



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources



Soil Science Society of Iran

Phosphorus release kinetics from phosphorus-containing composites based on biochar-iron oxide/hydroxide in aqueous solutions

Seyedeh Parisa Khosravi^{*1}, Ahmad Golchin², Mohammad Babaakbari Sari³,
Habib Ramezanzadeh⁴

1. Corresponding Author, Ph.D. Student, Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran. E-mail: parisakhosravy@gmail.com
2. Professor, Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran. E-mail: agolchin2011@yahoo.com
3. Assistant Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran. E-mail: babaakbari@znu.ac.ir
4. Postdoc, Soil and Water Research Institute, AREEO, Tabriz, Iran. E-mail: mramazanzadeh@hotmail.com

Article Info

Article type:

Full Length Research Paper

Article history:

Received: 02.04.2024

Revised: 05.26.2024

Accepted: 05.27.2024

Keywords:

Coated and granulated form,
Engineered biochar,
Phosphorus release models,
Slow release fertilizer

ABSTRACT

Background and Objectives: Most of the research carried out on biochar-iron oxide/hydroxide composites (BC-FeOX) have focused on the removal of phosphorus from polluted environments. However, by examining the release kinetics of loaded phosphorus on biochar-iron oxide/hydroxide composites, it can be studied as a slow released fertilizer in calcareous soils. Therefore, the present study was conducted with the aim of investigating the kinetics of phosphorus release from phosphorus-containing composites based on biochar-iron oxide/hydroxide and also investigating different models of phosphorus release in the aquatic environment.

Materials and Methods: An experiment was conducted to investigate the phosphorus release kinetics over time from phosphorus-containing composites based on biochar-iron oxide/hydroxide as a factorial-split plot design. The experimental treatments were two levels of biochar (residuals of wheat straw and walnut shell), four levels of iron oxide/hydroxide (goethite, hematite, ferrihydrate and magnetite), four levels of phosphorus (0, 5, 10 and 20% by weight) as triple superphosphate (TSP) and two methods of making composite (coated form and granulated form). In the granulation method, the powdered mixture of TSP and BC-FeOX was used as the granulation core until the formation of granule cores with a diameter of 4-3.5 mm. In the coating method, until the formation of granules with a diameter of about 2.8 to 3.3 mm, only TSP powder was used and then BC-FeOX powder was used for coating. Phosphorus release kinetics at 0.25, 0.5, 1, 6, 12, 24, 48, 72, 120 and 240 hours were obtained by plotting the changes of phosphorus concentration against time.

Results: The results showed that the phosphorus release rate over time from composites containing phosphorus based on biochar-iron oxide/hydroxide was higher at the beginning of the experiment compared to the duration of the experiment. In the treatments containing wheat straw biochar, the phosphorus release percentage was 3.8% lower than the treatments containing walnut shell biochar. By increasing the level of phosphorus in composites, more phosphorus percentage was released, so that the average percentage of phosphorus released from fertilizer

composites containing phosphorus levels of 0, 5, 10, and 20% at 1 hour after the start of the experiment was 2.1%, 9.2%, 15.3%, and 18.4% respectively. The order of phosphorus release during the experiment in treatments containing iron oxide/hydroxides was magnetite > hematite > ferrihydrate > goethite, so that after 24 hours from the start of the experiment, the phosphorus release percentage for magnetite, hematite, ferrihydrate and goethite in granulated form was 75.8, 73.8, 67.6 and 65.9% respectively and it was the coated form 45.9, 38.8, 36.3 and 36.7, respectively. Actually the percentage of phosphorus release in coated form composites was significantly higher than granular form composites from the start of the experiment until 24 hours, but after this time there was no significant difference. The fitting of different kinetics models showed that the best model for phosphorus release from phosphorous composites based on biochar-iron oxide/hydroxide was the nonlinear pseudo-first-order equation ($r^2=0.99$). However, two models of parabolic diffusion ($r^2=0.94$) and Elovich equation ($r^2=0.97$) also showed a very good fitting for phosphorus release from composites. So, the order of the best fitted models for the phosphorus release from composites was nonlinear pseudo-first-order equation > Elovich equation > parabolic diffusion model > linear equation.

Conclusion: In conclusion, the unique role of engineered biochar by iron oxide/hydroxides can provide a place to carry phosphorus as an essential nutrient for plants in order to improve the efficiency use of fertilizer, and for practical application in agricultural lands, it is necessary to do more field and supplementary work as well as long-term evaluation of the use of such fertilizers in the environment of plant growth.

Cite this article: Khosravi, Seyedeh Parisa, Golchin, Ahmad, Babaakbari Sari, Mohammad, Ramezanzadeh, Habib. 2024. Phosphorus release kinetics from phosphorus-containing composites based on biochar-iron oxide/hydroxide in aqueous solutions. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 14 (3), 1-26.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/EJSMS.2024.22151.2136

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



سینتیک رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های فسفردار بر پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن در محیط آبی

سیده پریسا خسروی^{۱*}، احمد گلچین^۲، محمد بابااکبری ساری^۳، حبیب رمضانزاده^۴

۱. نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران. رایانامه: parisakhosravy@gmail.com
۲. استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران. رایانامه: agolchin2011@yahoo.com
۳. استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران. رایانامه: babaakbari@znu.ac.ir
۴. محقق، مرکز تحقیقات آب و خاک، تبریز، ایران. رایانامه: mramazanzadeh@hotmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله: مقاله کامل علمی-پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵</p> <p>تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۳/۰۶</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۰۷</p>	<p>سابقه و هدف: بیش‌تر پژوهش‌های انجام‌شده روی کمپوزیت‌های بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن (BC-FeOX) بر حذف فسفر از محیط‌های آلوده متمرکز بوده است. درحالی‌که با بررسی سینتیک رهاسازی فسفر بارگذاری شده روی کمپوزیت‌های بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن، می‌توان آن را به عنوان یک کود کندرها در خاک‌های آهنی مورد مطالعه قرار داد. بنابراین پژوهش حاضر با هدف بررسی سینتیک رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های فسفردار بر پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن و نیز بررسی مدل‌های مختلف رهاسازی فسفر در محیط آبی انجام شد.</p>
<p>واژه‌های کلیدی: بیوجار مهندسی شده، فرم پوششی و گرانوله، کود کندرها، مدل‌های رهاسازی فسفر</p>	<p>مواد و روش‌ها: این آزمایش به منظور بررسی سینتیک رهاسازی فسفر در طول زمان از کمپوزیت‌های فسفردار بر پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن در محیط آبی به صورت طرح فاکتوریل-اسپلیت پلات انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل دو نوع بیوجار (بقایای کلش گندم و پوست گردو) در دمای پیرولیز ۳۵۰ درجه سلسیوس، چهار نوع اکسید/هیدروکسید آهن (گنوتایت، هماتیت، فری‌هیدرات و مگنتایت)، چهار سطح فسفر (۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی) از منبع سوپر فسفات تریپل (TSP) و دو روش ساخت کمپوزیت (فرم پوششی و فرم گرانوله) بود. در روش گرانول‌سازی مخلوط پودر شده از TSP و BC-FeOX به عنوان هسته گرانول‌سازی تا تشکیل هسته‌های گرانول به قطر ۳/۵-۴ میلی‌متر استفاده شد. در روش پوششی، تا زمان تشکیل گرانول‌های به قطر حدود ۲/۸ تا ۳/۳ میلی‌متر تنها از پودر TSP استفاده شد و در ادامه از پودر BC-FeOX برای پوشش استفاده شد. سینتیک رهاسازی فسفر در زمان‌های</p>

۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۲۰ و ۲۴۰ ساعت با رسم تغییرات غلظت فسفر در مقابل زمان به دست آمد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که سرعت رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار برپایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن در طی زمان در ابتدای آزمایش نسبت به طول دوره آزمایش بیش تر بود. در تیمارهای دارای بیوچار کلش گندم، درصد آزادسازی فسفر نسبت به تیمارهای حاوی بیوچار پوست گردو ۳/۸ درصد کم تر بود. با افزایش سطح فسفر کمپوزیت‌های کودی درصد فسفر بیش‌تری آزادسازی گردید به طوری که میانگین درصد فسفر آزادسازی شده از کمپوزیت‌های کودی حاوی سطوح فسفر ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد در زمان ۱ ساعت بعد از شروع آزمایش به ترتیب ۲/۱، ۹/۲، ۱۵/۳، ۱۸/۴ درصد بود. ترتیب رهاسازی فسفر در طول آزمایش در تیمارهای حاوی اکسید/هیدروکسید آهن به صورت، مگنتایت < هماتیت > فری هیدرات < گئوتیت بود به طوری که بعد از ۲۴ ساعت از شروع آزمایش درصد رهاسازی فسفر برای مگنتایت، هماتیت، فری هیدرات و گئوتیت در فرم گرانوله به ترتیب ۷۳/۸، ۶۷/۶ و ۶۵/۹ درصد و برای فرم پوششی ۴۵/۹، ۳۸/۸، ۳۶/۳ و ۳۶/۷ درصد بود. در واقع درصد رهاسازی فسفر در کمپوزیت‌های فرم پوششی نسبت به کمپوزیت‌های فرم گرانوله از زمان شروع آزمایش تا ۲۴ ساعت به طور معنی‌داری بیش تر بود ولی بعد از این زمان اختلاف معنی‌داری با هم نداشتند. برازش مدل‌های سینتیک مختلف نشان داد که بهترین مدل برای رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های فسفردار پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن معادله شبه مرتبه اول غیرخطی ($r^2=0/99$) بود. با این حال دو مدل پخشیدگی پارابولیک ($r^2=0/94$) و معادله الویچ مرتبه اول غیرخطی ($r^2=0/97$) نیز برازش بسیار خوبی برای رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌ها نشان دادند. به طوری که ترتیب بهترین مدل‌های برازش شده برای رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌ها به صورت، معادله شبه مرتبه اول غیر خطی < معادله الویچ > معادله پخشیدگی پارابولیک < معادله خطی بود.

نتیجه‌گیری: در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان عنوان نمود که نقش منحصر به فرد بیوچار مهندسی شده توسط اکسید/هیدروکسید آهن جایگاهی را برای حمل فسفر به عنوان یک عنصر غذایی ضروری برای رشد و نمو گیاهان به منظور بهبود کارایی استفاده از کود را می‌تواند فراهم کند و برای کاربرد عملی در زمین‌های کشاورزی نیازمند انجام کارهای میدانی و تکمیلی بیش تر و نیز ارزیابی بلندمدت استفاده از یک چنین کودهای در محیط رشد گیاهان می‌باشد.

استناد: خسروی، سیده پریسا، گلچین، احمد، بابا اکبری ساری، محمد، رمضان‌زاده، حبیب (۱۴۰۳). سینتیک رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های فسفردار بر پایه بیوچار- اکسید/هیدروکسید آهن در محیط آبی. نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار، ۱۴ (۳)، ۱-۲۶.

DOI: 10.22069/EJSMS.2024.22151.2136



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

گسترش روزافزون جمعیت جهان باعث شده است تا نیاز به غذا افزایش یافته و تأمین آن در جهان با مشکل روبرو شود به طوری که حاصلخیزی خاک کلید امنیت غذایی در جهان می‌باشد. در این بین فسفر (P) برای حفظ سیستم‌های غذایی در سراسر جهان از طریق ارتقای حاصلخیزی خاک، افزایش عملکرد گیاهان، و تقویت معیشت کشاورزان و در نهایت تضمین امنیت غذایی ضروری است (۱). بیوپچار که از پیرولیز زیست‌توده، در شرایط نبود اکسیژن تولید می‌شود از طریق ترسیب کربن باعث کاهش انتشار دی‌اکسید کربن به جو می‌گردد. ضایعات کشاورزی، مانند شاخه‌های هرس شده درختان و کاه و کلش محصولات زراعی مانند گندم و برنج از عمده‌ترین زیست‌توده‌های مورد استفاده برای تولید بیوپچار در مقیاس بزرگ می‌باشند. علاوه بر ترسیب کربن بیوپچار نقش مهمی را در جهت افزایش کیفیت خاک بازی می‌کند (۲). در صورت اجرای جهانی تولید و مصرف بیوپچار، ۱۲ درصد از انتشار گازهای گلخانه‌ای معادل کربن CO₂ حاصل از فعالیت انسانی را کاهش می‌دهد (۳). اگرچه بیوپچار به تنهایی می‌تواند انتشار گازهای گلخانه‌ای جهانی را کاهش دهد، ولی استفاده از بیوپچار اصلاح شده در خاک (کمپوزیت‌های بیوپچار)، به جای بیوپچار اصلاح نشده، می‌تواند با اهداف بلندپروازانه سازمان ملل متحد در توسعه پایدار تا سال ۲۰۳۰ نقش‌های حیاتی ایفا کند (۴). هدف اولیه کاربرد کمپوزیت بیوپچار محافظت از زندگی در کره زمین و هدف بعدی آن توسعه پایدار از طریق افزایش عملکرد محصول و بهبود ارتقای سلامت و رفاه انسان می‌باشد به طوری که کمپوزیت‌های بیوپچار غنی از مواد معدنی و عناصر غذایی به عنوان کودهای کند رها می‌توانند به روشی ساده ساخته شوند و در مقیاس‌های بزرگ استفاده شوند (۵، ۶ و ۷).

استفاده از بیوپچارهای مهندسی شده مانند کمپوزیت‌های بیوپچار و فلزات، مواد معدنی، هیدروکسیدهای دولایه، نانومواد کربنی و ریزجانداران در طیف وسیعی از کاربردهای زیست‌محیطی، از جمله بهبود حاصلخیزی خاک، تثبیت آلاینده‌ها، تصفیه فاضلاب و ترسیب درجا کربن، امیدوارکننده هستند. در واقع، این نوع برنامه‌های کاربردی جدید به بهبود سلامت خاک و کاهش تغییرات آب و هوا کمک شایانی خواهند کرد (۸).

یکی از انواع کمپوزیت‌های بیوپچار-فلز می‌تواند به کمپوزیت‌های بیوپچار-گونه‌های آهن اشاره کرد که عاملی مؤثر برای افزایش کارایی بیوپچار در جذب عناصر می‌باشد. نانوکمپوزیت‌های بیوپچار-آهن صفر ظرفیتی، بیوپچار-اکسید آهن و بیوپچار-سولفید آهن از انواع کمپوزیت‌های اصلی هستند (۸). به طور کلی، کمپوزیت‌های بیوپچار-آهن، جذب و تثبیت فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی را از طریق افزایش کمپلکس‌های سطحی، رسوب و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی افزایش می‌دهند (۹). انواع خاصی از کمپوزیت‌های بیوپچار-آهن، دارای پتانسیل احیاء بالایی نسبت به آلاینده‌های آلی و کروم هستند (۱۰). کمپوزیت‌های بیوپچار-آهن هم‌چنین می‌توانند اکسیدان‌ها را برای تولید گونه‌های اکسیژن فعال برای اکسیداسیون آلاینده‌های آلی فعال کنند (۱۱ و ۱۲).

افزودن کودهای فسفردار به خاک آهکی باعث می‌شود تا مقادیر زیادی از آن‌ها برای جذب توسط ریشه گیاهان در مدت کوتاهی غیرقابل دسترس شوند. ساخت کودهای ترکیبی بر پایه بیوپچار-اکسید آهن علاوه بر تأمین عناصر غذایی مورد نیاز گیاه، می‌تواند خصوصیات فیزیکی خاک را نیز بهبود بخشد. آگاهی از تأثیر ویژگی‌های بیوپچار مصرفی، نوع منبع فسفر و یا اکسید آهن به کار رفته در تولید کود و هم‌چنین روش تولید کود کندرها نیازمند بررسی‌های بیش‌تر

می‌باشد. در واقع تولید کودهای ترکیبی برای کاهش تثبیت یا آبشویی عناصر حیاتی مانند فسفر و هم‌چنین افزایش زمان فراهمی آن‌ها در رایزوسفر، می‌تواند در هزینه‌های تولیدات کشاورزی کاهش چشمگیری به‌وجود آورد. از سوئی، خصوصیات ویژه بیوچار حاصل از گرماکافت ضایعات آلی، باعث استفاده از این ماده به عنوان پایه کمپوزیت‌های کودی شده است.

مواد و روش‌ها

به‌منظور بررسی سینتیک رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن بیوچارهای مختلف از بقایای پوست گردو و کلش گندم در دمای پیرولیز ۳۵۰ درجه سلسیوس در شرایط بدون اکسیژن (در حضور گاز آرگون) در مرکز تحقیقات کوهین دانشگاه تهران تهیه شدند. کوره با شیب دمایی ۱۰۰ درجه سلسیوس در پانزده دقیقه روشن شد و در زمان رسیدن به دمای نهایی (۳۵۰ درجه سلسیوس)، زیست‌توده‌ها یک ساعت در دمای مذکور نگهداری شدند (۲).

برای تهیه ترکیب بیوچار-گئوتایت، در یک ظرف مقدار ۵ گرم از بیوچار و ۷/۴ گرم NaOH در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته شد در دمای اتاق هم‌زده شد تا به طور کامل حل شد. در ظرف دیگر ۱۰ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ درون ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته شده و در دمای اتاق تا زمان حل شدن کامل هم‌زده شد تا نسبت مولی Fe^{3+}/OH برابر ۵ به ۱ حاصل شود. سپس محتویات دو ظرف با هم مخلوط شدند و به چهار قسمت مساوی تقسیم و در چهار ظرف مشابه به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن رفت و برگشتی، با سرعت ۱۳۰ دور در دقیقه هم زده شد. سوسپانسیون‌ها در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت در آون حرارت دیدند. سپس ترکیب نهایی سانتریفیوژ شده و با آب مقطر شستشو داده شده و ۱۶ ساعت در انجماد خشک به منظور رطوبت‌زدایی قرار گرفتند (۱۵).

برای تهیه ترکیب بیوچار-هماتیت، مقدار ۵ گرم از بیوچار پوست گردو و بیوچار کلش گندم

کین و همکاران (۲۰۲۳) بیوچار اصلاح شده با آهن به عنوان یک جاذب سازگار با محیط زیست و کم‌هزینه برای حذف فسفات از فاضلاب معرفی نمودند (۱۳). این پژوهش‌گران نشان دادند که مکانیسم اصلی حذف فسفات توسط بیوچار اصلاح شده با گئوتیت و مگنتایت، تبادل لیگاند و جذب الکتروستاتیک است. او و همکاران (۲۰۲۳) از بیوچار اصلاح شده با آهن/کلسیم در جهت حذف غلظت بالای فسفر از فاضلاب صنعتی استفاده نمودند (۱۴).

نتایج آن‌ها نشان داد که ظرفیت جذب بیوچار اصلاح شده با آهن/کلسیم ۱۲ تا ۷۰ برابر بیش‌تر از بیوچار اصلاح نشده بود (۱۴). در واقع بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده در این راستا از کارایی حذف فسفات توسط کمپوزیت‌های بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن خبر می‌دهند درحالی‌که استفاده از خاصیت جذبی کمپوزیت‌های بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن برای فسفر، می‌تواند به عنوان یک ایده نوآورانه منجر به تولید یک نوع کود مناسب گردد که از نکته نظر سینتیک رهاسازی این عنصر در خاک‌های آهکی مناسب باشد. در پژوهش حاضر کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن به دو روش پوششی و گرانونه‌سازی تهیه شدند و سپس سینتیک رهاسازی فسفر و مدل‌های مختلف برای رهاسازی فسفر مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس فرضیه‌های پژوهش کارایی کمپوزیت‌های مختلف

شد. محلول یک مولار NaOH به سوسپانسیون اضافه شد تا pH به ۱۰ رسیده و رسوب تشکیل شد. سوسپانسیون در ادامه به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. در نهایت، با خارج شدن رطوبت، باقیمانده سوسپانسیون سانتریفیوژ شده و چندین بار با آب مقطر شست و شو داده شد تا pH آن به ۷ برسد. در نهایت با استفاده از روش انجماد خشک، کمپلکس بیوچار-مگنتیت به دست آمد (۱۸).

برای بارگذاری فسفر در سطح ذرات بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن (BC-FeOX) از منبع سوپر فسفات تریپل (TSP) استفاده شد. برای این کار از نسبت‌های ۰، ۵، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی TSP به دو روش گرانوله‌سازی و پوششی استفاده شد. در روش گرانول‌سازی ابتدا مخلوط پودر شده از TSP و BC-FeOX به مخلوط‌کن روتاری به عنوان هسته گرانول سازی اضافه شد. با مخلوط شدن TSP و BC-FeOX در مخلوط‌کن، محلول ساکارز (۲۰ درصد) به روی این مخلوط، به صورت متناوب اسپری شد تا هسته‌های کوچک گرانول شکل گیرد. هسته‌ها به مدت ۵ دقیقه در روتاری باقی ماندند. سپس هسته‌های کوچک گرانول که قطری مابین ۰/۸ تا ۱ میلی‌متر داشتند، انتخاب شدند و در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا زمانی که به وزن ثابت رسیدند و خشک شدند (حداقل ۲۴ ساعت). در ادامه ذرات خشک شده، دوباره به درون روتاری برگردانده شده و این بار با پالس‌های طولانی‌تری محلول ساکارز روی آن‌ها اسپری شده و از مخلوط پودری TSP و BC-FeOX در روتاری ریخته خواهد شد تا گرانول‌ها بزرگ‌تر شوند. زمانی که ذرات به قطر مورد نظر (۳/۵ تا ۴ میلی‌متر) رسیدند، به مدت ۱۵ دقیقه در روتاری باقی ماندند تا ضریب سختی بیشتری داشته باشند (۱۹). در روش پوششی در تولید کودها، تا زمان تشکیل گرانول‌های TSP به

به صورت جداگانه و ۱۰ گرم $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شده و ترکیب به مدت نیم ساعت تحت تیمار دستگاه اولتراسونیک دیسپرس شد. ترکیب به چهار ظرف مشابه انتقال داده شده و سپس تا رسیدن به دمای ۹۰ درجه سلسیوس در آن حرارت داده شدند. سپس از محلول KOH یا HCl یک مولار، قطره قطره به ترکیب اضافه شد تا pH به روی ۷ تنظیم شود. سوسپانسیون به مدت یک ساعت همزده شد و سپس ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. سپس ترکیب نهایی سانتریفیوژ شده و با آب مقطر شستشو داده شد و در انتها به مدت ۱۶ ساعت با روش انجماد خشک رطوبت زدایی شد (۱۶).

جهت تهیه ترکیب بیوچار-فری‌هیدرات، مقدار ۵ گرم از بیوچار پوست گردو و بیوچار کلش گندم به صورت جداگانه و ۱۰ گرم $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شده و ترکیب به مدت نیم ساعت، تحت تیمار دستگاه اولتراسونیک دیسپرس شد. ترکیب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس همزده شده و سپس از محلول KOH یا HCl یک مولار، قطره قطره به ترکیب اضافه شد تا pH به روی ۷ تنظیم شود. همزدن به مدت نیم ساعت ادامه یافت. در نهایت، ترکیب نهایی سانتریفیوژ شده و با آب مقطر شستشو داده شد و در انتها به مدت ۱۶ ساعت با روش انجماد خشک، رطوبت‌زدایی شد (۱۷).

برای تهیه ترکیب بیوچار-مگنتیت از روش هم‌رسوبی استفاده شد. به طوری که مقدار ۵ گرم از بیوچار پوست گردو و بیوچار کلش گندم به صورت جداگانه را به همراه ۲/۸ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۷/۶ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه، دیسپرس شد. سوسپانسیون حاصل، به مدت نیم ساعت در دستگاه التراسونیک و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس دیسپرس شده و سپس در سرعت ۱۴۰ دور در دقیقه، به مدت ۱/۵ ساعت تحت گاز N_2 هم‌زده

محتوای آهن آن‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (۲۱ و ۲۲).

برای بررسی سینتیک رهاسازی فسفر، ابتدا ۰/۱ گرم از کمپوزیت‌ها و نیز TSP درون ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته شد و سپس بر روی شیکر دورانی با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه، به مدت ۲۴۰ ساعت، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. مقدار ۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون‌ها، در زمان‌های ۰/۵، ۰/۱، ۱، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۲۰ و ۲۴۰ ساعت برداشته شده و محلول برداشته شده با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ شده و در محلول زلال رویی، غلظت فسفر اندازه‌گیری شد. سینتیک رهاسازی، با رسم تغییرات غلظت فسفر در مقابل زمان به دست آمد. سپس سینتیک رهاسازی فسفر، به عنوان تابعی از زمان نمونه‌برداری توسط معادلات شبه مرتبه اول، الویچ ساده شده، مدل پخشیدگی پارابولیک و معادله خطی توضیح داده شد (۲۳، ۲۴ و ۲۵).

(۱) معادله شبه مرتبه اول غیر خطی

$$q_t = q_0(1 - e^{-kt})$$

(۲) معادله الویچ ساده شده

$$q_t = \alpha + \beta \ln t$$

(۳) معادله پخشیدگی پارابولیک

$$q_t = C + K_D t^{1/2}$$

(۴) معادله مرتبه صفر

$$q_t = a + k_0 t$$

که در اینجا، q_t فسفر تجمعی رهاسازی شده در زمان (بر حسب درصد)، C و a فسفر اولیه رهاسازی شده (بر حسب درصد)، q_0 حداکثر فسفر رهاسازی شده (بر حسب درصد)، t زمان (بر حسب ساعت)، k ، α ، و β ثابت‌های رهاسازی فسفر هستند.

داده‌های جمع‌آوری شده در آزمایش حاضر با استفاده از نرم‌افزارهای SAS و SPSS تجزیه و تحلیل شد. تجزیه واریانس (ANOVA) داده‌ها برای

قطر حدود ۲/۸ تا ۳/۳ تنها از پودر TSP استفاده شد. در این حالت، گرانول‌های هم‌وزن (2 ± 30 میلی‌گرم) جدا شده و در ادامه از پودر BC-FeOX برای پوشش استفاده شد. اضافه کردن پودر BC-FeOX تا زمانی ادامه یافت که وزن گرانول‌ها صفر، ۵، ۱۵ و ۲۰ درصد، بیش‌تر از وزن اولیه (30 میلی‌گرم) شدند. سپس، گرانول‌ها در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون خشک شدند و این کار تا زمانی که گرانول‌ها به وزن ثابت رسیدند ادامه یافت. از پودر TSP که در گرانول‌سازی استفاده شد به عنوان شاهد در نظر گرفته شد (۱۹).

آزمایش به صورت طرح فاکتوریل- اسپلیت پلات در آزمایشگاه انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل دو نوع بیوچار (بقایای پوست گردو و کلش گندم)، ۴ نوع اکسید/هیدروکسید آهن (گنوتایت، هماتیت، فری‌هیدرات و مگنتایت)، ۴ سطح کود فسفر (۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی) از منبع سوپرفسفات تریپل و دو روش پوششی و گرانوله سازی بود. علاوه بر این تیمارها، تیمار کودی فسفردار به تنهایی نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد.

قابلیت هدایت الکتریکی (EC) و pH کمپوزیت‌های فسفر بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسیدهای آهن تهیه شده را در نسبت ۱ به ۲۰ (کمپوزیت به آب دیونیزه) پس از ۱/۵ ساعت شیک کردن در دمای اتاق اندازه‌گیری شد (۲۰). برای اندازه‌گیری محتوای فسفر و آهن، کمپوزیت‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس در کوره الکتریکی، به مدت ۸ ساعت حرارت داده شدند. خاکسترها در اسید نیتریک در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس هضم شده و سپس جهت اطمینان از اکسایش مواد آلی، پراکسید هیدروژن به سوسپانسیون اضافه شد. در نهایت، مواد هضم شده، در ۲۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۵ درصد حجمی حل شدند و محتوای فسفر کمپوزیت‌ها به روش رنگ‌سنجی و

نتایج

قابلیت هدایت الکتریکی و pH کمپوزیت‌های فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسیدهای آهن: نتایج تجزیه واریانس (جدول ۱) نشان داد که اثر بیوچار، اکسید/هیدروکسید آهن، و فسفر به تنهایی و نیز برهمکنش اکسید/هیدروکسید آهن و فسفر بر pH و EC کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن معنی‌دار بود.

پارامترهای اندازه‌گیری شده دارای زمان به صورت طرح فاکتوریل- اسپلیت پلات و برای پارامترهای اندازه‌گیری شده بدون زمان به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی انجام شد. مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. روند تغییرات زمانی رهاسازی فسفر در آزمایش برای تیمارهای مختلف و سایر داده‌ها در قالب نمودار توسط نرم‌افزار Excel انجام شد.

جدول ۱- تجزیه واریانس اثر نوع بیوچار، سطح فسفر و اکسید/هیدروکسید آهن بر pH، EC، فسفر و آهن کمپوزیت‌های کودی بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن.

Table 1. Analysis of variance the effect of biochar type, phosphorus level and iron oxide/hydroxide on pH, EC, phosphorus and iron of composites based on biochar-iron oxide/hydroxide.

میانگین مربعات Mean Square				درجه آزادی Degree of freedom	منابع تغییر Sources of variation
آهن Iron	فسفر Phosphorus	EC	pH		
1113251 ^{ns}	22795565 ^{ns}	806.6**	12.505**	1	بیوچار Biochar
89915412**	822404 ^{ns}	86.84**	7.67**	3	هیدروکسید آهن Iron hydroxide
21535483*	10512245300**	210.65**	0.266*	3	فسفر Phosphorus
2179 ^{ns}	246310 ^{ns}	0.000008 ^{ns}	0.001 ^{ns}	3	بیوچار × هیدروکسید آهن Biochar × Iron hydroxide
263 ^{ns}	10320 ^{ns}	0.00006 ^{ns}	0.0006 ^{ns}	3	بیوچار × فسفر Biochar × Phosphorus
168263*	146500 ^{ns}	3.525*	0.345**	9	هیدروکسید آهن × فسفر Iron hydroxide × Phosphorus
1139 ^{ns}	29732 ^{ns}	0.00029 ^{ns}	0.0016 ^{ns}	9	بیوچار × هیدروکسید آهن × فسفر Biochar × Iron hydroxide × Phosphorus
16185	35917	0.00427	0.012	160	خطای باقی مانده Residual error
1.79	1.26	1.047	1.58		ضریب تغییرات (%) Coefficient of variation (%)

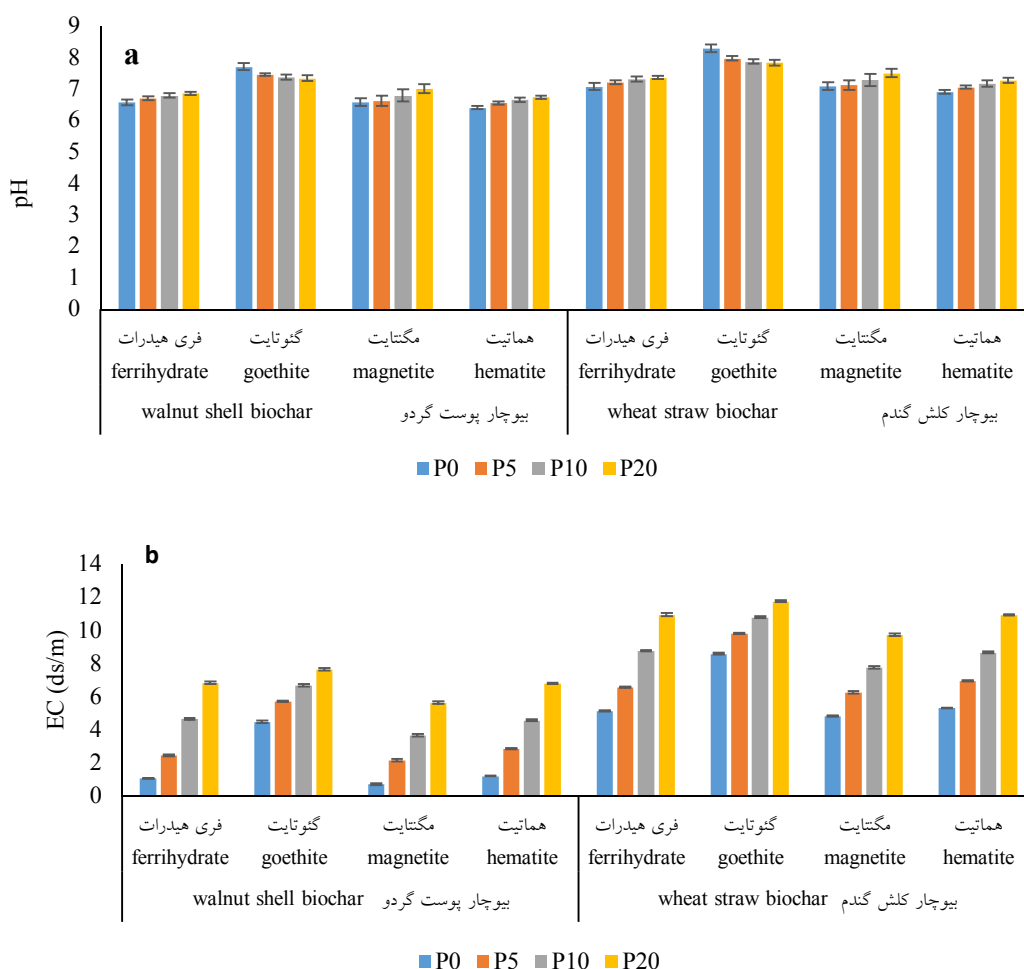
***, **, * and ^{ns} Significant at 0.1%, 1%, and 5%, respectively and non-significant
 ***, **, * and ^{ns} نشان‌دهنده عدم معنی‌دار بودن است

کلش گندم و هیدروکسید آهن گئوتیت و کم‌ترین آن (pH=۶/۴) مربوط به بیوچار پوست گردو و هیدروکسید آهن هماتیت بود. میانگین pH کمپوزیت‌های کودی

با توجه به نتایج به دست آمده (شکل ۱a) بالاترین pH کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار- هیدروکسید آهن (pH=۸/۲۸) مربوط به بیوچار بقایای

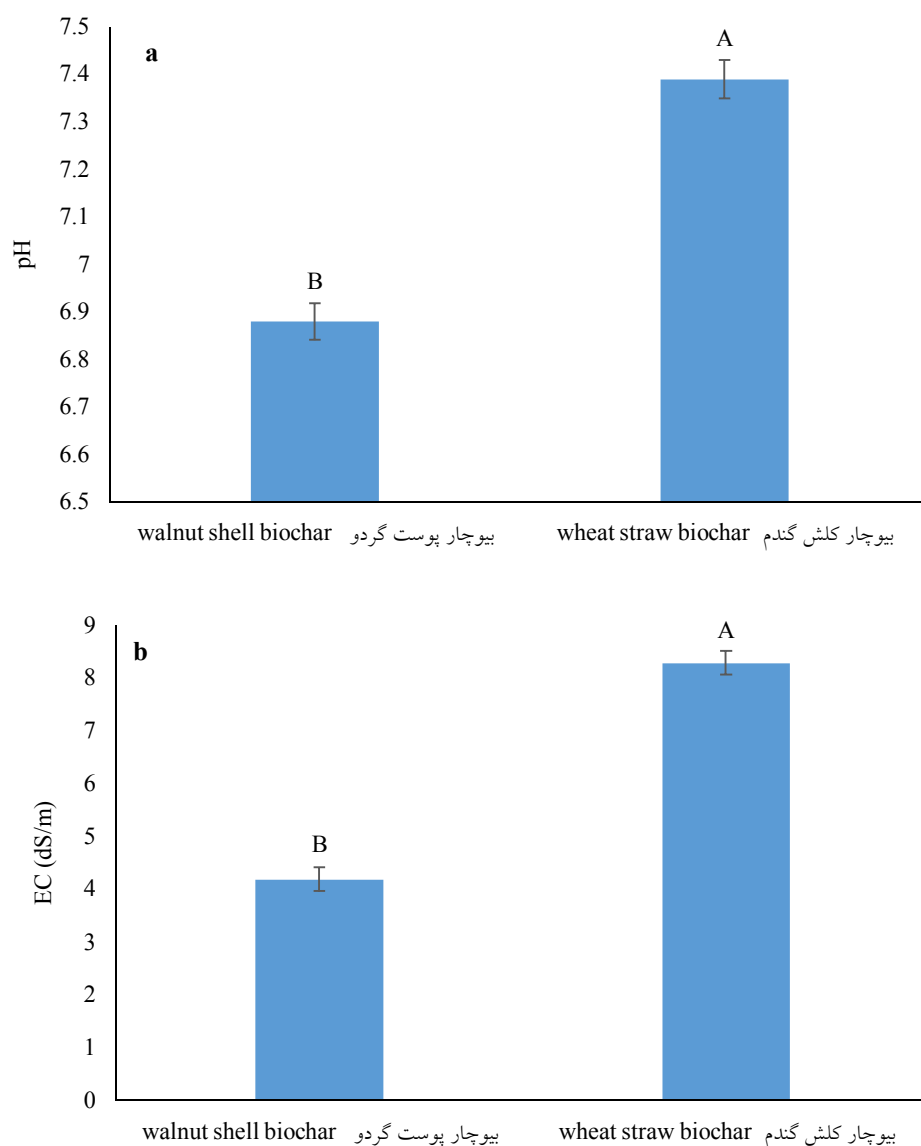
مربوط به بیوچار پوست گردو و هیدروکسید آهن مگنتایت در تیمار بدون کود فسفر بود (شکل ۱b). میانگین EC کمپوزیت‌های کودی در تیمارهای حاوی بیوچار کلش گندم نسبت به تیمارهای حاوی بیوچار پوست گردو به میزان ۴/۱ واحد (۹۸ درصد) بالاتر بود (شکل ۲b). هم‌چنین میانگین EC کمپوزیت‌های کودی در تیمارهای حاوی هیدروکسید آهن گئوتایت و نسبت به تیمارهای حاوی فری‌هیدرات، مگنتایت و هماتیت به ترتیب ۳/۲۷، ۳/۰۸ و ۲/۲۶ واحد به طور معنی‌داری بیش‌تر بود (شکل ۳b).

در تیمارهای حاوی بیوچار کلش گندم نسبت به تیمارهای حاوی بیوچار پوست گردو به میزان ۰/۵۱ واحد بیش‌تر بود (شکل ۲a). هم‌چنین میانگین pH کمپوزیت‌های کودی در تیمارهای حاوی هیدروکسید آهن گئوتایت نسبت به تیمارهای حاوی فری‌هیدرات، مگنتایت و هماتیت به ترتیب ۱۰/۷، ۱۰/۴ و ۱۲/۹ درصد بالاتر بود (شکل ۳a). بیش‌ترین میزان EC کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار-هیدروکسید آهن (EC=۱۱/۹۷ dS/m) مربوط به بیوچار بقایای کلش گندم و هیدروکسید آهن گئوتایت در سطح ۲۰ درصد کود فسفر و کم‌ترین آن (EC=۰/۷۱ dS/m)



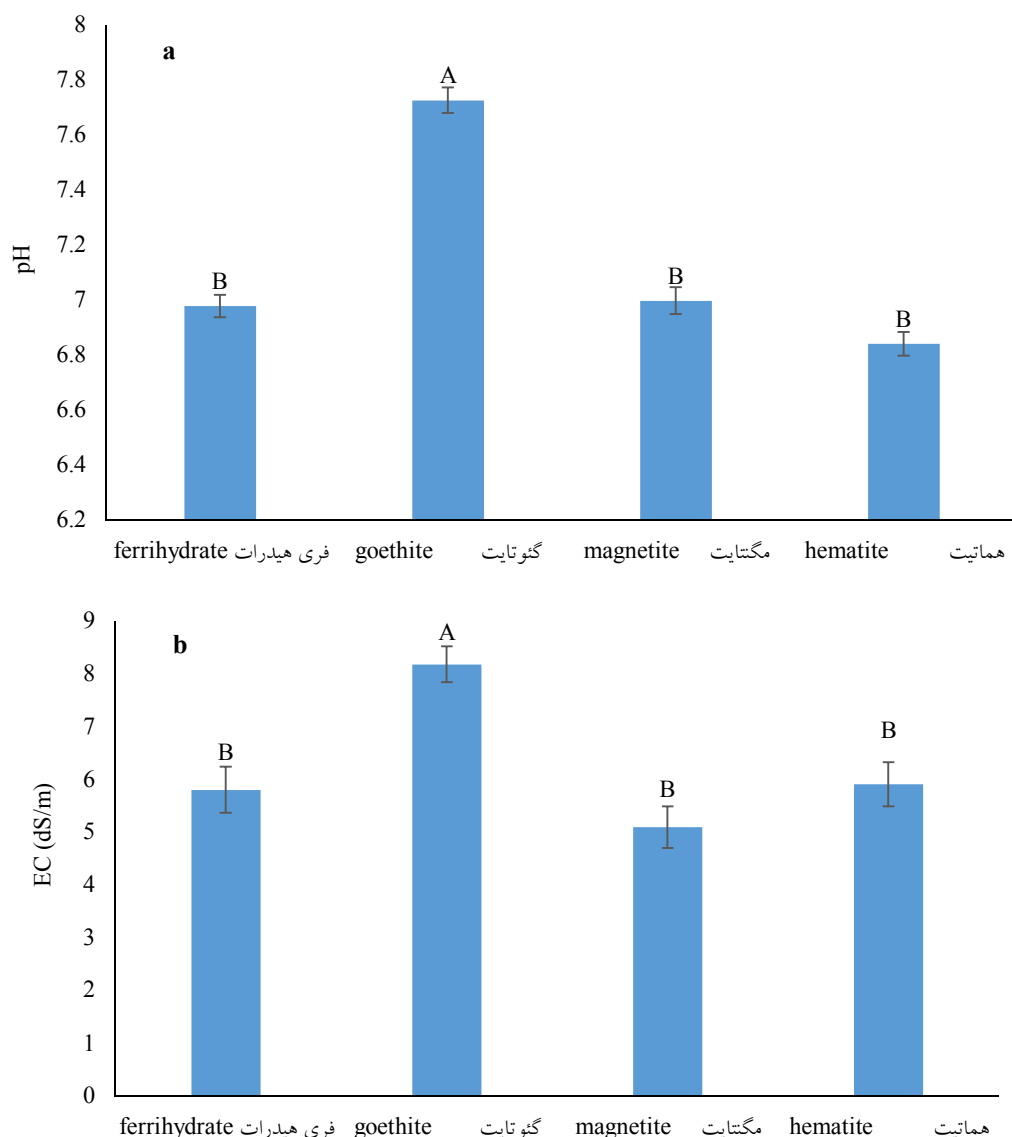
شکل ۱- pH (a) و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) (b) کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن (P0: بدون کود فسفر؛ P5: ۵ درصد کود فسفر؛ P10: ۱۰ درصد کود فسفر؛ P20: ۲۰ درصد کود فسفر).

Figure 1. pH and electrical conductivity (EC) of phosphorus composites based on biochar-iron oxide/hydroxide (P0: non-phosphorus fertilizer; P5: 5% phosphorus fertilizer; P10: 10% phosphorus fertilizer; P20: 20% phosphorus fertilizer).



شکل ۲- اثر بیوچار پوست گردو و بقایای کلش گندم بر pH (a) و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) (b) کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن.

Figure 2. The effect of walnut shell biochar and wheat straw residue on pH (a) and electrical conductivity (EC) (b) of phosphorus composites based on biochar-iron oxide/hydroxide.

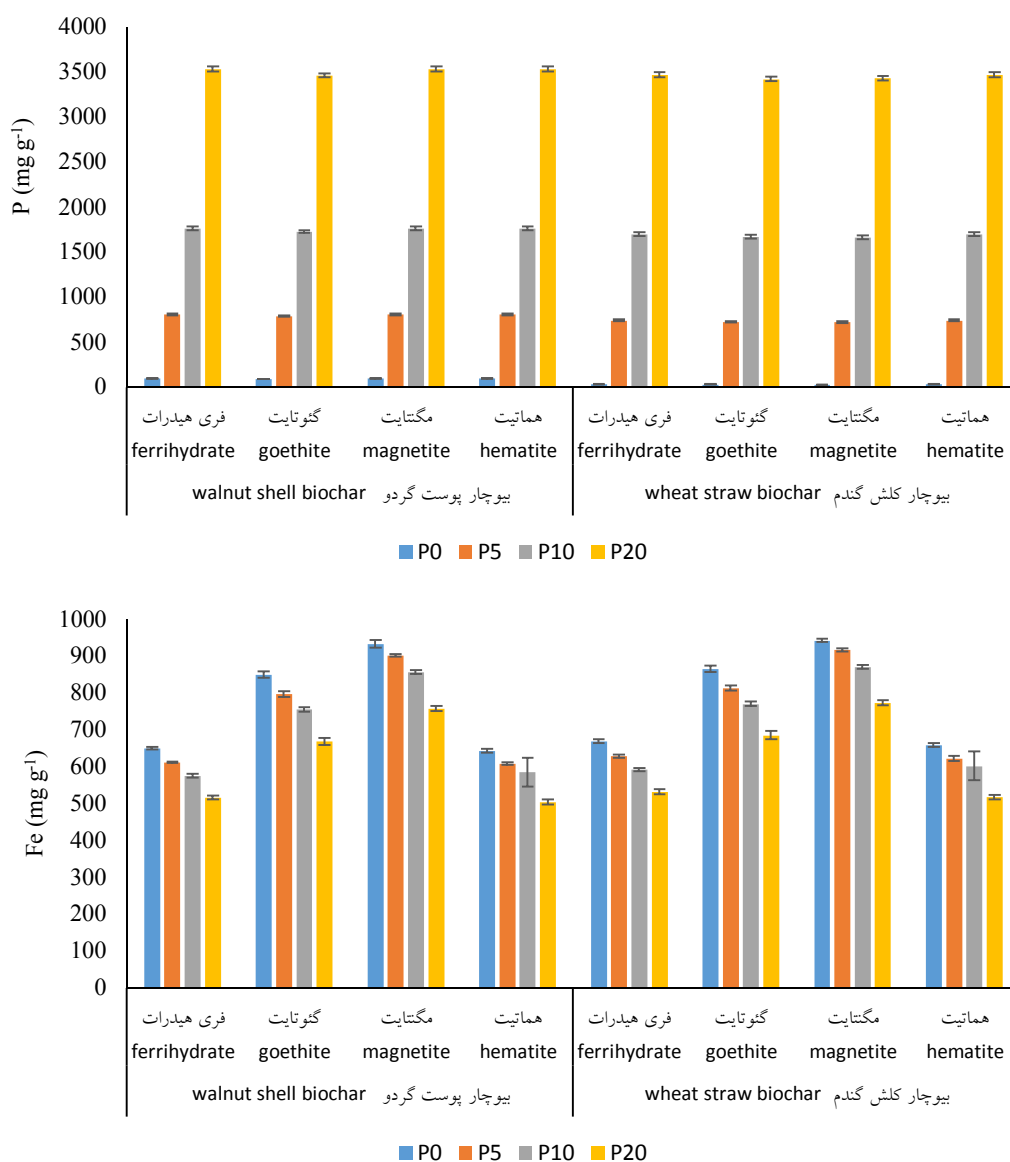


شکل ۳- مقایسه میانگین اثر اکسید/هیدروکسیدهای آهن بر pH (a) و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) (b) کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن.

Figure 3. The average comparison of the effect of iron oxide/hydroxides on pH (a) and electrical conductivity (EC) (b) of phosphorus composites based on biochar-iron oxide/hydroxide.

در تمامی آن‌ها به تدریج افزایش یافت ولی بین بیوچارها و نیز اکسید/هیدروکسیدهای آهن اختلاف معنی دار وجود نداشت (شکل ۳a). هم‌چنین با افزایش سطوح فسفر غلظت آهن در کمپوزیت‌های کودی کاهش یافت و غلظت آهن در مگنتایت بیش‌ترین و در فری هیدرات و هماتیت کم‌ترین مقدار بود (شکل ۳b).

فسفر و آهن کمپوزیت‌های فسفردار: تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر اکسید/هیدروکسید آهن و فسفر بر میزان آهن کمپوزیت‌های فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن معنی‌دار بود ولی اثر بیوچار معنی‌دار نبود (جدول ۱). نتایج آنالیز کمپوزیت‌های کودی پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن نشان داد که با افزایش سطوح فسفر غلظت فسفر

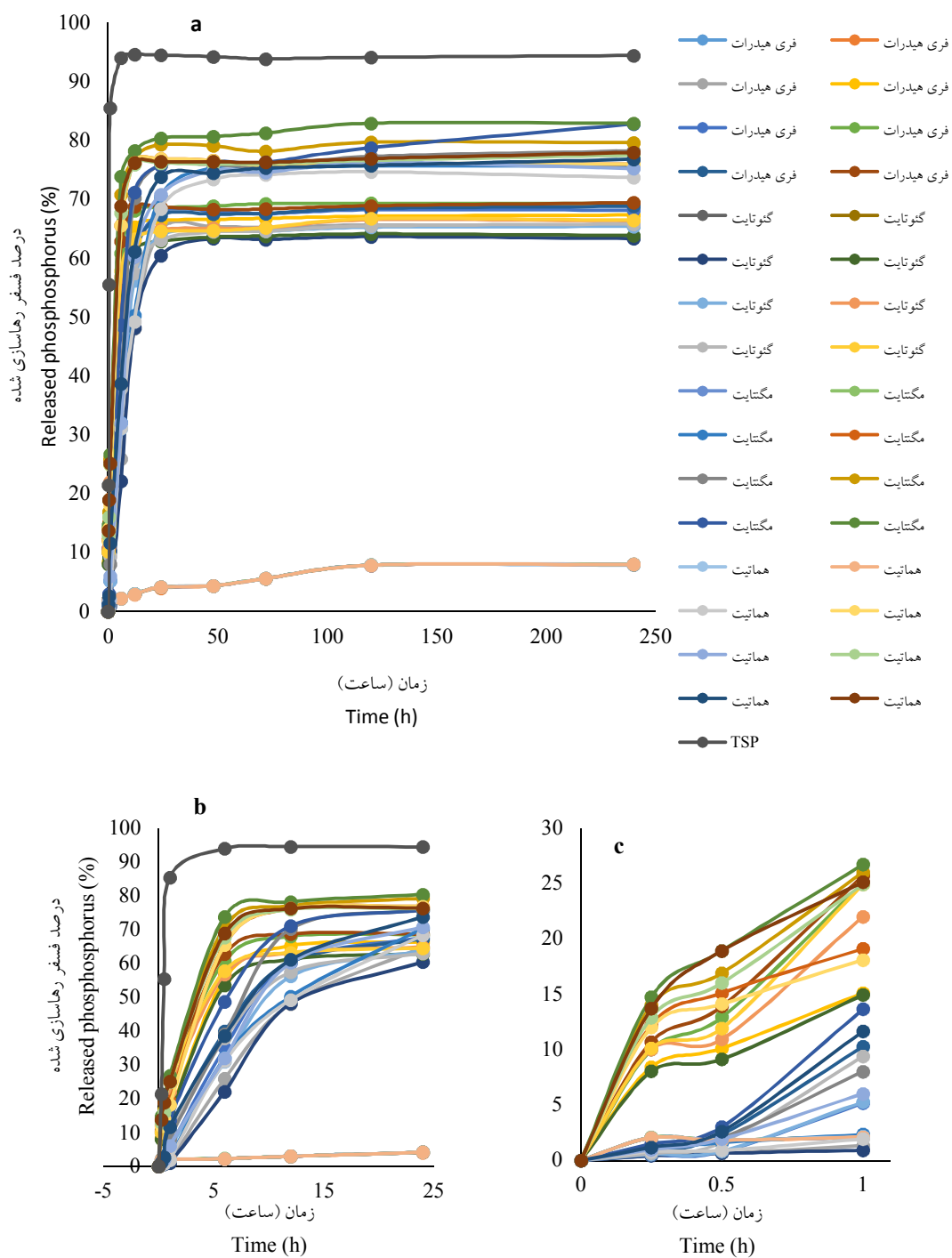


شکل ۴- میزان فسفر (P) و آهن (Fe) کمپوزیت‌های کودی فسفردار بر پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن (P0: بدون کود فسفر؛ P5: ۵ درصد کود فسفر؛ P10: ۱۰ درصد کود فسفر؛ P20: ۲۰ درصد کود فسفر).

Figure 4. Phosphorus (P) and iron (Fe) content of phosphorus composites based on biochar-iron oxide\hydroxide (P0: non-phosphorus fertilizer; P5: 5% phosphorus fertilizer; P10: 10% phosphorus fertilizer; P20: 20% phosphorus fertilizer).

اکسید/هیدروکسید آهن در طی آزمایش به تدریج در آب آزادسازی گردید و سرعت آزادسازی فسفر در ابتدای آزمایش بیش‌تر بود (شکل ۵).

سنتیک رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های فسفردار پوششی و گرانوله: نتایج نشان داد (شکل ۵) که فسفر کمپوزیت‌های کودی فسفردار برپایه بیوچار-



شکل ۵- درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید در آب در طی زمان صفر تا ۲۵۰ ساعت (a)، از زمان صفر تا ۲۴ ساعت (b) و زمان صفر تا ۱ ساعت (c).

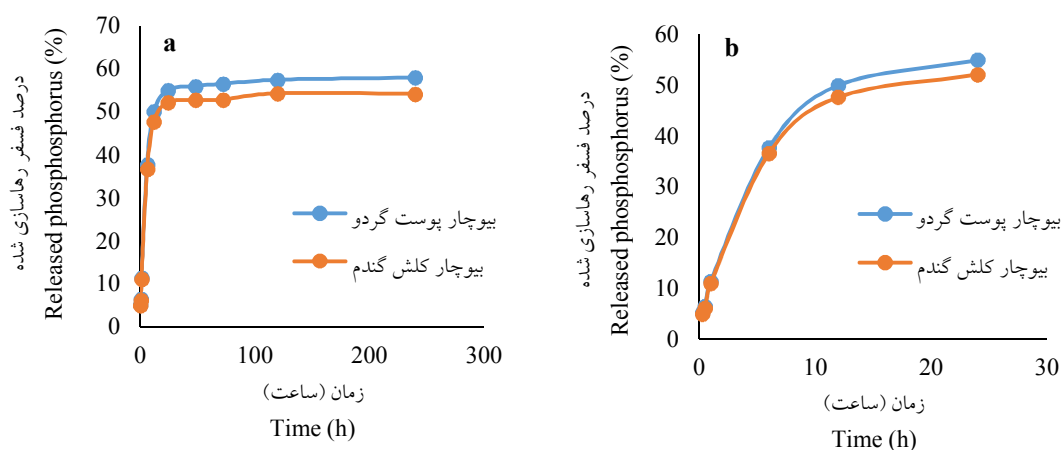
Figure 5. Phosphorus release percentage from phosphorus composites based on biochar-iron oxide/hydroxide in water during 0 to 250 hours (a), 0 to 24 hours (b) and 0 to 1 hours (c).

تریپل در زمان ۲۴ ساعت بعد از شروع آزمایش به ترتیب ۴/۱، ۶۸/۴، ۷۰/۹، ۷۱/۲ و ۹۴/۵ درصد بود که این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش سطح فسفر کمپوزیت‌های کودی پایه بیوچار-هیدروکسید آهن میزان فسفر بیش‌تری آزادسازی گردیده است (شکل ۷).

مقایسه میانگین اثر نوع اکسید/هیدروکسید آهن بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوچار-هیدروکسید ۱ ساعت بعد از شروع آزمایش نشان داد که درصد رهاسازی فسفر برای مگنتایت، هماتیت، فری هیدرات و گئوتیت به ترتیب ۱۲/۵، ۱۱/۵، ۱۰/۸ و ۱۰/۲ درصد بود. همچنین در ۲۴ ساعت بعد از شروع آزمایش نشان داد که درصد رهاسازی فسفر برای مگنتایت، هماتیت، فری هیدرات و گئوتیت به ترتیب ۵۸/۳، ۵۶/۳، ۵۱/۴ و ۴۸/۵ درصد بود. در واقع ترتیب رهاسازی فسفر در تمام طول آزمایش به صورت مگنتایت < هماتیت < فری هیدرات < گئوتیت بود (شکل ۸).

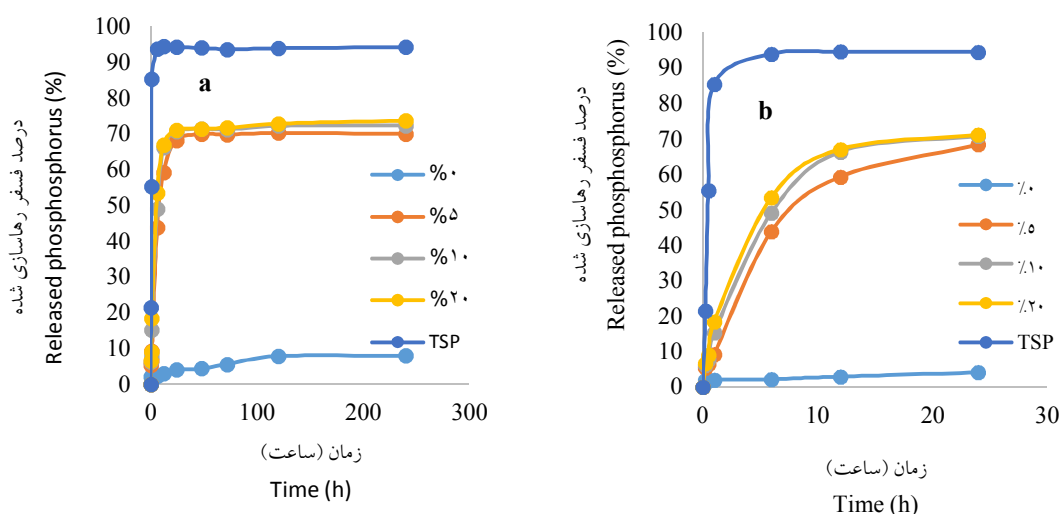
یک ساعت بعد از شروع آزمایش میانگین درصد فسفر آزادسازی شده در بیوچارهای پوست گردو و کلش گندم به ترتیب ۱۱/۴۶ و ۱۱/۰۹ درصد بود. همچنین بعد از ۲۴ ساعت از شروع آزمایش میزان فسفر تجمعی آزادسازی شده در بیوچارهای پوست گردو و کلش گندم به ترتیب ۵۵/۰۷ و ۵۲/۲۶ درصد بود که نشان می‌دهد بیوچار کلش گندم میزان فسفر کم‌تری را در طول آزمایش نسبت به بیوچار پوست گردو آزادسازی نموده است به طوری که در انتهای آزمایش درصد آزادسازی فسفر در بیوچار گندم نسبت به بیوچار گردو ۳/۸ درصد کم‌تر بود (شکل ۶).

میانگین درصد فسفر آزادسازی شده کمپوزیت‌های کودی حاوی سطوح فسفر صفر درصد، ۵ درصد، ۱۰ درصد، و ۲۰ درصد و نیز کود سوپرفسفات تریپل در زمان ۱ ساعت بعد از شروع آزمایش به ترتیب ۲/۱، ۹/۲، ۱۵/۳، ۱۸/۴ و ۸۵/۵ درصد بود. همچنین در ادامه آزمایش میانگین تجمعی درصد فسفر آزادسازی شده در سطوح فسفر صفر درصد، ۵ درصد، ۱۰ درصد، ۲۰ درصد و کود سوپرفسفات



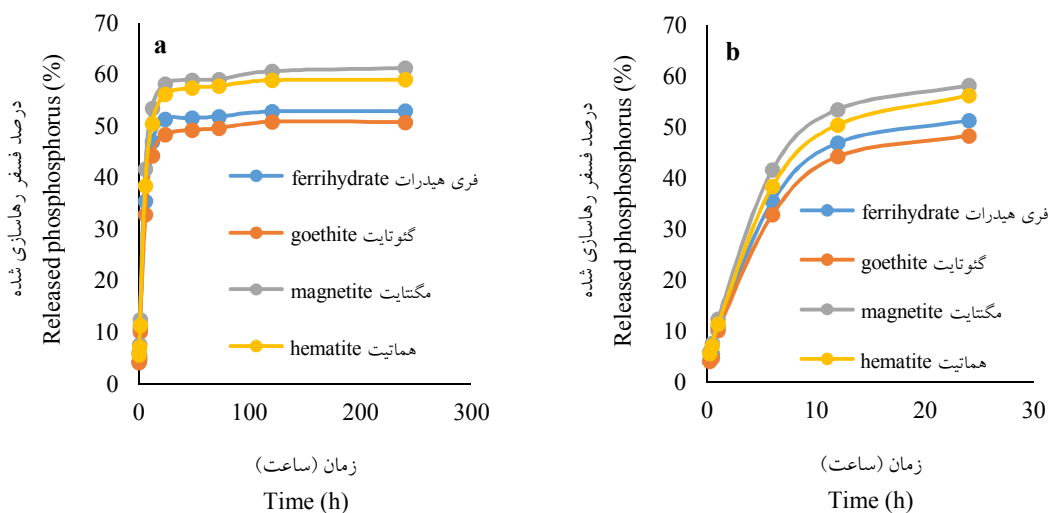
شکل ۶- مقایسه میانگین اثر بیوچار بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن در طی زمان صفر تا ۲۴۰ ساعت (a) و زمان صفر تا ۲۴ ساعت (b).

Figure 6. The average comparison of the effect of biochar on the percentage of phosphorus release from phosphorous composites based on biochar-iron oxide/hydroxide during time 0 to 240 hours (a) and 0 to 24 hours (b).



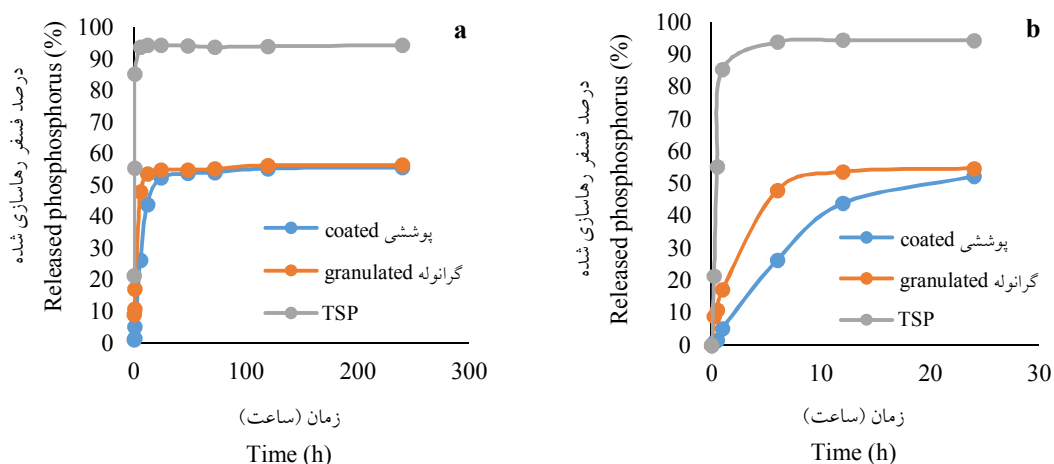
شکل ۷- مقایسه میانگین اثر سطوح فسفر بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن در طی زمان صفر تا ۲۴۰ ساعت (a) و زمان صفر تا ۲۴ ساعت (b). (0%: کمپوزیت بدون کود فسفر؛ 5%: کمپوزیت حاوی ۵ درصد کود فسفر؛ 10%: کمپوزیت حاوی ۱۰ درصد کود فسفر؛ 20%: کمپوزیت حاوی ۲۰ درصد کود فسفر؛ TSP: کود سوپرفسفات تریپل).

Figure 7. The average comparison of the effect of phosphorus levels on the percentage of phosphorus release from phosphorous composites based on biochar-iron oxide/hydroxide during time 0 to 240 hours (a) and 0 to 24 hours (b). (0%: composites without phosphorus fertilizer; 5%: composites containing 5% phosphorus fertilizer; 10%: composites containing 10% phosphorus fertilizers; 20%: composites containing 20% phosphorus fertilizer; TSP: triple superphosphate fertilizer).



شکل ۸- مقایسه میانگین اثر نوع اکسید/هیدروکسید آهن بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن در طی زمان صفر تا ۲۴۰ ساعت (a) و زمان صفر تا ۲۴ ساعت (b).

Figure 8. The average comparison of the effect of iron oxide/hydroxide on the percentage of phosphorus release from phosphorous composites based on biochar-iron oxide/hydroxide during time 0 to 240 hours (a) and 0 to 24 hours (b).



شکل ۹- مقایسه میانگین اثر نوع کود (پوشش داده شده، گرانوله شده و سوپرفسفات تریپل (TSP)) بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن در طی زمان صفر تا ۲۴۰ ساعت (a) و زمان صفر تا ۲۴ ساعت (b).

Figure 9. The average comparison of effect of fertilizer type (coated, granulated and triple superphosphate (TSP)) on the percentage of phosphorus release from phosphorous composites based on biochar-iron oxide/hydroxide during time 0 to 240 hours (a) and 0 to 24 hours (b).

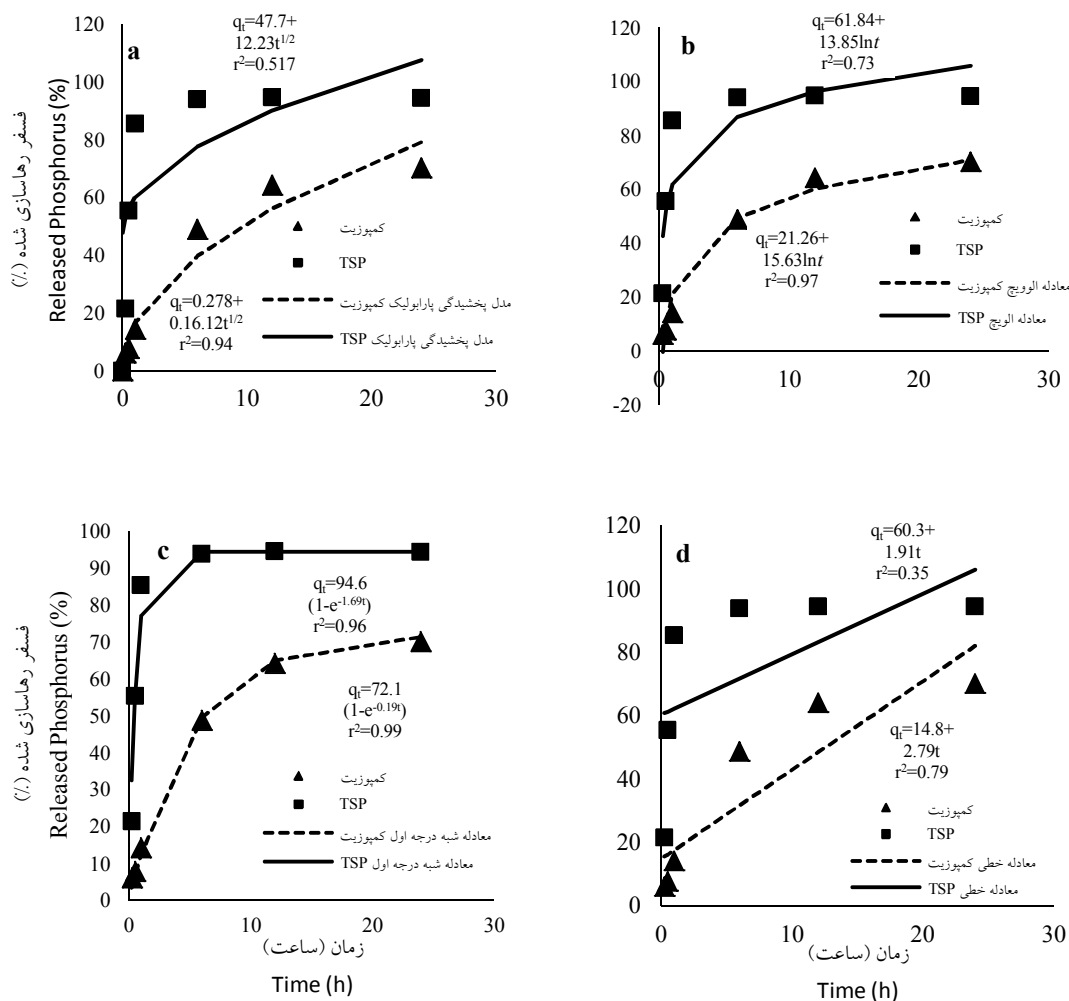
برای نوع پوششی، گرانوله و سوپر فسفات تریپل به ترتیب ۵/۳، ۱۷/۳ و ۸۵/۴ درصد بود. هم‌چنین در ۲۴ ساعت بعد از شروع آزمایش درصد رهاسازی فسفر برای نوع پوششی، گرانوله و سوپر فسفات تریپل به ترتیب ۵۲/۴، ۵۴/۹ و ۹۴/۵ درصد بود (شکل ۹).

مدل‌های سنتتیک رهاسازی فسفر: مدل‌های سنتتیک مختلف برای توضیح رهاسازی فسفر از کودهای فسفردار بر پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱۰). نتایج نشان داد که بهترین مدل برای رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های فسفردار پایه بیوجار-هیدروکسید آهن معادله شبه درجه اول غیر خطی ($r^2=0/99$) بود. با این حال دو مدل پخشیدگی پارابولیک ($r^2=0/94$) و معادله الویج ($r^2=0/97$) نیز برازش بسیار خوبی برای رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌ها نشان دادند و در این بین معادله خطی ($r^2=0/79$) ضعیف‌ترین برازش را نشان داد. در واقع ترتیب بهترین برازش مدل‌ها برای رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌ها در از زمان شروع آزمایش تا ۲۴

مقایسه میانگین اثر نوع کود (سوپر فسفات تریپل پوششی توسط بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن و سوپر فسفات گرانوله شده به همراه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن و کود معمولی سوپرفسفات تریپل گرانوله) بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن نشان داد که از زمان شروع آزمایش تا ۲۴ ساعت بعد از آزمایش درصد رهاسازی فسفر در کمپوزیت‌های پوششی نسبت به کمپوزیت‌های گرانوله به طور معنی‌داری بیش‌تر بود ولی بعد از این زمان درصد رهاسازی فسفر از نوع پوششی و گرانوله اختلاف معنی‌داری با هم نداشتند. هم‌چنین در تمام طول آزمایش درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های پوششی و گرانوله حاوی بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن نسبت به کود سوپر فسفات تریپل کم‌تر بود. مقایسه میانگین اثر نوع کود (پوششی و گرانوله) بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن ۱ ساعت بعد از شروع آزمایش نشان داد که درصد رهاسازی فسفر

تریپل (TSP) بهترین برازش را نشان داد و ترتیب بهترین برازش مدل‌ها برای TSP به صورت: معادله شبه درجه اول غیر خطی < معادله الویچ < مدل پخشیدگی پارابولیک < معادله خطی بود (شکل ۱۰).

ساعت به صورت: معادله شبه درجه اول غیر خطی < معادله الویچ < مدل پخشیدگی پارابولیک < معادله خطی بود (شکل ۱۰). معادله شبه درجه اول غیرخطی برای رهاسازی فسفر از منبع سوپرفسفات



شکل ۱۰- مدل‌های پخشیدگی پارابولیک (a)، معادله الویچ (b)، معادله شبه درجه اول غیر خطی (c) و معادله خطی (d) برازش شده در کمپوزیت‌های فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن و کود سوپرفسفات تریپل (TSP) در زمان صفر تا ۲۴ ساعت.

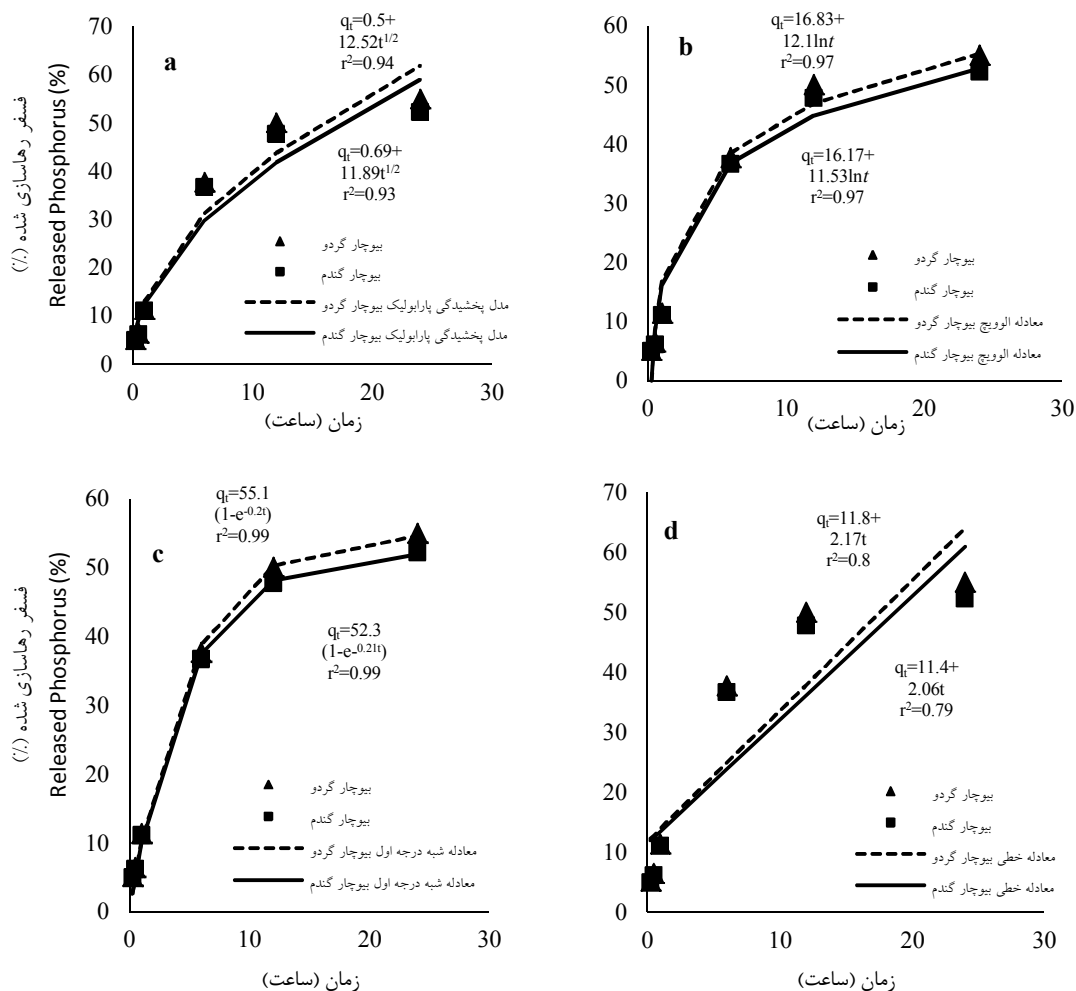
Figure 10. Parabolic diffusion models (a), Elovich equation (b), non-linear pseudo-first-order equation (c) and linear equation (d) fitted in phosphorous composite based on biochar-iron oxide/hydroxide and triple superphosphate fertilizer (TSP) in 0 to 24 hours.

به صورت: معادله شبه درجه اول غیر خطی < معادله الویچ < مدل پخشیدگی پارابولیک < معادله خطی بود (شکل‌های ۱۲ و ۱۳). هم‌چنین تأثیر نوع کود (فرم پوششی و گرانوله) بر مدل‌های برازش شده سنتتیک

تأثیر بیوجارها و نیز اکسید/هیدروکسیدهای آهن بر مدل‌های برازش شده سنتتیک رهاسازی فسفر نشان داد که معادله شبه درجه اول خطی ($r^2 = 0.99$) بهترین مدل برازش شده بود و ترتیب بهترین برازش مدل‌ها

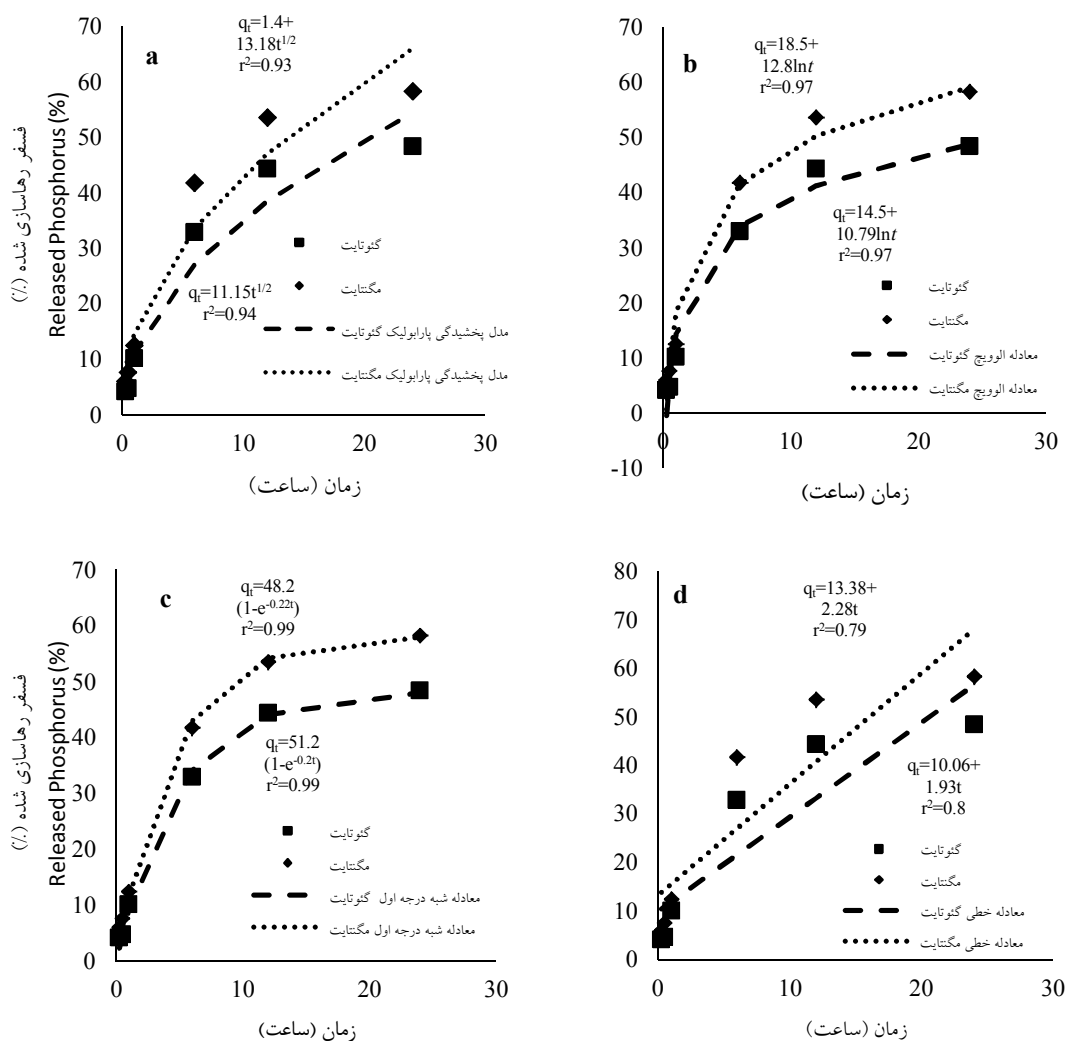
درجه اول غیر خطی < مدل پخشیدگی پارابولیک > معادله الویچ < معادله خطی بود (شکل ۱۳).

رهاسازی فسفر نشان داد که معادله شبه درجه اول خطی ($r^2=0.99$) بهترین مدل برازش شده بود و ترتیب بهترین برازش مدل‌ها به صورت: معادله شبه



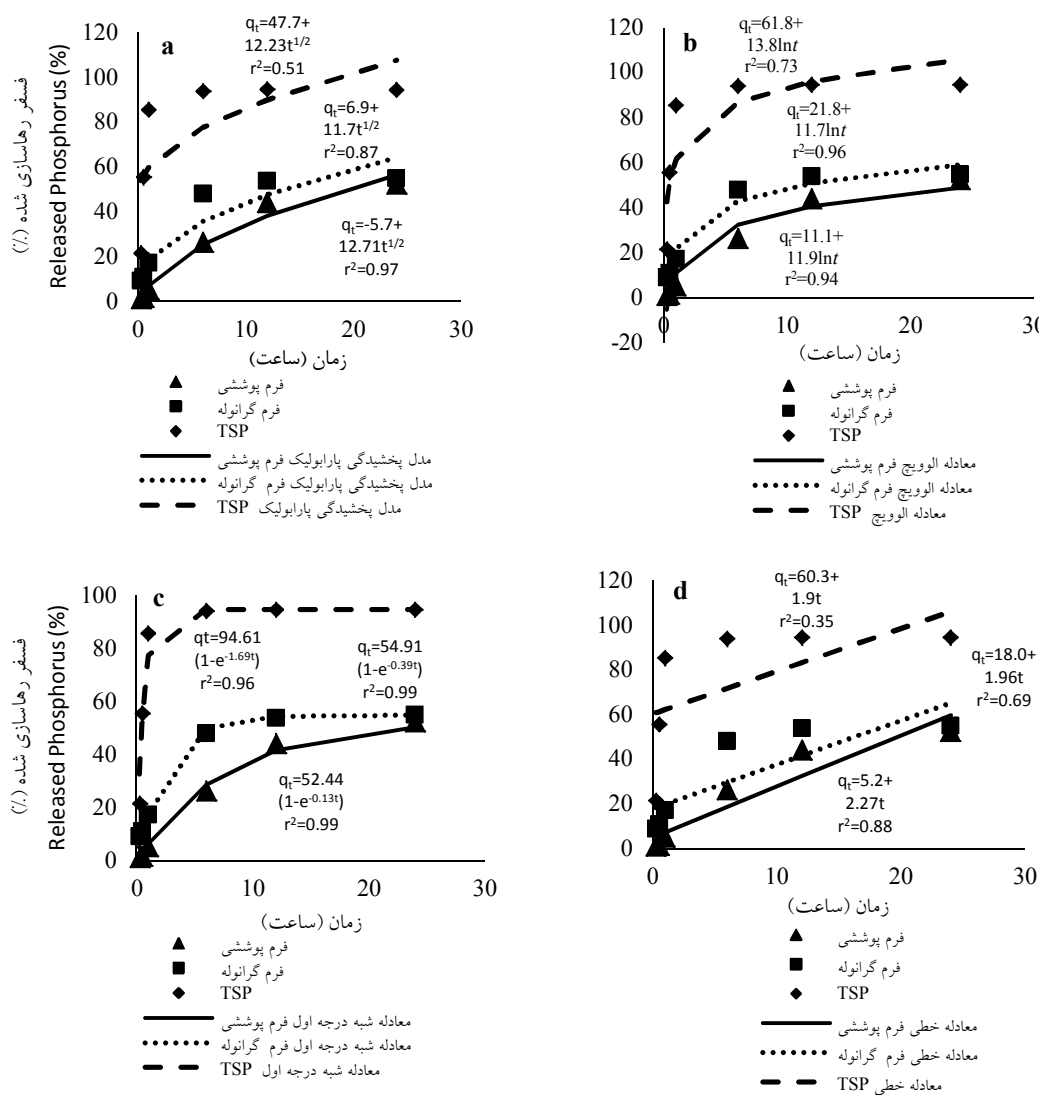
شکل ۱۱- مدل پخشیدگی پارابولیک (a)، معادله الویچ (b)، معادله شبه درجه اول غیر خطی (c) و معادله خطی (d) برازش شده برای بیوجار پوست گردو و بیوجار کلش گندم در کمپوزیت‌های فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن در زمان صفر تا ۲۴ ساعت.

Figure 11. Parabolic diffusion models (a), Elovich equation (b), non-linear pseudo-first-order equation (c) and linear equation (d) fitted for wheat straw biochar and walnut shell biochar in phosphorous composite based on biochar-iron oxide/hydroxide in 0 to 24 hours.



شکل ۱۲- مدل پخشیدگی پارابولیک (a)، معادله الویچ (b)، معادله شبه درجه اول غیر خطی (c) و معادله خطی (d) برازش شده برای گئوتایت و مگنتایت در کمپوزیت‌های فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن در زمان صفر تا ۲۴ ساعت.

Figure 12. Parabolic diffusion models (a), Elovich equation (b), non-linear pseudo-first-order equation (c) and linear equation (d) fitted for goethite and magnetite in phosphorous composite based on biochar-iron oxide/hydroxide in 0 to 24 hours.



شکل ۱۳- مدل پخشیدگی پارابولیک (a)، معادله الویج (b)، معادله شبه درجه اول غیر خطی (c) و معادله خطی (d) برازش شده برای فرم پوششی و فرم گرانوله در کمپوزیت‌های فسفردار پایه بیوجار-اکسید/هیدروکسید آهن و کود سوپرفسفات تریپل (TSP) در زمان صفر تا ۲۴ ساعت.

Figure 13. Parabolic diffusion models (a), Elovich equation (b), non-linear pseudo-first-order equation (c) and linear equation (d) fitted for coated and granulated forms in phosphorous composite based on biochar-iron oxide/hydroxide and triple superphosphate fertilizer (SPT) in 0 to 24 hours.

پژوهش حاضر نشان داد که بیوجار و بیوجار اصلاح شده با اکسید/هیدروکسیدهای آهن مختلف و نیز کمپوزیت کودی پوششی نسبت به گرانوله میزان آزادسازی فسفر را در آب کاهش داد. نتایج تغییرات رهاسازی فسفر با زمان در آب در آزمایش ما نشان داد که تهیه کمپوزیت‌های کودهای سوپر فسفات تریپل بر پایه بیوجارهای پوست گردو و کلش گندم غنی شده

بحث

نتایج پژوهش حاضر نشان داد که کمپوزیت‌های کودی تهیه شده از بیوجارهای مختلف (پوست گردو و کلش گندم) در دمای پیرولیز ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، دارای ویژگی‌های شیمیایی متفاوت بودند. خصوصیات ماند pH و EC در بیوجار کلش گندم نسبت به بیوجار پوست گردو بیشتر بود. نتایج حاصل از

برای یون‌های فسفات به $105/28$ میلی‌گرم بر گرم رسانید. این پژوهش‌گران هم‌چنین گزارش نمودند که میزان آزادسازی فسفات از کمپوزیت‌های بیوچار غنی شده با فسفر به میزان $2/63$ تا $5/09$ درصد بود که اثر کندرهای خوبی برای فسفر می‌باشد (۶). ان و همکاران (۲۰۲۰) استفاده از کمپوزیت بیوچار اصلاح شده با کانی رسی را برای سنتز کود کندرها پیشنهاد نمودند به طوری این ترکیب کارایی استفاده از فسفر را افزایش داد (۳۰). در پژوهش دیگری، که کود مبتنی بر بیوچار (کلش کتان) غنی شده با فسفر (H_3PO_4) تولید شد (با نسبت وزنی ۱:۱)، رهاسازی آهسته‌تر فسفر در آزمایشات آبشویی تأیید شده است (۳۱).

با نتایج به دست آمده از آزمایش حاضر می‌توان عنوان نمود که کمپوزیت‌های کودی فسفردار برپایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن، رهاسازی تدریجی فسفر را برای تأمین طولانی‌مدت آن‌ها برای رشد گیاه، جلوگیری از آبشویی، بهبود کارایی کود، و کاهش تهدیدات بالقوه برای محیط زیست را امکان‌پذیر می‌کند. پتانسیل بیوچار به عنوان یک حامل عناصر غذایی، باعث کاهش سرعت آزادسازی عناصر غذایی و بهبود بهره‌وری استفاده از عناصر غذایی به دلیل مساحت سطح بالا و ریزساختارهای متخلخل، بار سطحی مطلوب، گروه‌های سطحی فراوان و کربن فعال می‌شود (۳۲). بی و همکاران (۲۰۱۹) دریافتند بیوچار یک حامل مناسب برای عناصر غذایی پرمصرف شامل نیتروژن، فسفر و پتاسیم می‌باشد به طوری که دارای توانایی جذب قوی برای نترات، آمونیوم، فسفات، و غیره می‌باشد. در واقع بیوچار حاوی گروه‌های سطحی و فعال زیادی برای جذب پتاسیم، نیتروژن و فسفر می‌باشد (۳۳). جذب عناصر غذایی در کمپوزیت‌های بیوچار نشان داد که جذب سطحی فسفات توسط جذب الکترواستاتیک یا پیوند یونی بین فسفات و کاتیون‌های فلزی کنترل می‌شود (۶).

با اکسید/هیدروکسیدهای آهن شامل فری‌هیدرات، گئوتیت، مگنتایت و هماتیت میزان رهاسازی فسفر را در محلول آبی کاهش داد که این هم با نتایج پژوهش‌گران دیگر مطابقت داشت. در این ارتباط پنگ و همکاران (۲۰۲۳) اثر دو نوع بیوچار ذرت اصلاح شده با اکسیدهای فلزی آهن و منیزیم بر قابلیت دسترسی فسفر خاک در دو نوع خاک آهکی و اسیدی کشاورزی مورد بررسی قرار دادند (۲۶). افزودن بیوچار اصلاح نشده به خاک باعث افزایش محتوای فسفر قابل دسترس شد، در حالی که بیوچار-اکسید فلزی محتوای فسفر قابل دسترس را با اتصال به فسفر کاهش دادند. در واقع ساختار میکرو متخلخل بیوچار به آن اجازه می‌دهد تا یون‌های فسفر را جذب کند و آن‌ها را برای گیاهان بیش‌تر در دسترس قرار دهد و آبشویی را کاهش دهد. در خاک‌های آهکی، افزودن‌های بیوچار به‌طور غالب ممکن است فسفر تثبیت شده توسط اکسیدها و هیدرواکسیدهای کلسیم یا فسفر پایدار را از طریق مسیرهای زیستی افزایش دهند و به رشد گیاه کمک کنند. توصیه‌ها برای استفاده از بیوچار-اکسیدهای فلزی برای مدیریت خاک حاصلخیز برای عملکرد بهینه در کاهش شستشوی فسفر و ارتقای رشد گیاه است، و مکانیسم‌ها بسته به نوع خاک متفاوت است (۲۶). پنگ و همکاران (۲۰۲۲) و وو و همکاران (۲۰۲۰) دریافتند که بیوچار کاه و کلش می‌تواند محتوای فسفر و در عین‌حال آبشویی فسفر موجود در خاک‌های آهکی حاصلخیز را کاهش دهد (۲۷ و ۲۸). این یافته‌ها مزایای بالقوه و معایب استفاده از بیوچار کاه و کلش در انواع مختلف خاک را برجسته می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بیوچارهای سنتی معمولاً اثرات متنوعی را نشان می‌دهند که کاربرد آن‌ها را در مدیریت دقیق فسفر خاک محدود می‌کند (۲۹).

چن و همکاران (۲۰۱۷) گزارش نمودند که کمپوزیت‌های بیوچار اصلاح شده مکان جذب را

گنوتیت بود. در همین راستا ژانگ و همکاران (۲۰۲۰) در یک مطالعه برای ارزیابی مکانیسم جذب و عملکرد فسفات بر روی کامپوزیت بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن، چهار نوع بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن، یعنی بیوچار-مگنتیت، بیوچار-فری هیدریت، بیوچار-گنوتیت، و بیوچار-هماتیت تهیه نمودند (۳۴). آن‌ها به این نتیجه رسیدند که حداکثر ظرفیت جذب فسفات توسط گنوتیت و کم‌ترین آن توسط مگنتیت اتفاق افتاد که نتایج آزمایش ما با آن مطابقت داد (۳۴).

نتیجه‌گیری کلی

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان عنوان نمود که نقش منحصر به فرد بیوچار و به ویژه بیوچار اصلاح شده توسط اکسید/هیدروکسیدهای آهن جایگاهی را برای حمل فسفر به عنوان یک عنصر غذایی ضروری برای گیاهان به منظور بهبود کارایی استفاده از کود را می‌تواند فراهم کند. از معایب کودهای شیمیایی رایج که می‌توان به کاهش قابلیت دسترسی آن‌ها برای گیاه در طول زمان، آلوده نمودن محیط زیست و بار اقتصادی قابل توجه آن‌ها اشاره نمود، در نتیجه گرانوله نمودن و پوششی نمودن این نوع کودها توسط بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن می‌تواند یک روش مناسبی برای تهیه کودهای کندرها باشد که تا حدودی می‌تواند بر مشکلات اشاره شده در بالا غلبه نمود. با این وجود، توسعه کودهای کندرهای مبتنی بر بیوچار برای کاربرد عملی در زمین‌های کشاورزی هنوز در مراحل اولیه می‌باشد به طوری که نیازمند انجام کارهای میدانی و تکمیلی بیش‌تر و نیز ارزیابی بلندمدت استفاده از یک چنین کودهای در محیط رشد گیاهان می‌باشد.

در آزمایش حاضر با افزایش سطح فسفر کمپوزیت‌های کودی پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن میزان فسفر بیشتری آزادسازی گردیده است. اثر نوع کود (سوپر فسفات تریپل پوششی توسط بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن و سوپر فسفات گرانوله شده به همراه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن و کود معمولی سوپر فسفات تریپل گرانوله) بر درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های کودی فسفردار پایه بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن نشان داد که از زمان شروع آزمایش تا ۲۴ ساعت بعد از آزمایش درصد رهاسازی فسفر در کمپوزیت‌های پوششی نسبت به کمپوزیت‌های گرانوله به طور معنی‌داری بیش‌تر بود. همچنین در تمام طول آزمایش درصد رهاسازی فسفر از کمپوزیت‌های پوششی و گرانوله حاوی بیوچار-اکسید/هیدروکسید آهن نسبت به کود سوپر فسفات تریپل کم‌تر بود. در این ارتباط پوگورزلسکی و همکاران (۲۰۲۰) با هدف بررسی اثر دانه‌بندی بیوچار با سوپر فسفات تریپل به دو شکل (گرانوله یا پوششی) و سه نسبت (۵، ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی) بر سینتتیک آزادسازی فسفر انجام شد (۱۹). آزمایش سینتتیکی نشان داد که در ۱/۵ ساعت اول آزمایش، کودهای سوپر فسفات تریپل، کود فسفردار پایه بیوچار گرانوله و کود فسفردار پایه بیوچار پوششی به ترتیب ۹۲، ۸۲ و ۳۶ درصد از کل فسفر را آزاد کردند. در نتیجه، افزودن بیوچار به سوپر فسفات تریپل، سرعت انتشار فسفر را عمدتاً به صورت پوششی کاهش داد. کودهای فسفردار پوشش داده شده با ۱۵ درصد و ۲۵ درصد بیوچار کم‌ترین میزان رهاسازی فسفر را ارائه کردند.

در واقع ترتیب رهاسازی فسفر در تمام طول آزمایش ما تحت تأثیر اکسید/هیدروکسیدهای آهن به صورت مگنتیت < هماتیت < فری هیدرات <

منابع

1. Fan, B., Wang, J., Fenton, O., Daly, K., Ezzati, G., & Chen, Q. (2019). Strategic differences in phosphorus stabilization by alum and dolomite amendments in calcareous and red soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (5), 4842-4854. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3968-9>.
2. Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*, 2 ed.: Routledge. London. 944 p.
3. Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J., & Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 1, 1-9. <https://doi.org/10.1038/ncomms1053>.
4. UN. (2015). *Transforming our world: The 2030 Agenda for Sustainable Development*. UN.
5. Hou, D., O'Connor, D., Igalavithana, A. D., Alessi, D. S., Luo, J., Tsang, D. C. W., Sparks, D. L., Yamauchi, Y., Rinklebe, J., & Ok, Y. S. (2020b). Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1, 366-381. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0061-y>.
6. Chen, L., Chen, X. L., Zhou, C. H., Yang, H. M., Ji, S. F., Tong, D. S., Zhong, Z. K., Yu, W. H., & Chu, M. Q. (2017). Environmental friendly montmorillonite-biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium a phosphate. *Journal of Cleaner Production*, 156, 648-659. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.050>.
7. Hu, P., Zhang, Y., Liu, L., Wang, X., Luan, X., Ma, X., Chu, P. K., Zhou, J., & Zhao, P. (2019). Biochar/struvite composite as a novel potential material for slow release of N and P. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 17152-17162. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04458-x>.
8. Wang, L., Ok, Y. S., Tsang, D. C. W., Alessi, D. S., Rinklebe, J., Mašek, O., Bolan, N. S., & Hou, D. (2021). Biochar composites: Emerging trends, field successes and sustainability implications. *Soil Use and Management*, 38, 14-38. <https://doi.org/10.1111/sum.12731>.
9. Alam, M. S., Bishop, B., Chen, N., Safari, S., Warter, V., Byrne, J. M., Warchola, T., Kappler, A., Konhauser, K. O., & Alessi, D. S. (2020). Reusable magnetite nanoparticles-biochar composites for the efficient removal of chromate from water. *Scientific Reports*, 10, 19007. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75924-7>.
10. Chen, X., Dai, Y., Fan, J., Xu, X., & Cao, X. (2020). Application of iron-biochar composite in topsoil for simultaneous remediation of chromium-contaminated soil and groundwater: Immobilization mechanism and long-term stability. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124226. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124226>.
11. Diao, Z. H., Zhang, W. X., Liang, J. Y., Huang, S. T., Dong, F. X., Yan, L., Qian, W., & Chu, W. (2020). Removal of herbicide atrazine by a novel biochar based iron composite coupling with peroxy-monosulfate process from soil: Synergistic effect and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 409, 127684. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127684>.
12. Park, J. H., Wang, J. J., Xiao, R., Tafti, N., DeLaune, R. D., & Seo, D. C. (2018). Degradation of orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. *Bioresource Technology*, 249, 368-376. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.030>.
13. Qin, Y., Wu, X., Huang, Q., Beiyuan, J., Wang, J., Liu, J., Yuan, W., Nie, C., & Wang, H. (2023). Phosphate removal mechanisms in aqueous solutions by three different Fe-modified biochars. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20 (1), 326. <https://doi.org/10.3390/ijerph20010326>.
14. Oua, W., Lan, X., Guo, J., Caic, A., Liu, P., Liu, N., Liu, Y., & Lei, Y. (2023). Preparation of iron/calcium-modified biochar for phosphate removal from industrial wastewater. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135468>.

15. Kong, D., & Wilson, L. D. (2017). Synthesis and characterization of cellulose-goethite composites and their adsorption properties with roxarsone. *Carbohydrate Polymers*. 169, 282-294. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.019>.
16. Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2000). Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. *Clay Minerals*. 27, 393-393. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(92\)90174-2](https://doi.org/10.1016/0010-938x(92)90174-2).
17. Adra, A., Morin, G., Ona-Nguema, G., Menguy, N., Maillot, F., Casiot, C., Bruneel, O., Lebrun, S., Juillot, F., & Brest, J. (2013) Arsenic scavenging by aluminum-substituted ferrihydrites in a circumneutral pH river impacted by acid mine drainage. *Environmental Science & Technology*. 47, 12784-12792. <https://doi.org/10.1021/es4020234>.
18. Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Lazaridis, N. K. (2014). Magnetic modification of microporous carbon for dye adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 430, 166-173. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.049>.
19. Pogorzelski, D., Filho, J. F. L., Matias, P. C., Santos, W. O., Vergütz, L., & Melo, L. C. A. (2020). Biochar as composite of phosphate fertilizer: Characterization and agronomic effectiveness. *Science of the Total Environment*. 743, 140604. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140604>.
20. Reyhanitabar, A., Farhadi, E., Ramezanzadeh, H., & Oustan, S. H. (2020). Effect of pyrolysis temperature and feedstock sources on physicochemical characteristics of biochar. *Journal of Agricultural Science and Technology*. 22 (2), 547-561. <https://civilica.com/doc/1817061>. [In Persian]
21. Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 27(C), 31-36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5).
22. Enders, A., & Lehmann, J. (2012). Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 43(7), 1042-1052. <https://doi.org/10.1080/00103624.2012.656167>.
23. Liang, Y., Cao, X., Zhao, L., Xu, X., & Harris, W. (2014). Phosphorus release from dairy manure, the manure-derived biochar, and their amended soil: effects of phosphorus nature and soil property. *Journal of Environmental Quality*. 43(4), 1504. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.01.0021>.
24. Jalali, M., Ahmadi, N., & Zinli, M. (2011). Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 174 (1), 38-46. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900108>.
25. Lin, J., & Wang L. (2009). Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 3(3), 320-324. <https://doi.org/10.1007/s11783-009-0030-7>.
26. Peng, Y., Chen, Q., Guan, C. Y., Yang, X., Jiang, X., Wei, M., Tan, J., & Li, X. (2023). Metal oxide modified biochars for fertile soil management: Effects on soil phosphorus transformation, enzyme activity, microbe community, and plant growth. *Environmental Research*. 231, 116258. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116258>.
27. Peng, Y., Zhang, B., Guan, C. Y., Jiang, X., Tan, J., & Li, X. (2022). Identifying biotic and abiotic processes of reversing biochar-induced soil phosphorus leaching through biochar modification with MgAl layered (hydr) oxides. *Science of the Total Environment*. 843, 157037. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157037>.
28. Wu, L., Zhang, S., Wang, J., & Ding, X. (2020). Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. *Environmental Pollution*. 261, 114223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114223>.

29. Wang, J., Li, F., Wang, M., Wang, H., Elgarhy, A. H., Liu, G., Zhang, L., & Hu, R. (2022). The effect of iron oxide types on the photochemical transformation of organic phosphorus in water. *Chemosphere*. 307, 135900. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135900>.
30. An, X., Yu, J., Yu, J., Tahmasebi, A., Wu, Z., Liu, X., & Yu, B. (2020). Copyrolysis of Biomass, Bentonite, and Nutrients as a New Strategy for the Synthesis of Improved Biochar-Based Slow-Release Fertilizers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 8(8), 3181-3190. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06483>.
31. An, X., Wu, Z., Shi, W., Qi, H., Zhang, L., Xu, X., & Yu, B. (2021). Biochar for simultaneously enhancing the slow-release performance of fertilizers and minimizing the pollution of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*. 407, 124865. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124865>.
32. Jia, Y., Hu, Z., Ba, Y., & Qi, W. (2021). Application of biochar-coated urea controlled loss of fertilizer nitrogen and increased nitrogen use efficiency. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 8 (1), 1-11. <https://doi.org/10.1186/s40538-020-00205-4>.
33. Ye, Z., Zhang, L., Huang, Q., & Tan, Z. (2019). Development of a carbon-based slow release fertilizer treated by bio-oil coating and study on its feedback effect on farmland application, *Journal of Cleaner Production*. 239, 118085. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118085>.
34. Zhang, Z., Yu, H., Zhu, R. Zhang, X., & Yan, L. (2020). Phosphate adsorption performance and mechanisms by nanoporous biochar-iron oxides from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*. 27, 28132-28145. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09166-5>.