیکل به‌عنوان منابع اصلی از مقادیر بالای نیکل در خاک معرفی می‌شوند (Wuana, and Okieimen, 2011).

به‌منظور مقابله با آلودگی خاک به فلزات سنگین در خاک از تکنیک‌های مختلفی نظیر روش‌های الکتروکینتیک، شستشوی خاک، خاک‌برداری و ... استفاده می‌شود، که اکثر این روش‌ها هزینه بر بوده و سبب آسیب رساندن به بخش زنده خاک می‌شوند (Liu et al., 2018). روش‌های زیست‌پالایی، نیز به دلیل زمان بر

در دهه‌های اخیر، با رشد سریع صنایع در جهان، آلودگی خاک، به‌عنوان یکی از ارکان مهم تخریب خاک، افزایش چشم‌گیری داشته است. عناصر سنگین، بر خلاف آلاینده‌های آلی، تخریب‌پذیر نبوده و با تجمع زیستی نسبتاً زیاد، از طریق زنجیره غذایی در بدن جانوران و گیاهان، اثرات فیزیولوژیکی مهلکی بر سلامت انسان می‌گذارند (Mishra et al., 2019). نیکل یکی از عناصر سنگین می‌باشد که علی‌رغم ضروری بودن برای پستانداران (و حتی گیاهان) (Shahzad et al., 2018)، مقادیر زیاد آن در محیط، سبب ایجاد اختلال در مسیرهای متابولیکی (با جایگزینی

بالای جذب فلزات سنگین در ساختار سطحی آن، باعث تبادل کلسیم با یون‌های عنصری شده و آلاینده را از محلول‌های آبی حذف می‌کند (Pan et al., 2009).

به‌منظور بررسی کارایی تثبیت‌کننده‌های مختلف بر رفتار عناصر در خاک می‌توان از روش‌های سینتیک واجذبی، شکل‌های شیمیایی (عصاره‌گیری دنباله‌ای)، همدمای جذب سطحی عناصر در خاک و قابلیت دسترسی برای گیاهان و میکروارگانیسم‌ها استفاده نمود. کاهش بیشتر از واجذبی و همچنین کاهش شکل‌های شیمیایی متحرک (شکل‌های تبدالی و کربناتی) هر عنصر، نشان از کارایی بالاتر هر تثبیت‌کننده در تثبیت عناصر در خاک دارد (Saffari et al., 2020).

هدف از انجام این مطالعه، بررسی کارایی استخوان خام و بیوچار تولید شده از آن (بن چار) بر تثبیت نیکل در یک خاک آهکی، با استفاده از روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای و سینتیک واجذبی نیکل می‌باشد. در این مطالعه، همچنین ساختارهای شیمیایی و مورفولوژیکی هر دو به‌ساز بررسی و با یکدیگر مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

تهیه بن چار و ویژگی‌های شیمیایی و مورفولوژیکی آن در این پژوهش، استخوان خام ساق گاو پس از تهیه و خشک شدن در محیط اتاق، به‌منظور حذف چربی‌ها، پروتئین‌ها و مواد ناخالص روی استخوان، سه مرتبه با آب داغ به مدت ۱۰ دقیقه شستشو و سپس در آون در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند (Rezaee et al., 2013). استخوان‌ها، به ذرات کوچک (۵/۰ تا ۱ سانتی‌متر) خرد شده و به درون رآکتور ساخت بیوچار منتقل شدند. دمای ساخت بن چار، ۵۰۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ماند در حضور گاز نیتروژن (۵ لیتر در دقیقه، به مدت ۵ دقیقه)، ۴ ساعت بود (Saffari et al., 2020). استخوان خام و بن چار تولیدی هر دو در داخل آسیاب، به ذرات کوچک (۱۰-۲۰ میکرومتر) خرد شدند. به‌منظور بررسی ساختار فیزیولوژی و شیمیایی به‌سازها، از تکنیک‌های CHN آنالایزر (vario MACRO CHNS)، طیف‌سنجی 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

به‌منظور بررسی اثرات دو به‌ساز استخوان خام و بیوچار حاصل از آن بر رفتار نیکل در خاک، یک نمونه خاک سطحی (عمق ۳۰-۰

بودن و پاک‌سازی مقادیر کم از فلزات، با محدودیت‌های جدی روبرو می‌باشند. مطالعات گذشته نشان داده است، خطرات آلاینده‌های غیرآلی مرتبط با غلظت‌های متحرک و قابل‌دسترس هر عنصر می‌باشد و غلظت کل عنصر نمی‌تواند معیار مناسبی از خطرات آلودگی عناصر سنگین باشد (Saffari et al., 2015). روش تثبیت (غیر متحرک کردن آلاینده‌ها)، یکی از روش‌های آسان و ارزان‌قیمت پالایش عناصر سنگین در خاک می‌باشد که در آن از یک به‌ساز طبیعی یا سنتزی به‌منظور افزایش شکل‌های با تحرک کمتر استفاده می‌شود. استفاده از این روش در حجم وسیع از خاک‌های آلوده از قابلیت اجرایی بیشتری در مقایسه با سایر روش‌ها (به‌خصوص روش‌های فیزیکی) برخوردار است (Hu et al., 2016). در مطالعات گذشته از به‌سازهای مختلف 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 ... به‌منظور تثبیت نیکل در خاک‌های آلوده استفاده شده است. در سال‌های اخیر، به‌واسطه قیمت‌های بالا و اثرات نامطلوب برخی از به‌سازها بر محیط‌زیست، تمرکز بر به‌سازهای دوستدار محیط‌زیست و ارزان‌قیمت همچون بیوچار رو به افزایش می‌باشد. بیوچار به‌واسطه ساختمان متخلخل، سطح ویژه بالا، سطح باردار و گروه‌های عامل خاصی (کربوکسیل، کربونیل و غیره)، می‌تواند بر انتقال، تغییر شکل و قابلیت دسترسی آلاینده‌ها در خاک اثر بگذارد (Aneae et al., 2020).

استخوان به‌عنوان یکی از پسماندهای صنایع گوشتی، با تولید بیش از ۵۰۰۰۰۰ تن در سال، با وجود ترکیبات مهمی مانند هیدروکسی آپاتیت در ساختار خود، به‌عنوان جاذب ویژه آلاینده‌های مختلف معرفی می‌شود. اعمال فرآیند پیرولیسیس یا کلسیناسیون جزئی استخوان، منجر به تولید ترکیبی به نام "بیوچار استخوان" یا "بن چار" با خواص منحصر به فرد در مقایسه با استخوان خام می‌شود، که در تصفیه آلاینده‌های آلی و معدنی در فاضلاب و پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود (Hassan et al., 2008). این ماده به‌عنوان یک جاذب همه‌کاره برای حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها از جمله عناصر سنگین، فلوراید و رنگ‌ها در محیط آبی استفاده می‌شود (Wang et al., 2020; Ghanizadeh, 2019, 2020; Shahid et al., 2011; Alkurdi et al., 2019, 2020; and Asgari, 2019, 2020). بر اساس مطالعات انجام شده، بن چار با سه مکانیسم؛ تبادل یونی، واکنش‌های انحلال و رسوب و تشکیل کمپلکس با آلاینده‌ها، سبب جذب آلاینده‌ها در محلول‌های آبی می‌شود (Chojnacka, 2005; Mendoza-Castillo et al., 2015). وجود هیدروکسی آپاتیت در ساختار اصلی بن چار، علاوه بر توانایی

و نیکل قابل دسترس، به ترتیب، با عصاره‌گیرهای ۴ مولار اسید نیتریک (Sposito et al., 1982) و (Lindsay and Norvell, 1978) استخراج و توسط دستگاه طیف‌سنجی 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 pH 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 به دست آمده که با توجه به طبقه‌بندی خاک‌های قلیایی آلوده به نیکل (بیش از ۱۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، عاری از آلودگی نیکل بود.

سانتی‌متر) از زمین کشاورزی زیر کشت گندم، در دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، تهیه گردید. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه با روش‌هایی معمول اندازه‌گیری شد. بافت خاک و کربنات کلسیم معادل به ترتیب با استفاده از روش هیدرومتر (Bouyoucos, 1962) و تیتراسیون با اسید کلریدریک (Loeppert and Suarez, 1996)؛ pH و EC خاک به ترتیب در خمیر اشباع و عصاره خمیر اشباع؛ ماده آلی خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی به ترتیب با روش اکسیداسیون مرطوب (Nelson and Sommers 1996) و جایگزینی کاتیون‌های قابل تعویض با استات سدیم (Sumner and Miller 1996)، مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. مقادیر نیکل کل

جدول ۱- برخی خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک مورد مطالعه

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

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 اندازه‌گیری شد. این بخش از آزمایش در سه تکرار انجام شد.

در نهایت داده‌های خروجی از واجدبی نیکل بر معادله دومرحله‌ای 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 واجدب شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در زمان t، Q₁ (میلی‌گرم بر کیلوگرم) بخش لبایل عنصر 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، شامل نسبت خاک به استخراج‌کننده، محلول استخراج‌کننده، زمان تکان دادن، نام اشکال استخراج شده و مخفف هر شکل شیمیایی را نشان داده است. در این روش، شکل‌های شیمیایی عناصر به ۷ شکل تقسیم شده است که شکل باقی‌مانده (Res) در این روش به صورت

اعمال تیمار و فرایند خوابانیدن

پژوهش حاضر در قالب طرح کاملاً تصادفی (سه تیمار) 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، استخوان خام (RB) و بیوجار حاصل از آن (BC) به صورت جداگانه در سطوح ۱/۵ و ۳ درصد (وزن/وزن) به خاک اضافه شدند (RB3، RB1.5، BC3، BC1.5). 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 آزمایش‌ها سینتیک واجدبی و شکل‌های شیمیایی نیکل نگهداری شدند.

سینتیک واجدبی و شکل‌های شیمیایی نیکل

در بررسی سینتیک واجدبی نیکل در خاک‌های تیمار شده، نمونه‌های ۵ گرمی خاک‌های تیمار شده، به لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و سپس مقدار ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره‌گیر ۰/۱ مولار به نمونه‌ها افزوده شده و در دستگاه EDTA تکان‌دهنده (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

برای مقایسه میانگین‌ها از آنالیز واریانس و آزمون‌های چند دامنه‌ای توکی در محیط نرم‌افزار SAS 9.1.3 استفاده شد. برای ترسیم نمودارها و همبستگی ساده بین برخی پارامترها، به ترتیب از نرم‌افزار Microsoft Excel 2010 و SPSS 26 استفاده شد. لازم به ذکر است، پژوهش حاضر در سال ۱۳۹۹، در گروه پژوهشی محیط‌زیست، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، انجام گرفته است.

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 به‌عنوان شکل باقی‌مانده لحاظ شد. همچنین به‌منظور اثربخشی به‌سازها بر میزان تحرک نیکل، ضریب تحرک نیکل ((شکل تبدالی + شکل کربناتی/مجموع شکل‌های شیمیایی) $\times 100$) محاسبه گردید.

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

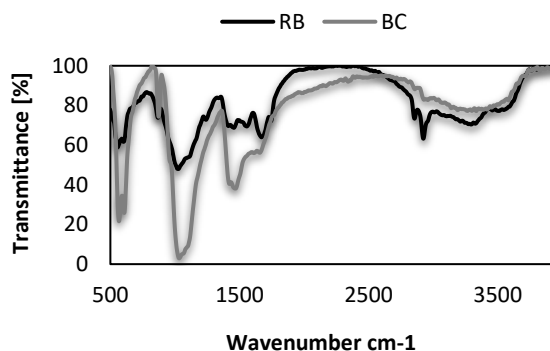
مرحله عصاره‌گیری	شکل شیمیایی استخراج شده	نسبت خاک به عصاره‌گیر	زمان تکان دادن	غلظت عصاره‌گیر	نماد
۱	تبدالی	۲/۵ : ۱۰	۲ ساعت	۱ مولار نیترات منیزیم	EX
۲	کربناتی	۲/۵ : ۱۰	۵ ساعت	۱ مولار استات سدیم (پ هاش ۵)	Car
۳	آلی*	۲/۵ : ۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۷ مولار هیپوکلریت سدیم (پ هاش ۸/۵)	Om
۴	متصل به اکسیدهای منگنز	۲/۵ : ۱۰	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۱ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید (پ هاش ۲)	Ox-Mn
۵	متصل به اکسیدهای آهن بی شکل	۲/۵ : ۲۵	۳۰ دقیقه در آب ۵۰ درجه	۰/۲۵ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید + ۰/۲۵ مولار اسید هیدروکلرید	Ox-FeA
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	Ox-FeC

*سه مرتبه تکرار

نتایج و بحث

خصوصیات فیزیکوشیمیایی و مورفولوژیکی RB و BC

بررسی طیف‌های به‌دست‌آمده از تکنیک FTIR نمونه‌های RB و BC (شکل ۱) نشان داد که اعمال فرایند پیرولیسیس بر نمونه RB سبب افزایش شدت طول موج‌های ۵۶۶، ۶۱۰، ۱۰۳۵، ۱۴۵۰ و ۱۶۲۰ cm^{-1} در BC شده است، که این باندها نشان از وجود ساختار هیدروکسی آپاتایت دارد (et al., 2011 Younesi; et al., 2010; Xu et al., 2008 Figueiredo).



شکل ۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز به‌سازهای مورد استفاده در مطالعه

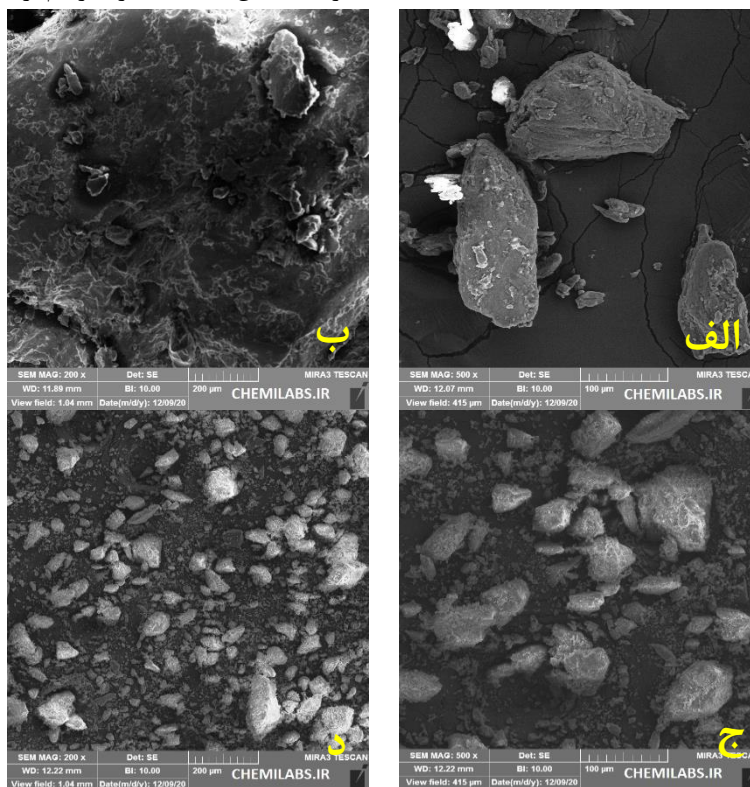
در طرف مقابل، اعمال فرایند پیرولیسیس سبب حذف گروه‌های عامل با ساختار ارتعاشی در طول موج‌های ۲۸۶۰ -

2930 cm^{-1} (نشان از وجود گروه‌های عامل C-H stretching)، 1743 cm^{-1} (گروه عامل C=O stretching)، 1556 cm^{-1} (گروه عامل C=C stretching) و 812 cm^{-1} (گروه CO_3^{2-}) گردید (et al., 2010 Figueiredo). تغییرات طیفی گروه کربنات (CO_3^{2-}) با طول موج 873 cm^{-1} در هر دو نمونه یکسان و تغییرات خاصی را نشان نداد (al et Xu, 2008). یافته‌های به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی BC در مطالعه حاضر، مطابق با یافته‌های سایر محققان بود (Shahid et al., 2019; Jia et al., 2018). به‌طور کلی، طیف‌سنجی FTIR نشان داد که پیرولیسیس سبب غنی‌شدگی گروه‌های عامل فسفات و کاهش گروه‌های عامل کربن‌دار در نمونه BC نسبت به نمونه RB شده است، که این تغییرات در بررسی مقادیر آنالیز عنصری نیز مشهود بود (جدول ۳). اعمال فرایند پیرولیسیس سبب کاهش مقادیر کربن نمونه BC (۹/۷۲٪) نسبت به RB (۱۵/۲۷٪) شد. همچنین بررسی مقادیر کمی هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در نتیجه فرایند پیرولیسیس، نشان از کاهش این عناصر در ترکیب BC نسبت به RB داشت (جدول؟؟). در مطالعات (Mendoza-Castillo et al., 2015)، مقادیر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در BC به ترتیب برابر با ۱۱/۶۵، ۱/۰۳، ۱/۲۱ و ۰/۰۶٪ بود.

جدول ۳- برخی خصوصیات شیمیایی و عنصری استخوان خام و بیوجار تولید شده از آن

نوع نمونه	آنالیز عنصری					نتایج EDX
	N(%)	C(%)	S(%)	H(%)		
استخوان خام	۴/۳۶	۱۵/۳۷	۰/۲۱	۲/۷	۲۶/۹۶	Mg ۲/۱۵
بن چار	۲/۳۳	۹/۷۲	۰/۱	۰/۸۳	۵۹/۳۶	Ca ۳/۸۲

شکل ۲، مورفولوژی نمونه‌های RB و BC در مقیاس‌های مختلف را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، ایجاد فرایند پیرولیسیس سبب از بین رفتن مورفولوژی نسبتاً منظم سطح RB شده است که در نتیجه آن یک ساختار متراکم از BC قابل مشاهده است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نمونه‌های مورد مطالعه (الف و ب: به ترتیب تصویر نمونه RB در مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ میکرومتر؛ ج و د: به ترتیب به ترتیب تصویر نمونه BC در مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ میکرومتر).

۶/۴۹ نانومتر بود، در حالی که این مقادیر به ترتیب در بن چار ۹۵/۹ مترمربع بر گرم، ۰/۲۳۶ سانتیمتر مکعب بر گرم و ۹/۸۶۳ نانومتر به دست آمد. (Shahid et al., 2019) در بررسی تولید بن چار تولیدی از استخوان گاو (در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت) مقادیر مساحت سطح ویژه، حجم تخلخل کل و قطر تخلخل متوسط را به ترتیب ۷۹/۳۴ مترمربع بر گرم، ۰/۰۴۱ سانتیمتر مکعب بر گرم و ۲/۰۹ نانومتر گزارش کردند.

سینتیک و جذب نیکل متأثر از BC و RB

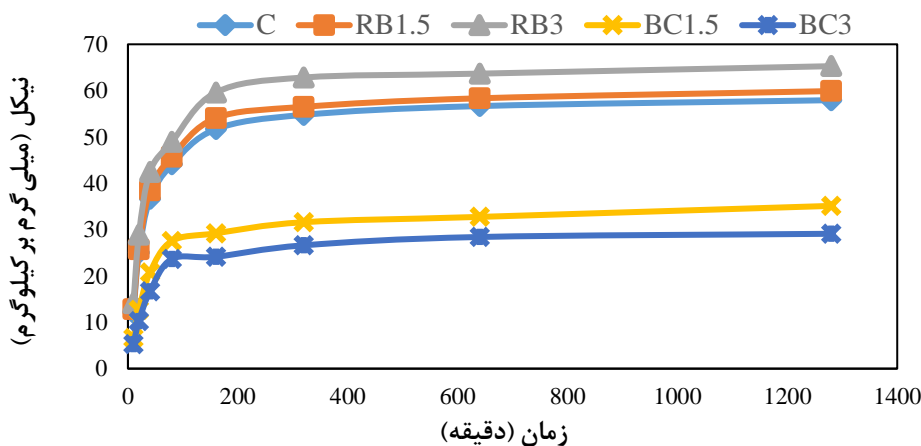
شکل ۳، روند تغییرات جذب نیکل در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، روند دوفازی جذب نیکل در همه نمونه‌های مورد مطالعه، نشان از جذب با سرعت بالا در زمان‌های ابتدایی (۸۰ دقیقه ابتدایی جذب) و جذب با سرعت کمتر در ادامه فرایند و در نهایت به تعادل رسیدن جذب نیکل دارد.

به عبارت دیگر، BC دارای اجزای هندسی کوچک‌تر، ساختار نامنظم و سطح ناهموارتر (در واحد سطح) نسبت به RB بود. بررسی مقادیر کمی بخش‌های غیرآلی به دست آمده از آنالیز EDX در جذب‌های مورد مطالعه (جدول ۳) نشان داد که دو کاتیون اصلی مهم کلسیم و منیزیم که در فرایند تبادل یونی با اجزای فلزی نقش مهمی را ایفا می‌کنند (Pan et al., 2009)، در جذب BC مقادیر بسیار بیشتری را نسبت به RB به خود اختصاص داده‌اند. da Luz Mesquita و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی مورفولوژی بن چار نشان دادند که بن چار تولیدی دارای تخلخل زیاد و ساختار نامنظمی در سطح خود می‌باشد.

بررسی شاخص‌های سطح ویژه و تخلخل به سازه‌های مورد مطالعه نشان داد (جدول ۴) که مقادیر مساحت سطح ویژه، حجم تخلخل کل و قطر تخلخل متوسط به ترتیب در استخوان خام ۰/۹۶ مترمربع بر گرم، ۰/۰۰۱ سانتیمتر مکعب بر گرم و

جدول ۴- بررسی مقادیر سطح ویژه، حجم تخلخل و اندازه تخلخل در استخوان خام و بن چار حاصل از آن

بهباز	مساحت سطح ویژه (g ⁻¹ m ²)	تخلخل کل (g ⁻¹ cm ³)	قطر تخلخل متوسط (nm)
استخوان خام	۰/۹۶	۰/۰۰۱	۶/۴۹
بن چار	۹۵/۹	۰/۲۳۶	۹/۸۶



شکل ۳- رهاسازی تجمعی نیکل (میلی گرم بر کیلوگرم) در نمونه‌های تیمار شده

گذشته گزارش شده است (Saffari et al., 2015, 2020). نتایج حاصل از تجزیه واریانس اثرات تیمارهای مختلف بر واژدبی نیکل در زمان‌های مختلف واژدبی (جدول ۵) نشان از معنی‌دار بودن منبع تغییرات در سطح یک درصد از آزمون توکی داشت.

رهاسازی مقادیر بالاتر و کمتر از نیکل در زمان‌های مختلف از فرایند واژدب، به ترتیب نشان از بخش‌های قابل دسترس و کمتر قابل دسترس نیکل در نمونه‌های خاک دارد. ایجاد فرایند دوفازی از واژدبی عناصر سنگین در خاک، در بسیاری از مطالعات

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

منابع تغییرات	درجه آزادی	T10	T20	T40	T80	T160	T320	T640	T1280
تیمار	۴	۴۷/۱۷**	۲۱۳/۵۱**	۳۹۶/۴**	۳۹۸**	۷۶۲/۱**	۷۸۹/۲۵**	۷۸۲/۸**	۷۸۸/۱**
ضریب تغییرات	-	۳/۵۴	۲/۸۲	۲/۷۳	۷/۴۷	۱/۷۸	۳/۶۷	۲/۶۷	۲/۳۱

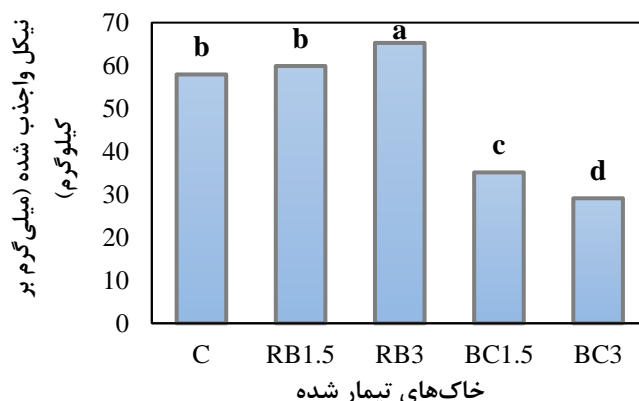
خاک‌های تیمار شده	میانگین
C	۱۲/۱۱ ^{b*}
RB1.5	۱۲/۸۱ ^b
RB3	۱۴/۱۰ ^a
BC1.5	۶/۵۷ ^c
BC3	۵/۳۰ ^d

T: زمان‌های سینتیک واژدبی 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.

نیکل تجمعی رهاسازی شده در زمان انتهایی واژدب (۱۲۸۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، کاربرد BC در سطوح ۱/۵ و ۳٪ به ترتیب سبب کاهش ۴۰ و ۴۹/۷٪ رهاسازی نیکل در مقایسه با نمونه شاهد شدند. در طرف مقابل، کاربرد استخوان خام در سطوح ۱/۵ و ۳٪ به ترتیب سبب افزایش ۳/۳ و ۱۲/۶٪ رهاسازی نیکل در مقایسه با نمونه شاهد شدند.

بر اساس نتایج مقایسه میانگین به دست آمده از تغییرات واژدبی نیکل متأثر از به سازهای مختلف، کاربرد BC در هر دو سطح، به صورت معنی‌داری سبب کاهش واژدبی نیکل در مقایسه با نمونه شاهد گردید. در طرف مقابل، بر خلاف انتظار، کاربرد RB نه تنها سبب کاهش واژدبی نیکل نگردید، بلکه سبب افزایش واژدبی نیکل (به ویژه در سطح ۳٪) شد. شکل ۴، مقادیر نهایی



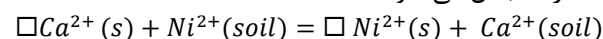
شکل ۴- میزان نهایی نیکل تجمعی آزاد شده در نمونه خاک‌های تیمار شده در زمان انتهایی آزمایش (۱۲۸۰ دقیقه)

اندک) پهاش خاک، سبب افزایش واجذبی نیکل شده است. در طرف مقابل، اگرچه فرایند ذکر شده در خصوص BC نیز صادق می‌باشد، اما برتری مکانیسم تبادل یونی با کلسیم و همچنین سطح ویژه بالاتر BC (۱۰۰ برابری در مقایسه با RB) در مقایسه با رهاسازی H^+ در خاک، سبب تثبیت نیکل در خاک شده است. 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). با توجه به اینکه مدل دومرحله‌ای مرتبه اول ارائه‌دهنده واکنش دوفازی می‌باشد، این انتظار وجود داشت، که این مدل توانایی پیش‌بینی دقیقی از واجذبی نیکل در خاک داشته باشد. جدول ۶، مقادیر پارامترهای معادله دومرحله‌ای مرتبه اول و ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) برای خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، ضریب تبیین بسیار بالا و خطای استاندارد پایین، نشان از برتری این مدل در پیش‌بینی واجذبی نیکل داشت. با توجه به اینکه Q_1 به‌عنوان پارامتر مربوط به بخش لبایل و به‌راحتی قابل استخراج معرفی می‌شود، بنابراین این انتظار وجود دارد که در خاک‌های تیمار شده با BC، این پارامتر کمترین میزان را دارا باشد. با توجه به نتایج کمترین مقدار از پارامتر Q_1 در نمونه‌های BC مشاهده شد.

شکل‌های شیمیایی نیکل

شکل ۵، درصد نسبی شکل‌های شیمیایی نیکل در نمونه خاک‌های شاهد و تیمار شده را نشان می‌دهد. در نمونه C، شکل‌های Res و FeC-Ox به ترتیب بیشترین (۳/۳۴٪) و کمترین (۰/۶۴٪) درصد از شکل‌های شیمیایی نیکل را به خود اختصاص داد.

طبق گزارش‌های انجام‌گرفته، وجود کاتیون‌های کلسیم و منیزیم در BC، قابلیت تبادل یونی قابل قبولی با کاتیون‌های فلزی دارند. در بررسی میزان انتشار کلسیم قبل و بعد از فرآیند جذب برخی کاتیون‌های عنصری توسط BC، Corami et al. (2008) و Mendoza-Castillo et al. (2015) نشان دادند که تبادل یونی به‌عنوان مکانیسم اصلی در جذب فلزات سنگین در محلول‌های آبی می‌باشد. همچنین در بررسی ارزیابی جذب فلزات سنگین توسط BC‌های اصلاح شده با محلول اسیدی، به دلیل سرعت کم انتشار کلسیم در محیط آبی، تشکیل کمپلکس سطحی به‌عنوان مکانیسم اصلی جذب عنصر سنگین توسط BC بیان شد (Mendoza-Castillo et al. 2015). مقادیر بالاتر کلسیم و منیزیم در BC در مقایسه با RB (جدول ۳) نشان‌دهنده وجود مکان‌های تبادل‌پذیر یونی بیشتر و بنابراین، مقادیر تثبیت نیکل بالاتر در خاک‌های تیمار شده با BC است. عناصر سنگین با شعاع یونی کوچک‌تر از شعاع یونی کلسیم (۱/۴۷ آنگستروم) توانایی جانشینی با کلسیم را دارا می‌باشند. با توجه به پایین بودن شعاع یونی نیکل (۱/۲۱ آنگستروم) در مقایسه با کلسیم، نیکل به‌آسانی جایگزین کلسیم روی سطوح BC می‌شود. همچنین به نظر می‌رسد، از آنجاکه فرایند پیرولیسس سبب افزایش غلظت کلسیم در واحد وزن BC در مقایسه با RB شده است، لذا نرخ تبادل یونی کلسیم با نیکل در نمونه BC بالاتر است. بر اساس معادله ذیل، نیکل به‌آسانی با کلسیم موجود در BC (نشان از سطح BC دارد) تبادل می‌شود:



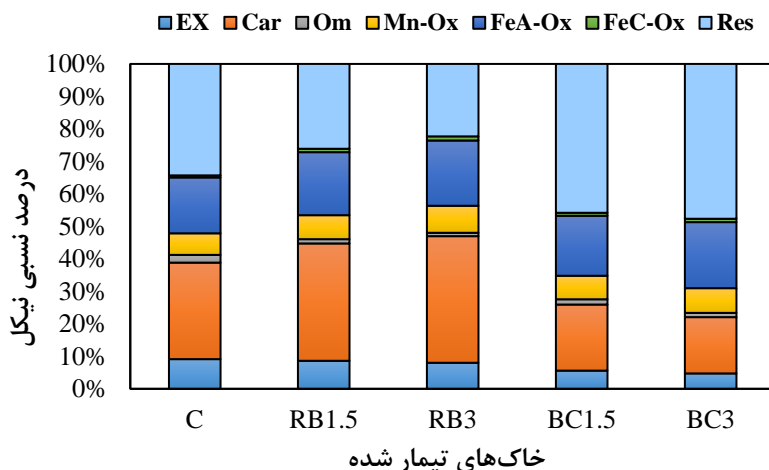
همچنین، به دلیل وجود ساختار هیدروکسی (OH) آپاتایت در ساختار BC و RB، واکنش زیر، شاید دلیلی بر افزایش واجذبی نیکل در نمونه‌های تیمار شده با RB باشد.



به‌عبارت‌دیگر در نمونه‌های خاک تیمار شده با RB، بر اساس معادله بالا، رهاسازی H^+ و در نتیجه کاهش نسبی (هرچند

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

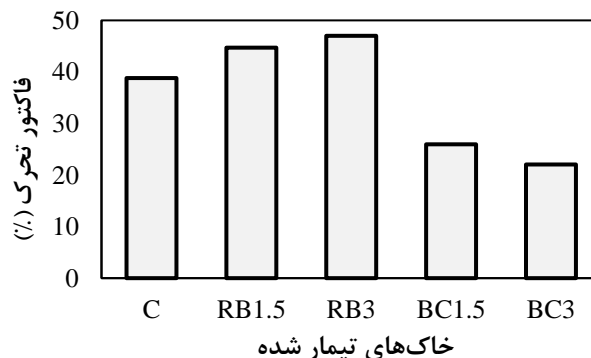
SE	R ^۲	K _۲	Q _۲	K _۱	Q _۱	خاک‌های تیمار شده
۱۳۰/۱	۹۹۶/۰	۳۴۰/۰	۲۶۷/۱۶	۳۰۸/۲	۲۹۶/۴۱	C
۲۴۲/۱	۹۹۵/۰	۳۳۸/۰	۵۸۰/۱۵	۲۶۷/۲	۷۹۴/۴۳	RB1.5
۶۷۶/۱	۹۹۳/۰	۵۳۲/۰	۳۱۰/۲۵	۷۷۳/۲	۲۴۱/۳۹	RB3
۵۴۴/۰	۹۹۷/۰	۰۵۲/۰	۶۴۵/۸	۷۳۱/۱	۱۸۹/۲۹	BC1.5
۷۴۱/۰	۹۹۴/۰	۱۱۴/۰	۷۳۳/۵	۶۹۶/۱	۰۱۰/۲۴	BC3



شکل ۵- درصد نسبی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک‌های تیمار شده

سطح کاربردی سبب کاهش شکل‌های متحرک و فاکتور تحرک نیکل شدند. کاربرد BC در سطوح ۱/۵ و ۳٪، به ترتیب سبب کاهش فاکتور تحرک نیکل به ۲۵/۹ و ۲۲٪ شد.

به‌طور کلی، کاربرد RB و BC به ترتیب سبب کاهش و افزایش فاکتور نیکل در مقایسه با نمونه شاهد شد. بر اساس مطالعات انجام شده، مدل دومرحله‌ای مرتبه اول قابلیت پیش‌بینی مناسبی از کمیت فرم‌های شیمیایی عناصر را دارا می‌باشد (Brunori et al., 2005)، به‌نحوی که پارامتر Q₁ با شکل‌های تبدالی و بخشی از شکل آلی، پارامتر Q₂ با بخش‌های غیرآلی و پارامتر Q₃ با بخش باقی‌مانده عنصر ارتباط دارد. همبستگی به‌دست‌آمده از شکل‌های شیمیایی نیکل و پارامترهای به‌دست‌آمده از معادله دومرحله‌ای مرتبه اول و واجذب نیکل در زمان انتهایی (۱۲۸۰ دقیقه) نشان داد، Q₁ به‌عنوان بخش لبایل عنصر که به‌آسانی قابل استخراج می‌باشد، با شکل‌های تبدالی و کربناتی همبستگی مثبت معنی‌داری نشان داد (جدول ۷). در طرف مقابل Q₂، به‌عنوان بخش نسبتاً لبایل عنصر که قابلیت استخراج کمتری دارد، ارتباط مثبت معنی‌داری با شکل کربناتی و ارتباط منفی دار منفی با شکل باقی‌مانده نشان داد. همچنین همبستگی نیکل واجذب شده با شکل‌های شیمیایی نیکل نشان از ارتباط مثبت معنی‌داری با شکل کربناتی و تبدالی، و ارتباط



شکل ۶- فاکتور تحرک نیکل در نمونه خاک‌های تیمار شده

در مطالعات گذشته از بررسی مقادیر شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک‌های آهکی، شکل Res بیشترین درصد از شکل‌های شیمیایی را نشان داده است (Boostani et al., 2019; Saffari et al., 2015). دو شکل EX و Car، به‌عنوان شکل‌های بسیار متحرک نیکل، مجموعاً ۳۸/۸٪ (فاکتور تحرک) از کل شکل‌های شیمیایی خاک شاهد را به خود اختصاص دادند (شکل ۶). کاربرد دو به‌ساز مورد مطالعه سبب تغییرات خاصی در هر یک از شکل‌های شیمیایی گردید. کاربرد RB در هر دو سطح، سبب افزایش شکل‌های Car، Mn-Ox، FeA-Ox و FeC-Ox و کاهش شکل‌های EX، Om و Res در طرف مقابل، کاربرد BC در هر دو

معنی دار منفی با شکل باقی مانده داشت. بر اساس نتایج، یافته های به دست آمده، همخوانی نسبتاً مستقیمی با نظریه Brunori

جدول ۷- ضرایب همبستگی ساده شکل های شیمیایی نیکل و پارامترهای به دست آمده از معادله دومرحله ای مرتبه اول و واجدبی نیکل

T1280	K ₂	Q ₂	K ₁	Q ₁	
۰/۹۳۷*	۰/۷۹۰	۰/۷۶۴	۰/۸۰۰	۰/۹۸۱**	EX
۰/۹۷۳**	۰/۹۳۳*	۰/۹۳۱*	۰/۹۴۲*	۰/۸۹۵*	Car
۰/۰۲۵	-۰/۱۶۲	-۰/۱۵۴	-۰/۱۳۲	۰/۱۹۹	Om
۰/۱۹۹	۰/۴۳۴	۰/۴۵۸	۰/۴۲۵	-۰/۰۷۰	MnOx
۰/۰۹۶	۰/۱۴۸	۰/۰۷۹	۰/۰۸۵	-۰/۲۴۸	FeAOx
۰/۱۶۳	۰/۳۶۱	۰/۳۷۰	۰/۳۴۳	-۰/۰۵۵	FeCOx
-۰/۹۶۵**	-۰/۹۴۶*	-۰/۹۲۹*	-۰/۹۴۶*	-۰/۸۷۶	Res

* و ** به ترتیب همبستگی در سطح ۵٪ و ۱٪ معنی دار است.

نتیجه گیری

برازش داده های حاصل از فرایند واجدبی نیکل بر مدل دومرحله ای مرتبه اول نشان داد، باتوجه به روند رهاساز دوفازی نیکل، این مدل قابلیت پیش بینی بسیار دقیقی از واجدبی نیکل در خاک را دارد. به طور کلی، نتایج نشان داد، BC باتوجه به خصوصیات موجود، پتانسیل بالایی از تثبیت نیکل را در خاک های آلوده به این عنصر دارد، هرچند که ایجاد فرایندهای اصلاحی می تواند در افزایش راندمان تثبیت عناصر سنگین این تثبیت کننده، کمک نماید.

سپاس گذاری

نویسندگان این پژوهش، از پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، به دلیل حمایت های مالی و معنوی انجام گرفته در این طرح، نهایت قدردانی و تشکر را دارد.

"هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر نشان داد، کاربرد استخوان خام بدون اعمال فرایندهای اصلاحی از جمله اعمال فرایند پیرولیسیس، نه تنها اثر معنی داری بر تثبیت نیکل در خاک ندارد، بلکه به واسطه مکانیسم آزادسازی یون هیدروژن موجود در ساختار هیدروکسی آپاتایت، سبب افزایش تحرک نیکل در خاک در مقایسه با نمونه شاهد می شود. بررسی کارایی اعمال فرایند پیرولیسیس بر استخوان خام نشان داد که فرایند پیرولیسیس سبب افزایش سطح ویژه، تخلخل، غنی شدگی گروه های عامل فسفات و کاهش گروه های عامل کربن دار و ایجاد ساختار نامنظم و ناهموارتر در سطح BC شده است، که با کارایی بالا از تثبیت نیکل در خاک همراه بود. BC با ایجاد فرایندهای تبادل نیکل با کلسیم موجود در سطح خود، تشکیل کمپلکس سطحی ارتوفسفات - نیکل و سطح ویژه بسیار بالا (جذب فیزیکی بالا در سطح)، سبب کاهش واجدبی و فاکتور تحرک نیکل در خاک شد.

REFERENCES

- Alkurdi, S. S., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., & Hamawand, I. (2019). Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment international*, 127, 704-719.
- Alkurdi, S. S., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., Bowtell, L., & McKnight, S. (2020). Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal. *Environmental Pollution*, 262, 114221.
- Anae, J., Ahmad, N., Kumar, V., Thakur, V. K., Gutierrez, T., Yang, X. J., ... & Coulon, F. (2020). Recent advances in biochar engineering for soil contaminated with complex chemical mixtures: Remediation strategies and future perspectives. *Science of the Total Environment*, 144351.
- Boostani, H. R., Hardie, A. G., & Najafi-Ghiri, M. (2019). Chemical fractions and bioavailability of nickel in a Ni-treated calcareous soil amended with plant residue biochars. *Archives of Agronomy and Soil Science*.
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils 1. *Agronomy journal*, 54(5), 464-465.
- Brunori, C., Cremisini, C., D'annibale, L., Massanisso, P., & Pinto, V. (2005). A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(7), 1347-1354.
- Chojnacka, K. (2005). Equilibrium and kinetic modelling of chromium (III) sorption by animal bones. *Chemosphere*, 59(3), 315-320.
- Corami, A., Mignardi, S., & Ferrini, V. (2008). Cadmium removal from single-and multi-metal (Cd+ Pb+ Zn+ Cu) solutions by sorption on

- hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2), 402-408.
- da Luz Mesquita, P., Cruz, M. A. P., Souza, C. R., Santos, N. T. G., Nucci, E. R., & Rocha, S. D. F. (2017). Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electrodialysis in petroleum industry using bone char. *Adsorption*, 23(7), 983-997.
- Figueiredo, M. J. D. F. M. D., Fernando, A., Martins, G., Freitas, J., Judas, F., & Figueiredo, H. (2010). Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics international*, 36(8), 2383-2393.
- 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.
- Ghanizadeh, G., & Asgari, G. (2011). Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 102(1), 127-142.
- 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, S. S., Awwad, N. S., & Aboterika, A. H. (2008). Removal of mercury (II) from wastewater using camel bone charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 992-997.
- Hu, Y., Cheng, H., & Tao, S. (2016). The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: a critical review. *Environment international*, 92, 515-532.
- Jia, P., Tan, H., Liu, K., & Gao, W. (2018). Synthesis, characterization and photocatalytic property of novel ZnO/bone char composite. *Materials Research Bulletin*, 102, 45-50.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428.
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206-219.
- Loeppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and gypsum. *Methods of soil analysis. Part, 3*, 437-474.
- Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A., & Jáuregui-Rincón, J. (2015). On the importance of surface chemistry and composition of bone char for the sorption of heavy metals from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 54(6), 1651-1662.
- 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.
- 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.
- Pan, X., Wang, J., & Zhang, D. (2009). Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination*, 249(2), 609-614.
- Rezaee, A., Rangkooy, H., Jonidi-Jafari, A., & Khavanin, A. (2013). Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air. *Applied surface science*, 286, 235-239.
- 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.
- 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.
- Shahid, M. K., Kim, J. Y., & Choi, Y. G. (2019). Synthesis of bone char from cattle bones and its application for fluoride removal from the contaminated water. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 324-331.
- Shahid, M. K., Kim, J. Y., Shin, G., & Choi, Y. (2020). Effect of pyrolysis conditions on characteristics and fluoride adsorptive performance of bone char derived from bone residue. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101499.
- Shahzad, B., Tanveer, M., Rehman, A., Cheema, S. A., Fahad, S., Rehman, S., & Sharma, A. (2018). Nickel; whether toxic or essential for plants and environment-A review. *Plant physiology and biochemistry*, 132, 641-651.
- 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.
- Wang, M., Liu, Y., Yao, Y., Han, L., & Liu, X. (2020).



Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: Physicochemical properties and copper sorption behavior. *Science of The Total Environment*, 700, 134470.

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.

Xu, H., Yang, L., Wang, P., Liu, Y., & Peng, M. (2008).

Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite. *Journal of Environmental Management*, 86(1), 319-328.

Younesi, M., Javadpour, S., & Bahrololoom, M. E. (2011). Effect of heat treatment temperature on chemical compositions of extracted hydroxyapatite from bovine bone ash. *Journal of materials engineering and performance*, 20(8), 1484-1490.