



فعال‌سازی بیوجار یک چشم‌انداز زیست‌محیطی روشن برای اهداف کشاورزی پایدار

کمال خلخال^{۱*} و عادل ریحانی تبار^۲

* دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز k.khalkhal@tabrizu.ac.ir
^۲ استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

چکیده

فعال‌سازی بیوجار یک چشم‌انداز زیست‌محیطی روشن برای اهداف کشاورزی پایدار است. در این تحقیق بیوجار از ضایعات حاصل از هرس چوب درختان آلو و انار در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش پیرولیز آهسته تولید و فعال‌سازی شیمیایی با NaOH و H₂SO₄ ۲ مولار انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد که فعال‌سازی شیمیایی باعث تغییر خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوجار مانند درصد خاکستر، pH، EC، CEC، درصد C، H، N، S، نسبت H/C و O/C شد. بر طبق تصاویر SEM اصلاح بیوجار با NaOH و H₂SO₄ با تخریب سطح بیوجار باعث ایجاد سطوح ناهموار و ساختار نامنظم شد که تخریب سطوح توسط H₂SO₄ بیشتر از NaOH بود. طیف FTIR نشان داد که فعال‌سازی بیوجار با NaOH و H₂SO₄ هر کدام یک پیک در ناحیه ۱۲۶۰-۱۲۷۰ cm⁻¹ مربوط به حضور C-O در اریل استرها ایجاد کردند و H₂SO₄ یک پیک دیگر نیز در ناحیه ۱۳۸۴ مربوط به حضور C-H در CH₂ یا CH₃ ایجاد کرد. بنابراین فعال‌سازی شیمیایی بیوجار با بهبود خصوصیات بیوجار می‌تواند در جهت اهداف کشاورزی و زیست‌محیطی بکار گرفته شود.

واژگان کلیدی: بیوجار، فعال‌سازی شیمیایی، H₂SO₄، NaOH

مقدمه

طبق ابتکار بین‌المللی بیوجار تعریف معیار بیوجار "ماده جامد غنی از کربن است که از تبدیل ترموشیمیایی زیست توده در شرایط بدون اکسیژن بدست می‌آید" (IBI 2012). بیوجار در یک دهه گذشته به عنوان ماده‌ای امیدوارکننده برای بهبود کیفیت خاک، افزایش ترسیب کربن و افزایش سطح حاصلخیزی خاک مورد توجه قرار گرفته است. بیوجار از طریق روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و آغشته‌سازی، فعال‌سازی^۱ می‌شود. فعال‌سازی باعث افزایش سطح ویژه، حجم تخلخل و قطر منافذ، و همچنین بهبود تخلخل می‌شود (Panwar and Pawar, 2020). هر دو روش فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی بر ویژگی‌های محصول نهایی، مانند شکل و اندازه آن تأثیر می‌گذارند. اما فعال‌سازی شیمیایی، نسبت به فعال‌سازی فیزیکی کاربرد گسترده‌تری دارد، زیرا (۱) نیاز به زمان فرایند و دمای فعال‌سازی کمتری دارد. (۲) دارای سطح ویژه بزرگ‌تر، (۳) بازده بالاتر و (۴) ساختار میکرومتخلخل توسعه‌یافته و توزیع‌شده است (Panwar and Pawar, 2020). امروزه توجه پژوهشگران برای فعال‌سازی بیوجار برای کارکردهای بهتر زیست‌محیطی رو به افزایش است. بنابراین تولید بیوجار فعال با خصوصیات فیزیکوشیمیایی مناسب در مسایل مربوط به کشاورزی و محیط زیست مفید خواهد بود.

¹ Activation

مواد و روش‌ها

بیوچار به روش پیرولیز آهسته در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد از زیست‌توده ضایعات حاصل از هرس درخت آلو و انار در شرایط بدون اکسیژن با تغییر ۱۰ درجه سلسیوس دما و زمان ماندگاری یک ساعت تهیه شد. بیوچار تهیه شده با محلول NaOH و H_2SO_4 ۲ مولار با نسبت ۲:۱ (بیوچار ۱: محلول ۲) به مدت ۲ ساعت زیر هود مخلوط شد، سپس سوسپانسیون صاف و بیوچار صاف شده چندین بار با آب مقطر شسته شد تا زمانی که pH در حدود ۷ ثابت شد. بیوچار شسته شده به مدت ۱۲ ساعت در آن در دمای ۶۵ درجه سلسیوس قرار داده شد تا خشک شد (اصلاح شده روش Fan et al., 2010).

تجزیه شیمیایی بیوچار و بیوچار فعال شده

pH و EC بیوچار در نسبت ۱ به ۱۰ با آب مقطر (Singh et al, 2017)، CEC بیوچار به روش Wang و همکاران (۲۰۱۳) و محتوای کربن (C)، نیتروژن (N)، هیدروژن (H) و گوگرد (S) کل نیز به روش آنالیز CHNS (Elementar vario EL III آلمان) اندازه‌گیری شدند. مقدار خاکستر، از روش Singh و همکاران (۲۰۱۷) و با استفاده از رابطه (۱) بدست آمد. درصد اکسیژن (O) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد (Singh et al, 2017):

$$\text{Ash\%} = \frac{\text{Weight residue after 750 oC}}{\text{Weight 105 oC dried}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

$$(\% \text{ w/w}) \text{ O} = 100 - (\% \text{ w/w}) \text{ Ash} - \text{C} (\% \text{ w/w}) - \text{H} (\% \text{ w/w}) - \text{N} (\% \text{ w/w}) - \text{S} (\% \text{ w/w}) \quad \text{رابطه ۲}$$

غلظت کل عناصر (P, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni) در بیوچار با هضم خاکستر به وسیله مخلوط دو اسید (Jones Jr. and Case, 1990)، فسفر قابل دسترس با روش بی‌کربنات سدیم (Kuo, 1996) و غلظت Fe, Zn, Cu, Mn, Pb و Ni قابل جذب با روش Lindsay و Norvell (۱۹۷۸) اندازه‌گیری شدند. گروه‌های عاملی از طریق تکنیک FTIR (Tensor 27 شرکت Bruker) و مورفولوژی سطح بیوچار از طریق SEM (G-SEM MIRA3 FE شرکت Tescan) بررسی شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های بیوچارهای مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۱ ارایه شده است. برای ارزیابی اعتبار و قابلیت استفاده بیوچارهای مورد استفاده در این تحقیق از گواهی بیوچار اروپایی (EBC^۱) استفاده شد (Schmidt et al, 2020). نسبت مولی H/C (نشانه‌گر درجه کربنی شدن) در تمام بیوچارها کمتر از ۰٫۷ و استاندارد بوده و فعال‌سازی بیوچار با H_2SO_4 باعث افزایش نسبت مولی O/C و H/C شد. فعال‌سازی بیوچار با H_2SO_4 باعث کاهش درصد خاکستر، H، C و N و افزایش درصد O و S شد. همانند نتایج Vithanage و همکاران (۲۰۱۵) فعال‌سازی بیوچار توسط H_2SO_4 باعث اضافه شدن گروه‌های عاملی حاوی O (هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل) به سطح بیوچار شد که این می‌تواند دلیل افزایش درصد O و نسبت O/C در بیوچار فعال شده با اسید باشد. افزایش نسبت H/C با فعال‌سازی اسید ممکن است به دلیل کاهش C و آروماتیک بودن باشد. برخلاف بیوچار فعال شده با H_2SO_4 ، فعال‌سازی بیوچار با NaOH باعث افزایش درصد C، H، N و کاهش خاکستر، S و O و نسبت‌های مولی O/C و H/C شد. فعال‌سازی بیوچار با NaOH باعث افزایش و فعال‌سازی بیوچار با H_2SO_4 باعث کاهش pH شد. EC بیوچار فعال شده با H_2SO_4 نسبت به بقیه بیوچارها بیشتر بود. اصلاح بیوچار با H_2SO_4 و NaOH باعث افزایش گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل و در نتیجه افزایش CEC شد چون CEC به‌طور مستقیم به بار سطح وابسته است و بار سطح نشأت گرفته از گروه‌های عاملی موجود در سطح می‌باشد. بیوچار معمولی دارای مقدار K، P، Ca، Mg، Fe و Mn کل بیشتری نسبت به بیوچارهای فعال شده است که با توجه به اینکه دارای بیشترین درصد خاکستر (۲۵٪) می‌باشد این موضوع قابل توجیه است.

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی‌شیمیایی بیوچار و بیوچارهای فعال شده

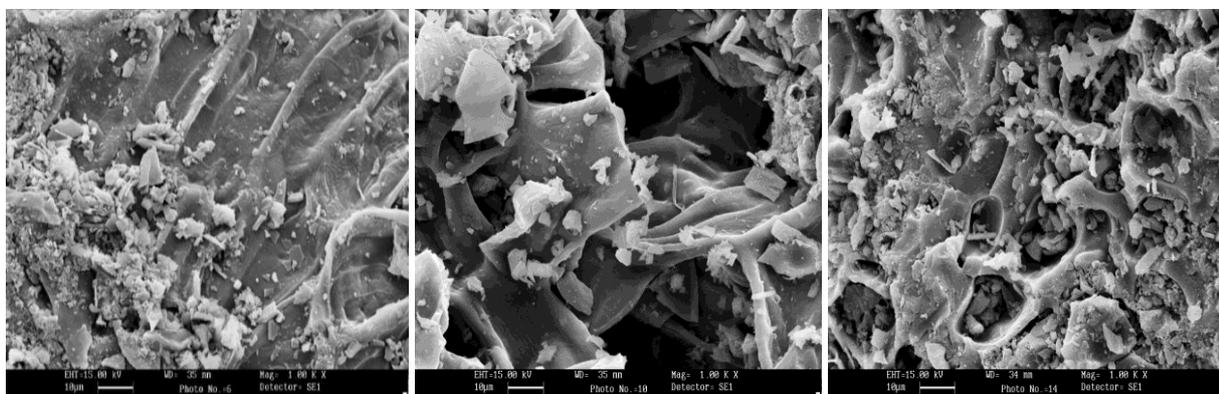
Properties	واحد	B*	NaOH-AB**	H ₂ SO ₄ -AB**
Ash	(g/100g)	۲۵/۵۷	۱۸/۸	۱۷/۹۵
C	(g/100g)	۵۴/۴۷	۶۳/۶۱	۵۰/۶۷
H	(g/100g)	۱/۶	۱/۶۹	۱/۵۴

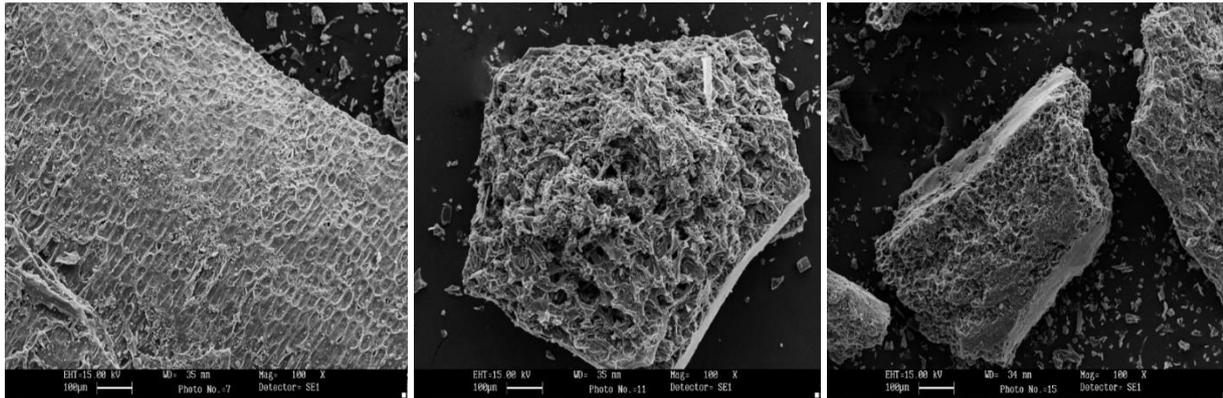
^۱ European Biochar Certificate

N	(g/100g)	۱/۰۱	۱/۲۲	۰/۹۵
S	(g/100g)	۰/۳۶	۰/۲۷	۱/۸۱
O	(g/100g)	۱۶/۹۹	۱۴/۴۱	۲۷/۰۸
O/C		۰/۲۳	۰/۱۷	۰/۴
H/C		۰/۳۵	۰/۳۲	۰/۳۶
CEC	(Cmolc/kg)	۲۵/۰۴	۲۸/۳۴	۲۵/۵۷
pH		۸/۶۶	۹/۲	۷/۷
EC	(dS/m)	۰/۵۵	۰/۴۷	۱/۷۶
Total P	(g/kg)	۱/۱۶	۰/۹۴	۰/۷۲
Total K	(g/kg)	۵/۰۳	۲/۶۷	۲/۴۷
Total Na	(g/kg)	۰/۸۶	۲/۰۴	۰/۳۵
Total Fe	(g/kg)	۱/۱۸	۱/۱	۱/۰۱
Total Mn	(mg/kg)	۱۱۰/۷۸	۹۸/۸۷	۸۴/۰۴
Total Zn	(mg/kg)	۳۰/۱	۱۶۳/۷۱	۱۳۸/۲۱
Total Cu	(mg/kg)	۲۰/۶۷	۲۴/۲۴	۱۶/۷۷
Total Pb	(mg/kg)	۱۶۱/۱۳	۱۷۲/۲۱	۱۶۶/۶۷
Total Ni	(mg/kg)	۷۳/۱۲	۸۱/۱۸	۷۴/۵۹
Olsen-P	(mg/kg)	۵۱/۷۵	۳۷/۳۸	۱۱/۳۱
DTPA- Fe	(mg/kg)	۲۹/۸۱	۲۷/۳۱	۱۹/۶۴
DTPA- Mn	(mg/kg)	۴/۴۶	۵/۵۷	۱/۸۹
DTPA- Zn	(mg/kg)	۱۰/۹۷	۲۷/۳۴	۳
DTPA- Cu	(mg/kg)	۸/۷۴	۸/۶۳	۷/۵۹
DTPA- Pb	(mg/kg)	۰/۳	۰/۰	۰/۱۷
DTPA- Ni	(mg/kg)	۵/۳۴	۰/۰	۴/۹۲

*B=Biochar **AB=Activated biochar

شکل ۱ مرفولوژی و سطح بیوچارهای مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. همانند نتایج این تحقیق Yang و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که فعال‌سازی بیوچار با NaOH باعث ایجاد ساختار متخلخل و منافذ عمیق نسبت به بیوچار اولیه شد که این نشان می‌دهد بیوچار فعال‌شده یک جاذب موثر با سطح ویژه و حجم منافذ بیشتر در مقایسه با بیوچار اولیه است. An و همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند که فعال‌سازی شیمیایی بیوچار به طور قابل توجهی ساختار سطح بیوچار را تغییر داد و باعث افزایش سطح ویژه شد.





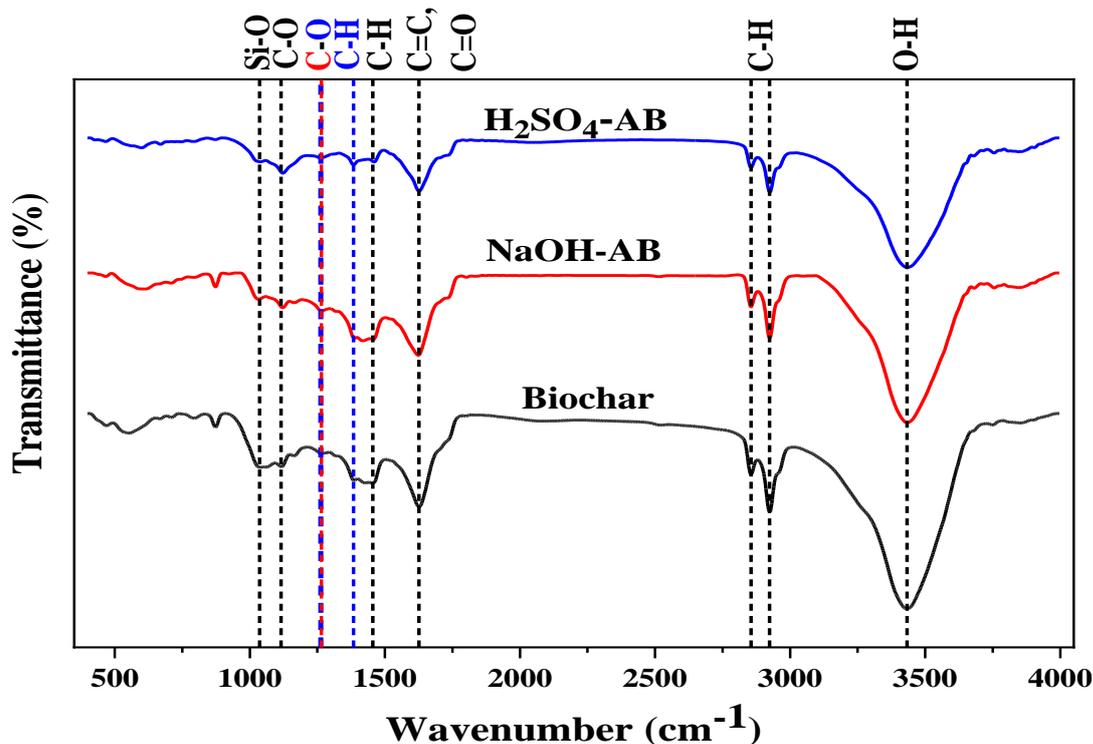
a

b

c

شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ساختارهای منافذ سطحی بیوچار (a)، بیوچار فعال شده با NaOH (b) و H₂SO₄ (c) با دو بزرگنمایی ۱۰۰ و ۱۰۰۰.

در شکل ۲ طیف FTIR برای بیوچار و بیوچارهای فعال شده در این تحقیق ارائه شده است. پیک بلند و پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۴۰۰ بیانگر هیدروکسیل فنلی، ناحیه cm^{-1} ۲۸۴۰ الی ۲۹۵۰ مربوط به حضور C-H در CH_2 (ساختار آلیفاتیک)، ناحیه cm^{-1} ۱۵۴۰ الی ۱۶۶۰ مربوط به حضور C=C (ساختار آروماتیک) و حضور C=O گروه کربونیل کربوکسیلیک، ناحیه cm^{-1} ۱۴۵۰ الی ۱۴۶۰ مربوط به حضور C-H در CH_3 (ساختار آلیفاتیک)، ناحیه cm^{-1} ۱۱۱۰ الی ۱۱۳۰ مربوط به حضور C-O در الکلها و یا اترهای ثانویه و ناحیه cm^{-1} ۱۰۰۰ الی ۱۱۰۰ مربوط به حضور C-O در پلی ساکاریدها یا پیوند Si-O متعلق به ناخالصی سیلیکاتها است (Enev et al, 2014). همانند نتایج Dehkoda و همکاران (2014) فعال سازی بیوچار با NaOH و H₂SO₄ هر کدام یک پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۲۶۰ الی ۱۲۷۰ مربوط به حضور C-O در اریل استرها (ساختار آروماتیک) ایجاد کردند و H₂SO₄ یک پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۳۸۴ (مربوط به حضور C-H در CH_2 یا CH_3 ساختار آلیفاتیک) ایجاد کرد.



شکل ۲. طیف FTIR بیوچار و بیوچار فعال شده (NaOH-AB and H₂SO₄-AB)

نتیجه گیری

فعال سازی شیمیایی باعث تغییر خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوچار مانند درصد خاکستر، pH، EC، CEC، غلظت عناصر C، H، N، S، نسبت مولی H/C و O/C شد. اصلاح بیوچار با NaOH و H₂SO₄ با تخریب سطح بیوچار باعث ایجاد سطوح ناهموار و ساختار نامنظم شد که تخریب سطوح توسط H₂SO₄ بیشتر از NaOH بود. طیف FTIR نشان داد که فعال سازی بیوچار با NaOH و H₂SO₄ هر کدام یک پیک مربوط به حضور C-O در اریل استرها (ساختار آروماتیک) ایجاد کردند و H₂SO₄ یک پیک دیگر مربوط به حضور C-H در CH₂ یا CH₃ (ساختار آلیفاتیک) ایجاد کرد.

فهرست منابع

- An, Q., Miao, Y., Zhao, B., Li, Z., & Zhu, S. (2020). An alkali modified biochar for enhancing Mn²⁺ adsorption: Performance and chemical mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 248, 122895.
- Dehkoda, A. M., Ellis, N., & Gyenge, E. (2014). Electrosorption on activated biochar: effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, 141-157.
- Fan, Y., Wang, B., Yuan, S., et al. (2010). Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource Technology*, 101, 7661-7664.
- IBI (International Biochar Initiative). (2015). *The Use of Biochar in Composting* [WWW Document]. URL www.biochar-international.org.
- Jones Jr., J. B., & Case, V. W. (1990). Sampling, handling, and analyzing plant tissue samples. In R. L. Westerman (Ed.), *Soil testing and plant analysis* (pp. 389-427). SSSA Inc.
- Panwar, N. L., & Pawar, A. (2020). Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(3), 1-23.
- Schmidt, H. P., Bucheli, T., Kammann, C., Glaser, B., Abiven, S., & Leifeld, J. (Eds.). (2020). *European biochar certificate-guidelines for a sustainable production of biochar*. European Biochar Foundation (EBC).
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., & Lehmann, J. (Eds.). (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. CSIRO Publishing.
- Vithanage, M., Rajapaksha, A. U., Zhang, M., Thiele-Bruhn, S., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2015). Acid-activated biochar increased sulfamethazine retention in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 2175-2186.
- Wang, Y., Hu, Y., Zhao, X., Wang, S., & Xing, G. (2013). Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energy & Fuels*, 27(10), 5890-5899.
- Yang, J., Yu, M., & Chen, W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 414-422.

Biochar Activation: A Promising Environmental Vision for Sustainable Agriculture

Kamal Khalkhal*¹, Adel Reyhanitabar²

1. PhD Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
k.khalkhal@tabrizu.ac.ir

2. Prof, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract

Biochar activation presents a promising environmental perspective for agricultural objectives. In this study, biochar was produced from pruning waste of plum and pomegranate trees at 400°C using slow pyrolysis, followed by chemical activation with 2M NaOH and H₂SO₄. The results demonstrated that chemical activation altered the physicochemical properties of biochar, including ash content, pH, EC, CEC, percentages of C, H, N, S, and the H/C and O/C ratios. According to SEM images, biochar activation with NaOH and H₂SO₄ led to surface degradation, resulting in uneven and irregular structures, with H₂SO₄ causing more severe surface disruption than NaOH. FTIR spectra revealed that biochar activation with NaOH and H₂SO₄ each produced a peak in the 1260–1270 cm⁻¹ region, corresponding to the presence of C-O in aryl esters. Additionally, H₂SO₄ generated another peak at 1384 cm⁻¹, attributed to C-H in CH₂ or CH₃ groups. Thus, chemical activation of biochar, by enhancing its properties, can be effectively utilized for agricultural and environmental purposes.

Keywords: Biochar, chemical activation, H₂SO₄, NaOH