مقایسه برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی بیوچار و هیدروچار جلبک کلرلا ولگاریس

جعفر صوفیان[1*]، محمد بابا اکبری ساری[2]، عاطفه توکلی[3]، آرمن آوانس[4]

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، ایران * Tapo.89@gmail.com

۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، ایران

۳- دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، ایران

۴- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

چکیده

جلبک کلرلا ولگاریس از خانواده کلرلاسه، یک ارگانیسم یوکاریوتی بوده که توانایی بالایی در فتوسنتز دارد. این جلبک کاربردهای مختلف در صنایع غذایی، کودهای زیستی، تصفیه فاضلاب و ترسیب کربن دارد. هم‌چنین به‌دلیل دارا بودن کربن بالا گزینه مناسب برای تولید بیوچار و هیدروچار است. بیوچار و هیدروچار موادی غنی از کربن بوده که به واسطه دارا بودن سطح ویژه بالا و مقادیر زیاد کربن، دارای اهمیت فراوانی هستند. هدف از این پژوهش بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوچار و هیدروچار تولید شده از جبک کلرلا ولگاریس می‌باشد. نتایج نشان داد بیوچار نسبت به هیدوچار دارای مقادیر بالاتری از کربن، ،هیدروژن، گوگرد، نیتروژن، GCV و مقدار مواد فرار بیشتری از بیوچار دارد. هم‌چنین نتایج نشان داد بیوچار دارای مقادیر بالاتری از سطح ویژه، pH و EC می‌باشد. بیوچار و هیدروچار تولید شده از جلبک کلرلا مقرون بصرفه، دارای مقادیر بالای کربن، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مناسبی هستند.

واژگان کلیدی: بیوچار، هیدروچار، جلبک کلرلا ولگاریس، کربن

مقدمه

جلبک کلرلا ولگاریس (*Chlorella vulgaris*) گونه‌ای از خانواده کلرلاسه (Chlorellaceae) بوده که جزء ارگانیسم یوکاریوتی محسوب می‌شود. معمولاً در محیط‌های آبی یافت شده و توانایی بالایی در فتوسنتز دارد و برای رشد به نور، آب و دی اکسید کربن نیاز دارد. کلرلا ولگاریس گونه‌ای همه کاره با کاربردهای مختلف در شاخه‌های مختلف از جمله تولید مواد غذایی، خوراک دام، کودهای زیستی، رنگدانه‌ها، تصفیه فاضلاب و ترسیب دی اکسید کربن است (Ahmad et al., 2020; Kondzior and Butarewicz, 2021). هم‌چنین جلبک‌های کلرلا ولگاریس در تصفیه بیولوژیکی آلاینده‌ها و فلزات سنگین در خاک و فاضلاب شهری نیز مؤثر هستند.

بیوچار ماده ای غنی از کربن که از طریق پیرولیز (گرمایش در غیاب اکسیژن) زیست‌توده آلی مانند زباله‌های کشاورزی، چوب یا سایر مواد آلی تولید می‌گردد. این ماده متخلخل و بسیار جاذب بوده که می‌تواند برای کاربردهای مختلف از جمله اصلاح خاک و محیط زیست استفاده شود. بیوچار شکل پایداری از کربن بوده که می‌تواند کربن را در خاک برای سالیان دراز جذب کند و با کاهش میزان دی اکسید کربن در جو به کاهش تغییرات آب و هوایی کمک کند. بیوچار با حفظ مواد مغذی ضروری و جلوگیری از شسته شدن آن‌ها توسط باران، حاصلخیزی خاک را بهبود می‌بخشد، درنتیجه نیاز به کودهای شیمیایی را کاهش می‌دهد. این ماده باعث بهبود ساختار خاک، افزایش تخلخل و حفظ آب شده که به رشد گیاه کمک می‌کند. بیوچار از رشد میکروارگانیسم‌های مفید خاک پشتیبانی می‌کند که می‌تواند سلامت و عملکرد گیاه را بهبود بخشد (Seow et al., 2022; Seroka et al., 2024).

هیدروچار یک ماده غنی از کربن است که از طریق فرآیندی به نام کربن سازی هیدروترمال[1] (HTC) تولید می‌گردد که شامل حرارت دادن مواد آلی در حضور آب در دماها و فشارهای بالا است. هیدروچار دارای کاربردها و مزایای متعددی بوده که آن را به یک راه‌حل پایدار بالقوه در زمینه‌های مختلف تبدیل می‌کند. مواد آلی در آب در دمای بین ۱۸۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار تا ۲ مگاپاسکال گرم می‌شوند. این فرآیند زیست‌توده را به یک هیدروچار غنی از کربن جامد با محصولات جانبی مایع و

[1] Hydrothermal carbonization

گاز تبدیل می‌کند؛ مانند بیوچار، هیدروچار می‌تواند کربن را در خاک تثبیت کند و به‌طور بالقوه به کاهش تغییرات آب و هوایی با کاهش سطح دی اکسید کربن جو کمک کند. هیدروچار می‌تواند به‌عنوان یک اصلاح‌کننده خاک برای بهبود حاصلخیزی خاک، ساختار و حفظ آب استفاده شود. هیدروچار می‌تواند برای جذب آلاینده‌های آب‌وخاک از جمله فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی و داروها استفاده شود و کیفیت آب‌وخاک را بهبود بخشد (Supraja et al., 2023; Al-Nuaimy et al., 2023; Dhull et al., 2024).

مواد و روش‌ها

جلبک کلرلا ولگاریس

ذخایر ریز جلبک کلرلا ولگاریس از آزمایشگاه کشت جلبک گوهر سبز تهیه شده و به‌طور مداوم در شرایط آزمایشگاهی کنترل شده نگهداری شدند. فرآیند نگهداری شامل حفظ دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دوره نوری ۱۲ ساعت نور و سپس ۱۲ ساعت تاریکی بود. ریزجلبک‌ها با استفاده از محیط کشت F/2 کشت شدند. با توجه به حساسیت جلبک‌ها به شرایط محیطی، کلیه مراحل با رعایت اصول بهداشتی و جداسازی به دقت رعایت شد. کشت اولیه ریزجلبک‌ها به مدت هفت روز به طول انجامید. هنگامی‌که ریزجلبک‌ها وارد فاز رشد لگاریتمی شدند به یک ظرف بزرگ‌تر انتقال داده شدند (Pena-Castro et al. 2004). پس از یک دوره رشد دو هفته‌ای، زیست‌توده برداشت شد. برای از بین بردن هرگونه تأثیر احتمالی از نمک‌های باقیمانده، زیست‌توده جلبکی تحت پنج مرحله شستشو کامل با آب مقطر قرار گرفت. سپس در یک کوره در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک، آسیاب و سپس الک شد (Abdel-Aty et al. 2013).

روش تولید بیوچار

زیست‌توده خشک شده جلبک کلرلا ولگاریس در آسیاب خرد شد و سپس از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برای شروع فرآیند تولید بیوچار، نمونه‌ها به‌دقت در یک حالت کاملاً فشرده در داخل یک سیلندر فلزی مجهز به درب در شرایط اکسیژن کم قرار گرفتند، برای دستیابی به این هدف، ابتدا نمونه‌ها به‌طور دقیق وزن شده و سپس با دقت در ظروف استوانه‌ای با درب‌های کاملاً بسته‌بندی شدند. برای به حداقل رساندن در معرض اکسیژن، هر دو درب ظرف و درب اجاق‌گاز محکم بسته شدند و از ایجاد شرایط کم اکسیژن لازم برای فرآیند پیرولیز اطمینان حاصل شد. سپس نمونه‌های جلبک به مدت ۲ ساعت در یک کوره الکتریکی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند که در مجموع به ۳ ساعت زمان برای فرآیند کامل تولید بیوچار صرف شد (Gabhane et al., 2020).

روش تولید هیدروچار

زیست‌توده جلبک ابتدا پودر شد و سپس به اندازه ۲ میلی‌متر در کوره ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. در مرحله بعدی، جلبک پودر شده با دقت در ظروف درب‌دار مخصوص قرار داده شد و تحت فرآیند گرمایش در فولاد ضدزنگ قرار گرفت و از آب دیونیزه شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت استفاده کرد. پس از این مرحله، هنگامی‌که ظرف حاوی هیدروچار به دمای اتاق رسید، محتویات آن از کاغذ صافی عبور داده شد. ذرات جامدی که روی کاغذ صافی به دام افتاده بودند با استفاده از آب دیونیزه شده چندین بار شستشو داده شدند و سپس در آون به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند (Elaigwu and Greenway 2016).

ویژگی‌های بیوچار و هیدروچار

سطح ویژه، زیست‌توده، هیدروچار و بیوچار فعال شده و هیدروچار فعال شده در ابتدا با استفاده از روش جذب متیلن بلو (Kaewprasit et al., 1998) تعیین شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد. مقدار پ‌هاش با قرار دادن ۰/۱ گرم نمونه در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر، تکان دادن به مدت ۱/۵ ساعت و اندازه‌گیری با پ‌هاش متر تعیین شد (Godlewska et al., 2018). علاوه بر این، مقادیر کربن، نیتروژن و هیدروژن در نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آنالایزر CHN (ThermoFinnigan Flash EA 1112) تعیین شدند.

محتوای مواد فرار (Volatile matter)

محتوای مواد فرار بر اساس ISO 562-2010 اندازه گیری شد. یک گرم از هر نمونه در یک بوته چینی قرار داده شد. نمونه ها توسط کوره در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه در جریان نیتروژن گرم شده و پس از سرد شدن، جرم نهایی نمونه ها توزین شد. مقدار ماده تبخیر شده با رابطه (۱) به صورت زیر محاسبه شد.

$$Vm\ (\%) = \left[\frac{a-b}{a}\right] \times 100 \quad (۱)$$

A وزن اولیه ماده قبل از حرارت دادن و b وزن ماده بعد از حرارت دادن می‌باشد.

مقدار کالری ناخالص (GCV[۲])

مقدار کالری ناخالص نیز از فرمول زیر به‌دست آمد (Friedl et al, 2005).

$$GCV = 3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \times H + 131N + 20{,}600\ (MJ\ kg^{-1}) \quad (۲)$$

C مقدار کربن، H مقدار هیدروژن و N مقدار نیتروژن می‌باشد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های بیوچار و هیدروچار

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری بیوچار و هیدروچار را نشان می‌دهد. بیوچار عمدتاً از کربن تشکیل شده و به دلیل فرآیند پیرولیز، مقادیر هیدروژن و نیتروژن آن نسبت به زیست‌توده اولیه کمتر است. پیرولیز اجزای فرار حاوی نیتروژن و هیدروژن را حذف می‌کند. در مقابل، هیدروچار از طریق کربن‌سازی هیدروترمال در محیطی پر از آب تولید شده و محتوای هیدروژن و نیتروژن بیشتری نسبت به بیوچار دارد، زیرا این فرآیند ترکیبات اصلی زیست‌توده را بیشتر حفظ می‌کند. به طور کلی، هیدروچار دارای هیدروژن و نیتروژن بیشتری نسبت به بیوچار است. در زمینه محتوای اکسیژن، هر دو بیوچار و هیدروچار مقادیر متفاوتی را نشان می‌دهند .(Fu et al., 2019) مقدار کالری ناخالص (GCV[۳]) بیوچار و هیدروچار می‌تواند تغییرات قابل‌توجهی را نشان دهد که تحت تأثیر عواملی مانند نوع ماده اولیه مورد استفاده باشد. بیوچار در مقایسه با هیدروچار دارای GCV کمتری است. نتایج به دست آمده با یافته‌های موخوپاتهیای و همکاران (۲۰۲۲) همخوانی دارد. GCV که در طی فرآیند پیرولیز که برای تولید بیوچار استفاده می‌شود، بخش قابل‌توجهی از انرژی ذخیره شده در زیست‌توده به‌صورت گازهای فرار آزاد می‌شود (Mukhopadhyay et al., 2022). هیدروچار که از طریق کربن سازی هیدروترمال تولید می‌شود، می‌تواند یک GCV نزدیک‌تر به زیست‌توده اصلی داشته باشد، زیرا این فرآیند در یک محیط غنی از آب انجام می‌شود که به حفظ بیشتر محتوای انرژی کمک می‌کند (Oktaviananda et al. 2014).

مقادیر محتوای ماده فرار (Volatile matter) در هیدروچار از بیوچار بیشتر بود که تبدیل حرارتی بیوچار و هیدروچار را مشخص می کند و به ترکیب شیمیایی آن و شرایط تولید مربوط می شود (Enders et al., 2012).

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های بیوچار و هیدروچار مورد مطالعه

ویژگی	هیدروچار	بیوچار	ویژگی	هیدروچار	بیوچار
Yield (%)	۵/۶۱	۲/۵۶	Volatile matter (%)	۸/۴۸	۲/۴۳
C (%)	۵۵/۴۸	۹۲/۴۵	GCV (MJ kg^{-1})	۵/۱۹	۵/۱۸
H (%)	۰۴/۵	۸۸/۳	pH	۷/۶	۹/۷
N (%)	۱۴/۴	۱۲/۴	EC (dS m^{-1})	۴/۳	۵/۴
S (%)	۵۱/۰	۵۷/۰	SSA (m^2 g^{-1})	۱/۸	۵/۸

[2] Gross Calorific Value
[3] Gross Calorific Value

O (%)	۹۸/۱۰	۱۱/۱۳	Pore diameter (nm)	۸/۱۲	۳/۲۲
Ash (%)	۸/۳۰	۱/۳۲			

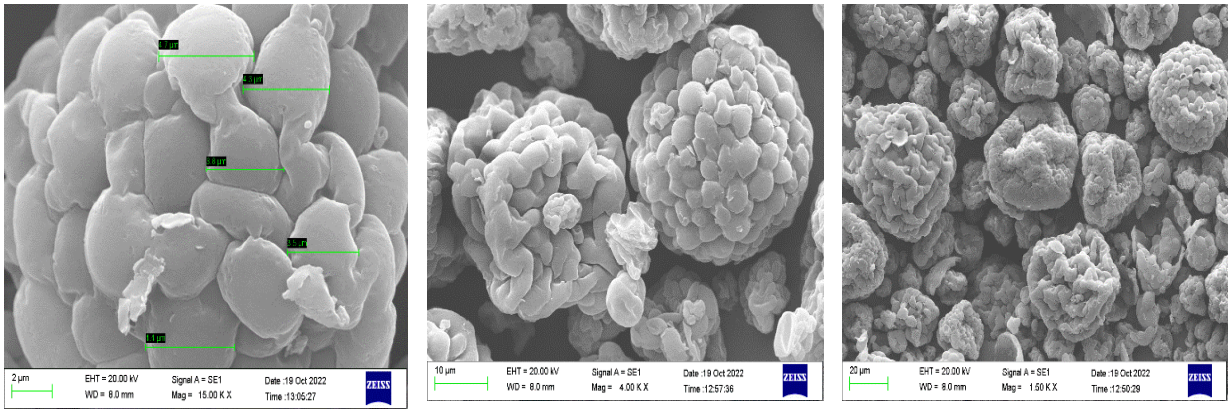
شناسایی با XRF

در جدول ۲ میزان پتاسیم موجود در بیوچار بیشتر از هیدروچار است درحالی‌که مقدار کلسیم در هیدروچار نسبت به بیوچار بیشتر است. در مقایسه میزان آهن و آلومینیوم موجود در بیوچار و هیدروچار می‌توان دریافت که این عناصر در بیوچار بیشتر از هیدروچار هستند که این اختلاف مربوط به فرآیند ساخت این دو ماده است. میزان سیلیس، روی و منیزیم در هر دو ماده نسبتاً مشابه است.

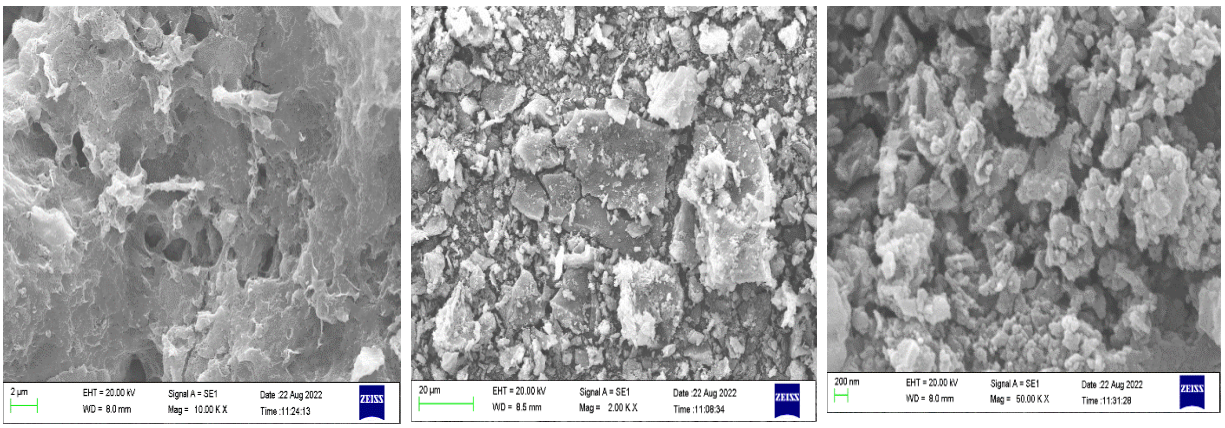
جدول ۲ -ترکیب عنصری (XRF) بیوچار و هیدروچار فعال شده

ماده	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	SiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	ZnO_2 (%)	CaO (%)	K_20 (%)
بیوچار	۱/۲۶	۰/۷۴	۱/۱۰	۲/۲۰	۱/۱۶	۰/۰۰۶	۲/۹۰	۳/۴۲
هیدروچار	۱/۱۹	۰/۲۶	۱/۰۶	۲/۳۰	۱/۰۶	۰/۰۰۵	۳/۷۰	۳/۱۲

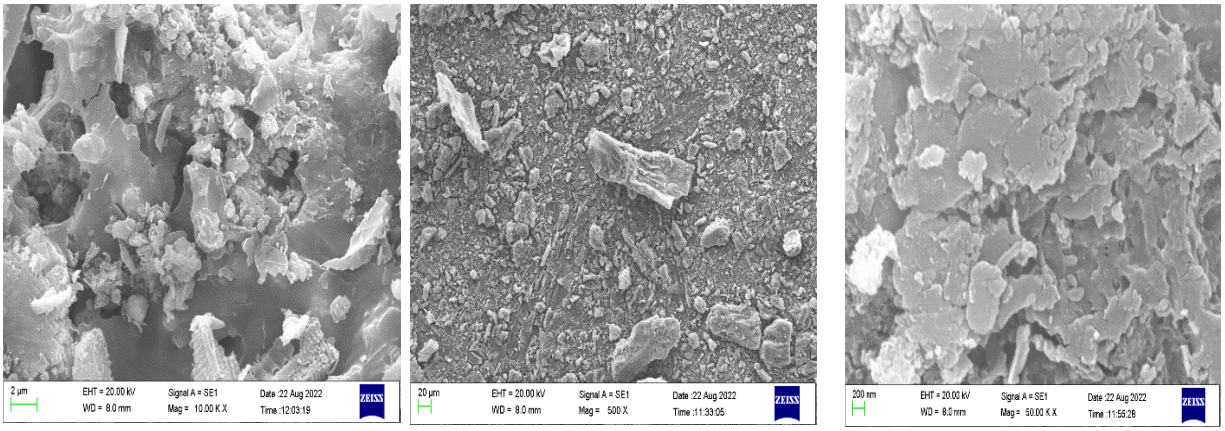
(الف) کلرلا ولگاریس



(ب) بیوچار فعال شده



(ج) هیدروچار فعال شده



شکل ۱- تصاویر SEM (الف) کلرلا ولگاریس، (ب) بیوچار فعال شده و (ج) هیدروچار فعال شده

نتیجه‌گیری

جلبک کلرلا ولگاریس به‌عنوان ماده‌ای ارزان قیمت، در دسترس و غنی از کربن، پیش ماده مناسبی برای تولید بیوچار و هیدروچار است. هیدروچار و بیوچار دارای اختلافاتی در مشخصاتشان دارند. هیدروچار به‌دلیل عدم نیاز به خشک کردن مواد اولیه و تولید در دمای پایین‌تر است. این دو ماده غنی از کربن و متخلخل بوده که برای حذف آلاینده‌ها و اهداف کشاورزی از جمله کاهش اثر آهک، افزایش ظرفیت نگهداشت آب و حفظ مواد مغذی گزینه مناسبی هستند.

.

فهرست منابع

1. Abdel-Aty, A. M., Ammar, N. S., Abdel Ghafar, H. H., & Ali, R. K. (2013). Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga Anabaena sphaerica biomass. Journal Advanced Research, 4, 367-374.
2. Ahmad, M. T., Shariff, M., Md. Yusoff, F., Goh, Y. M., & Banerjee, S. (2020). Applications of microalga Chlorella vulgaris in aquaculture. Reviews in Aquaculture, 12(1), 328-346.
3. Al-Nuaimy, M. N. M., Azizi, N., Nural, Y., & Yabalak, E. (2023). Recent advances in environmental and agricultural applications of hydrochars: A review. Environmental Research, 117923.
4. Dhull, S. B., Rose, P. K., Rani, J., Goksen, G., & Bains, A. (2024). Food waste to hydrochar: A potential approach towards the sustainable development goals, carbon neutrality and circular economy. Chemical Engineering Journal, 151609.
5. Elaigwu, S. E., Rocher, V., Kyriakou, G., & Greenway, G. M. (2014) Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} 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.
6. Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S. and Lehmann, J., (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. Bioresource technology, 114, pp.644-653.
7. Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H. and Varmuza, K., (2005). Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. Analytica chimica acta, 544(1-2), pp.191-198.
8. Fu, M. M., Mo, C. H., Li, H., Zhang, Y. N., Huang, W. X., & Wong, M. H. (2019). Comparison of physicochemical properties of biochars and hydrochars produced from food wastes. Journal of Cleaner Production, 236, 117637.
9. Gabhane, J. W., Bhange, V. P., Patil, P. D., Bankar, S. T., & Kumar, S. (2020). Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. SN Applied Sciences, 2, 1-21.
10. Godlewska, B. R., Browning, M., Norbury, R., Igoumenou, A., Cowen, P. J., & Harmer, C. J. (2018). Predicting treatment response in depression: the role of anterior cingulate cortex. International Journal of Neuropsychopharmacology, 21(11), 988-996.
11. Kaewprasit, Chongrak, Eric Hequet, Noureddine Abidi, and Jean Paul Gourlot. "Quality measurements." J. Cotton Sci 2 (1998): 164-173.

12. Kondzior, P., & Butarewicz, A. (2021). Influence of Walls in a Container on the Growth of the Chlorella vulgaris Algae. Journal of Ecological Engineering, 22(10), 98-108.
13. Mukhopadhyay, S., Masto, R. E., Sarkar, P., & Bari, S. (2022). Biochar washing to improve the fuel quality of agro-industrial waste biomass. Journal of the Energy Institute, 102, 60-69.
14. Oktaviananda, C., Rahmawati, R. F., Prasetya, A., Purnomo, C. W., Yuliansyah, A. T., & Cahyono, R. B. (2017). Effect of temperature and biomass-water ratio to yield and product characteristics of hydrothermal treatment of biomass. In AIP Conference Proceedings, 1823 (1).
15. Seow, Y. X., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, J., Khalid, M., Ibrahim, M. L., & Ghasemi, M. (2022). A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(1), 107017.
16. Seroka, N. S., Luo, H., & Khotseng, L. (2024). Biochar-Derived Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review. Batteries, 10(5), 144.
17. Supraja, K. V., Doddapaneni, T. R. K. C., Ramasamy, P. K., Kaushal, P., Ahammad, S. Z., Pollmann, K., & Jain, R. (2023). Critical review on production, characterization and applications of microalgal hydrochar: Insights on circular bioeconomy through hydrothermal carbonization. Chemical Engineering Journal, 145059.

Comparison of some physical and chemical properties of biochar and hydrochar from Chlorella vulgaris

Jafar Sufian [*1], Mohamad babaakbari sari[2], Atefeh Tavakoli [3], Armen Avanes[4]

1-Ph.D.Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.[*]
Top.89@gmail.com

2- Associate Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

3- Ph.D.Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

4 - Department of chemistry, Faculty of science, University of Maragheh, Maragheh, Iran.

Abstract

Chlorella vulgaris, from the family Chloraceae, is a eukaryotic organism with a high capacity for photosynthesis. This algae has various applications in the food industry, biofertilizers, wastewater treatment, and carbon sequestration. Furthermore, due to its high carbon content, it is a suitable option for producing biochar and hydrochar. Biochar and hydrochar are carbon-rich materials that are of great importance due to their high specific surface area and large amounts of carbon. The aim of this research is to examine the physical and chemical properties of biochar and hydrochar produced from Chlorella vulgaris. The results showed that biochar has higher amounts of carbon, hydrogen, sulfur, nitrogen, GCV, and a greater amount of volatile substances compared to hydrochar. The results also indicated that biochar has higher values of specific surface area, pH, and EC. Biochar and hydrochar produced from chlorella algae are affordable, have good carbon capacity, chemical and chemical properties.

Keywords: Biochar, hydrochar, chlorella vulgaris, carbon

[*] Corresponding author, Email: Tapo.89@gmail.com