19th Iranian Soil Science Congress
2-4 December, 2025

نوزدهمین کنگره علوم خاک ایران
۱۱ تا ۱۳ آذرماه ۱۴۰۴

مدیریت جامع‌نگر و هوشمند خاک و آب
Holistic and Smart Soil and Water Management
دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران
College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran

۰۴۲۵۰-۳۲۰۳۱

مقایسه ترکیب شیمیایی، گروه های عاملی و ریخت شناسی سطحی دونوع بیوچار اصلاح شده توسط اسید و باز با بیوچار اولیه آن‌ها

سید ماشاءالله حسینی[۱]، حمیدرضا بوستانی[۲] و آیلسا هاردی[۳]

[۱] بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان فارس، (AREEO)، شیراز، ایران. نویسنده مسول. mhoseini20@yahoo.ca

[۲] گروه مهندسی خاک و آب، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی داراب، دانشگاه شیراز، داراب، ایران.

[۳]گروه علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه Stellenbosch، Matieland 7602، آفریقای جنوبی.

چکیده

بیوچار به عنوان یک ماده اصلاحی مؤثر در بهبود کیفیت خاک و جذب آلاینده‌ها توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. هدف از مطالعه حاضر بررسی تأثیر اصلاح شیمیایی با اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوچار تولید شده از پوسته برنج و کود گوسفندی بود. نمونه‌ها از طریق گرماکافت آهسته در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تهیه شدند و با استفاده از روش‌های استاندارد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج نشان داد که اصلاح اسیدی منجر به کاهش پ‌هاش به مقدار ٪۷۲ و ٪۷۴ و محتوای خاکستر ٪۳۳ و ٪۳۱ به ترتیب برای بیوچار سبوس برنج و بیوچارکود گوسفندی شد.از سویی دیگر اصلاح اسیدی نسبت مولی **O+S:C** (۲۳ و ۷/۵ برابر) و ظرفیت تبادل کاتیونی (۲/۸ و ۳/۲ برابر) را به‌طور قابل‌توجهی افزایش داد. تیمار بازی نیز تأثیرات مشابه اما با شدت کمتری داشت. طیف‌سنجی **FTIR** تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک جدید و حذف گروه‌های کربناتی را در سطوح بیوچارهای اصلاح شده توسط اسید تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ‌الکترونی‌رویشی نشان داد که ساختارهای ریز متخلخل به‌طور قابل‌توجهی در نتیجه تیمار اسید و باز افزایش یافته است. یافته‌ها حاکی از آن است که اصلاح اسیدی به دلیل ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بیشتر و ساختار متخلخل توسعه یافته، برای کاربردهایی مانند جذب آلاینده‌ها مناسب‌تر است.

کلمات کلیدی: بیوچار سبوس برنج، بیوچار کود گوسفندی، کربوکسیلیک اسید، جذب آلاینده

مقدمه

در سال‌های اخیر، استفاده از بیوچار به‌عنوان ماده‌ای اصلاحی در بهبود کیفیت خاک، جذب آلاینده‌ها و افزایش حاصلخیزی خاک مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است . بیوچار محصول فرآیند گرماکافت زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی در شرایط کم‌اکسیژن است که به‌دلیل ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی فعال، قابلیت‌های منحصربه‌فردی در کاربردهای زیست‌محیطی و کشاورزی از خود نشان می‌دهد (حسن پور و همکاران، ۱۴۰۱) . با این حال، خواص فیزیکوشیمیایی بیوچار به شدت تحت تأثیر نوع ماده اولیه، شرایط گرماکافت و روش‌های اصلاح پس از تولید قرار دارد.

اصلاح شیمیایی بیوچار با اسیدها و بازها به‌عنوان یک راهکار مؤثر برای بهبود ویژگی‌های سطحی و افزایش کارایی آن در کاربردهای مختلف شناخته شده است. مطالعات نشان داده‌اند که اصلاح سطحی با اسیدهای معدنی مانند اسید سولفوریک و اسید کلریدریک می‌تواند منجر به افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل و هیدروکسیل بر سطح بیوچار شود، درحالی‌که تیمار با بازهایی مانند سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید می‌تواند ظرفیت تبادل کاتیونی و جذب فلزات سنگین را افزایش دهد (خواجوی شجاعی و همکاران، ۱۴۰۰) . این تغییرات ساختاری نه‌تنها بر عملکرد بیوچار در جذب آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد، بلکه می‌تواند بر پایداری آن در خاک و تعاملش با محیط اطراف نیز مؤثر باشد.

ترکیب شیمیایی و ریخت‌شناسی سطحی بیوچار از جمله فاکتورهای کلیدی هستند که عملکرد آن را در محیط تعیین می‌کنند. آنالیزهای تقریبی شامل محتوای کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن و نسبت‌های اتمی مانند O/C و H/C می‌توانند اطلاعات ارزشمندی درباره درجه آروماتیک بودن و پایداری بیوچار ارائه دهند (خواجوی شجاعی و همکاران، ۱۴۰۰) . از سوی دیگر، تکنیک‌های میکروسکوپی مانند SEM می‌توانند تغییرات مورفولوژیکی سطح از جمله تخلخل، اندازه ذرات و یکنواختی سطح را پس از اصلاح شیمیایی آشکار سازند.

با توجه به اهمیت این موضوع، این پژوهش به مقایسه ترکیب شیمیایی، گروه‌های عاملی و ریخت‌شناسی سطحی دو نوع بیوچار اصلاح شده با اسید و باز با نمونه‌های اولیه آنها می‌پردازد. هدف اصلی این مطالعه، ارزیابی تأثیر روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی بر ویژگی‌های کلیدی بیوچار و تعیین ارتباط بین این تغییرات با کاربردهای بالقوه در مدیریت خاک و محیط زیست است. نتایج این تحقیق می‌تواند مبنای علمی برای انتخاب و بهینه‌سازی بیوچارهای اصلاح شده با توجه به نیازهای خاص هر اکوسیستم فراهم آورد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های بیوچار با استفاده از روش پیرولیز آهسته در کوره الکتریکی با سرعت حرارت ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تولید شدند. مواد اولیه، پوسته برنج و کود گوسفندی، داخل یک ظرف شیشه‌ای قرار داده شد و درب آن با دو لایه فویل آلومینیومی پوشانده شد تا شرایط اکسیژن محدودی ایجاد شود. فرآیند پیرولیز در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت انجام شد. pH و EC بیوچار در سوسپانسیون آبی دیونیزه با نسبت۱:۲۰ تعیین شد، در حالی که ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش عبدالحافظ و همکاران تعیین شد (Abdelhafez et al, 2014). محتوای C، N و H بیوچار توسط CHN آنالایزر (ThermoFinnigan Flash EA 1112 Series, Thermoscientific, USA) تعیین شد. رطوبت و خاکستر بیوچار با حرارت دادن در کوره تعیین شد، در حالی که محتوای O+S با تفریق C، N، H، خاکستر و میزان رطوبت از توده بیوچار کل محاسبه شد . برای تجزیه و تحلیل گروه‌های عاملی و مورفولوژی سطح، به ترتیب از طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) (Shimadzu DR-8001) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (TESCAN-Vega3) ستفاده شد.

برای اصلاح بیوچار با استفاده از هیدروکسید سدیم، مخلوطی با ترکیب بیوچار با هیدروکسید سدیم ۲ مولار به نسبت ۱:۵ (بیوچار: هیدروکسید سدیم) به روش چن و همکاران تهیه انجام شد (Chen et al., 2019). سپس مخلوط را در یک بطری پلی اتیلن قرار داده و با تکان دهنده مکانیکی با سرعت ۳۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد تکان داده شد. پس از خنک شدن تا دمای محیط، مخلوط فیلتر شد و رسوب حاوی بیوچار اصلاح شده جمع آوری شد. بیوچار جمع آوری شده با آب مقطر شسته و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شد. روش جین و همکاران برای اصلاح بیوچار با استفاده از اسید نیتریک استفاده شد (Jin et al., 2018). ده گرم بیوچار با ۳۰۰ میلی لیتر محلول اسید نیتریک ۲۵ درصد مخلوط و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد تحت تیمار ۴ ساعته قرار گرفت. پس از آن، مخلوط سرد، صاف و با آب مقطر شسته شد. سپس بیوچار اصلاح شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شد.

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی بیوچار

خواص شیمیایی بیوچارهای اصلاح شده با اسید و باز و اصلاح نشده در جدول ۱ نشان داده شده است. تیمارهای اسیدی بیوچارها (سبوس اصلاح شده توسط اسید (RA) و کود گوسفندی اصلاح شده توسط اسید (SA)) منجر به کاهش قابل توجهی در پهاش و محتوای خاکستر بیوچار شد. علاوه بر این، تیمار اسیدی منجر به افزایش قابل توجهی در نسبت مولی O+S:C و CEC شد که نشان‌دهنده افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن است. تیمار باز (سبوس اصلاح شده توسط باز (RB) و کود گوسفندی اصلاح شده توسط باز (SB)) همچنین منجر به کاهش pH بیوچار و محتوای خاکستر و افزایش در نسبت مولی O+S:C شد. با این حال، اثر کمتری نسبت به تیمار اسیدی داشت.

جدول ۱. خواص شیمیایی منتخب بیوچارهای اصلاح نشده و اصلاح شده.

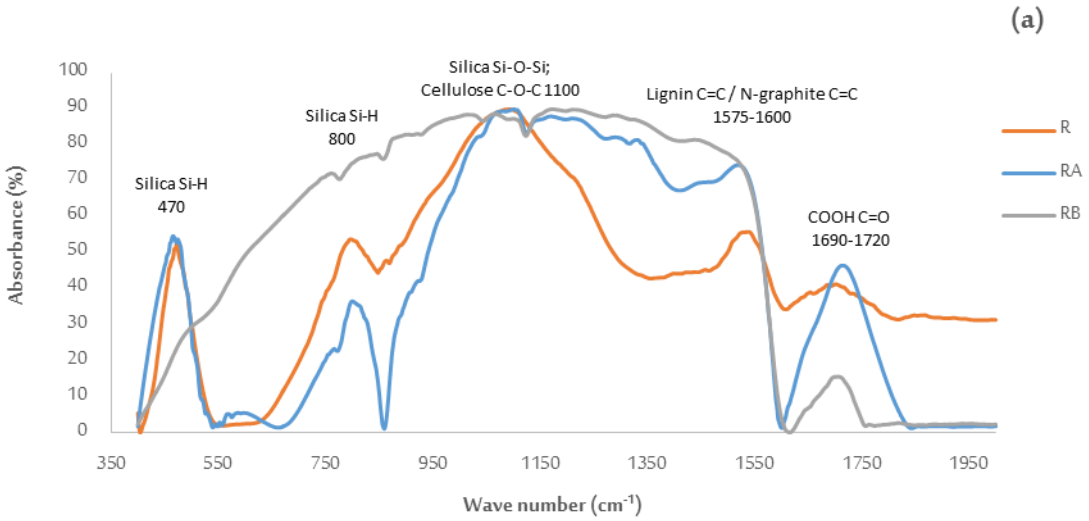
	*R	RA	RB	S	SA	SB
pH (1:20)	10.3	2.90	9.80	11.0	2.80	10.1
EC (1:20) (dS m^{-1})	1.17	0.29	0.74	4.28	0.43	0.72
CEC ($cmol_+$ kg^{-1})	15.33	42.00	19.70	18.94	60.0	25.0
C (%)	50.0	45.0	53.0	31.8	28.00	35.0
H (%)	1.06	1.10	1.08	0.80	1.02	1.10
N (%)	1.10	2.02	0.83	1.57	2.68	1.02
Moisture content (%)	2.37	2.00	2.10	1.82	1.85	1.90
Ash content (%)	44.80	30.00	33.00	60.00	41.0	49.0
H:C mole ratio	0.25	0.29	0.24	0.30	0.44	0.38
O+S:C mole ratio	0.01	0.33	0.14	0.09	0.68	0.25

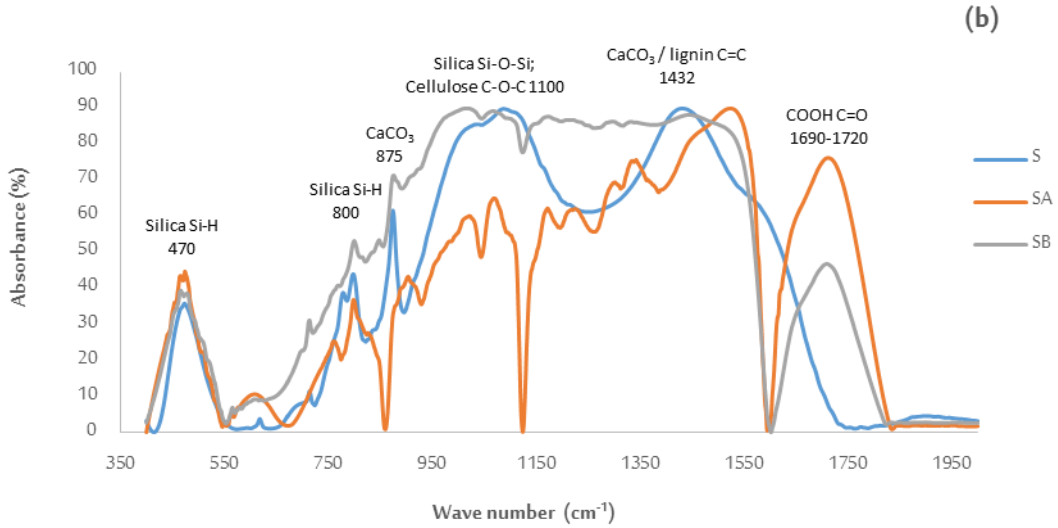
*یادداشتR :. بیوچار پوسته برنج؛RA ، بیوچار پوسته برنج اصلاح شده توسط HNO3; RB ، بیوچار پوسته برنج اصلاح شده توسط.NaOH; S ، بیوچار کود گوسفندی؛ SA ;. بیوچار کود گوسفند اصلاح شده توسط SB;HNO3بیوچار کود گوسفند اصلاح شده توسط NaOH ، CEC, ظرفیت تبادل کاتیونیEC ،. هدایت الکتریکی؛Nd ، غیر قابل تشخیص با دستگاه جذب اتمی است.

گروه‌های عاملی سطحی و ریخت شناسی سطحی بیوچار

طیف FTIR بیوچارهای اصلاح شده با اسید و باز و اصلاح نشده در شکل ۱ نشان داده شده است. همه بیوچار حاوی گروه های عاملی آلی مرتبط با سلولز و لیگنین بودند (Keiluweit et al., 2010). بیوچارهای اصلاح نشده همچنین حاوی سیلیس بودند که با باندهای جذبی قوی در ۴۷۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ (عکس سانتی‌متر) نشان داده شد (Zemnukhova et al., 2015). بیوچار کود (S) حاوی محتوای کربنات کلسیم بالاتری نسبت به بیوچار پوسته برنج (R) بود که با باند شارپ جذبی ۸۷۵ (عکس سانتی‌متر) نشان داده شد (Myszka et al., 2019). تیمار اسید و باز بیوچار منجر به افزایش قابل توجهی در باندهای جذب گروه کربوکسیل در ۱۶۹۰-۱۷۲۰ بر سانتی متر شد که در بیوچارهای تیمار شده با اسید (RA و SA) بارزتر بود. این با داده‌های نسبت مولی O+S:C (جدول ۱) مطابقت دارد که نشان می‌دهد اصلاح اسید منجر به افزایش بیشتر گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن می‌شود. مشابه مطالعه حاضر، Peiris و همکاران (۲۰۱۹) آزمایشی را انجام دادند که در آن بیوچار ضایعات چای با استفاده از اسیدهای

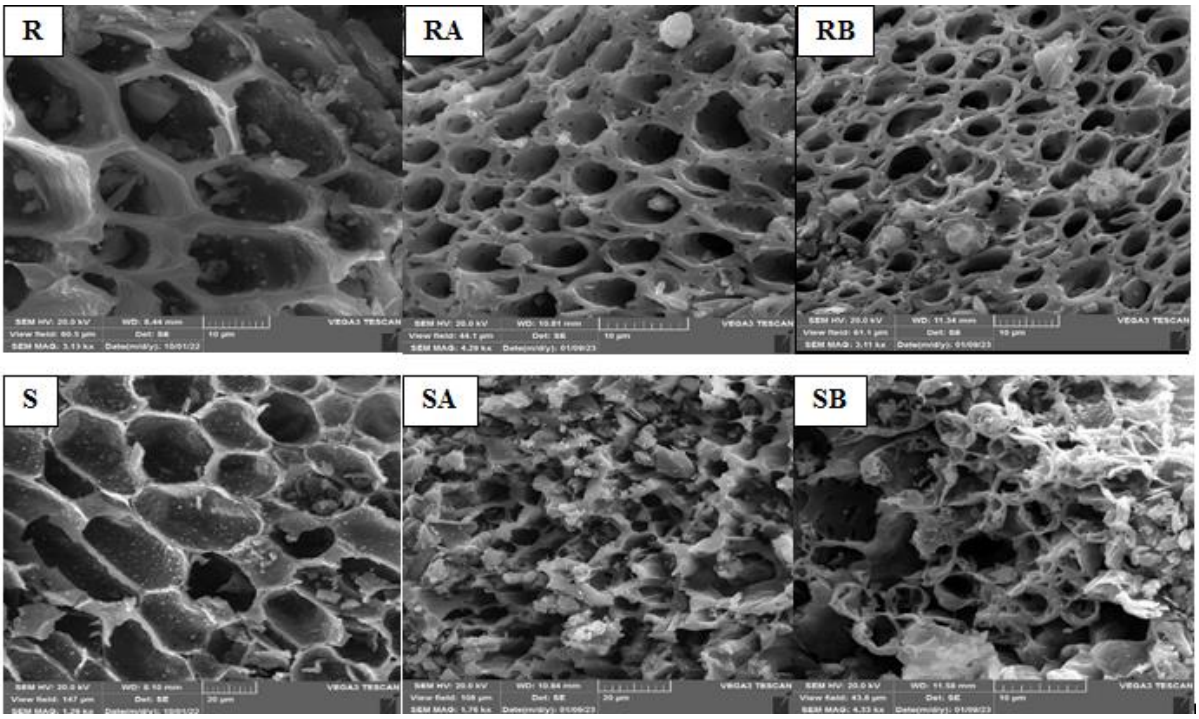
نیتریک و سولفوریک اصلاح شد. آن‌ها مشاهده کردند که در بیوچارهای اصلاح شده با اسید، یک پیک برجسته مرتبط با گروه کربونیل در حدود ۱۷۲۰-۱۶۹۰ (عکس سانتی‌متر) در طیف FTIR ظاهر شد که نشان دهنده معرفی گروه های عاملی کربوکسیلیک اسید است. فرآیند اصلاح اسید نیتریک منجر به تشکیل گروه‌های عاملی سطحی اکسیژن‌دار جدید از طریق باز شدن حلقه اکسیداتیو حلقه‌های معطر (از طریق واکنش‌های افزودن الکتروفیلیک) و اکسیداسیون اضافی گروه‌های عاملی سطحی اکسیژن‌دار موجود شد. تیمار اسیدی بیوچار کود گوسفندی (SA) همچنین منجر به از دست دادن باندهای جذب شارپ مرتبط با کربنات کلسیم (۸۷۵ عکس سانتی متر) شد.





شکل ۱ (الف و ب). FTIR بیوچارها در محدوده اعداد موجی ۴۰۰-۲۰۰۰ عکس سانتی متر. یادداشت ها: R، بیوچار پوسته برنج. RA، بیوچار پوسته برنج اصلاح شده توسط اسید نیتریک، RB ، بیوچار پوسته برنج اصلاح شده توسط سدیم هیدروکسید،S : بیوچار کود گوسفندی; SA، بیوچار کود گوسفند اصلاح شده توسط اسید نیتریک، SB ، بیوچار کود گوسفند اصلاح شده توسط سدیم هیدروکسید.

تصاویر SEM بیوچارهای R، S، RA و SA در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که ساختارهای ریز متخلخل به طور قابل توجهی در نتیجه تیمار اسید و باز افزایش یافته است. Bashir و همکاران (۲۰۲۰) نیز ساختار متخلخل بیوچار کاه برنج اصلاح شده با KOH را با SEM بررسی و نتایج ما تایید شد.



شکل ۲. تصاویر SEM بیوچارها. یادداشت‌ها: R، بیوچار پوسته برنج؛ RA، ، بیوچار پوسته برنج اصلاح شده توسط HNO3؛ RB، بیوچار پوسته برنج اصلاح شده توسط NaOH؛ S، بیوچار کود گوسفندی؛ SA، بیوچار کود گوسفند اصلاح شده توسط HNO3؛ SB، بیوچار کود گوسفند اصلاح شده توسط NaOH.

نتیجه‌گیری

این مطالعه به وضوح نشان داد که اصلاح شیمیایی بیوچار با اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید منجر به تغییرات ساختاری و عملکردی قابل‌توجهی می‌شود. تیمار اسیدی با ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار جدید و توسعه ساختار متخلخل، می‌تواند کارایی بیوچار را در جذب آلاینده‌ها به میزان قابل توجهی افزایش دهد. از سوی دیگر، اثر تیمار بازی مشابه ولی شدت آن کمتر بود. انتخاب روش اصلاح باید بر اساس هدف کاربردی و نوع آلاینده یا خاک مورد نظر صورت گیرد. این نتایج گام مهمی در بهینه‌سازی کاربرد بیوچارهای اصلاح شده در مدیریت محیط زیست و کشاورزی پایدار محسوب می‌شود و زمینه را برای مطالعات

بیشتر در جهت توسعه روش‌های اصلاح هدفمند فراهم می‌کند. پیشنهاد می‌شود تحقیقات آینده بر روی ارزیابی عملکرد این بیوچارهای اصلاح شده در شرایط واقعی خاک و در مقیاس بزرگتر متمرکز شوند.

فهرست منابع

شیلا خواجوی شجاعی ؛ عبدالامیر معزی؛ مجتبی نوروزی مصیر؛ مهدی تقوی. (۱۴۰۰) بررسی تأثیر روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی و سطحی بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی تهیه شده از نی و بقایای ذرت. تحقیقات کاربردی خاک. ۹(۲): ۷۳-۸۶.

ایمان حسن پور محمد علی حاج عباسی مهران شیروانی محمد مهدی مجیدی . (۱۴۰۱). تاثیر زغال زیستی اسیدی و خنثی بر ویژگی های رطوبتی خاک های آهکی. ۲۹(۱): ۹۵-۱۱۳.

Abdelhafez, A. A., Li, J. & Abbas, M. H. Feasibility of biochar manufactured from organic wastes on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil. *Chemosphere* **117**, 66-71 (2014).

Chen, Z.-l. *et al.* Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature. *Journal of Integrative Agriculture* **18**, 201-210 (2019).

Jin, J. *et al.* HNO3 modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology* **256**, 247-253 (2018).

Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G. & Kleber, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental science & technology* **44**, 1247-1253 (2010).

Zemnukhova, L. A., Panasenko, A. E., Artem'yanov, A. P. & Tsoy, E. A. Dependence of porosity of amorphous silicon dioxide prepared from rice straw on plant variety. *BioResources* **10**, 3713-3723 (2015).

Myszka, B. *et al.* Phase-specific bioactivity and altered Ostwald ripening pathways of calcium carbonate polymorphs in simulated body fluid. *RSC advances* **9**, 18232-18244 (2019).

Peiris, C. *et al.* The influence of three acid modifications on the physicochemical characteristics of tea-waste biochar pyrolyzed at different temperatures: a comparative study. *RSC advances* **9**, 17612-17622 (2019).

Bashir, S. *et al.* Efficiency of KOH-modified rice straw-derived biochar for reducing cadmium mobility, bioaccessibility and bioavailability risk index in red soil. *Pedosphere* **30**, 874-882 (2020).

Abstract

Biochar as an effective soil amendment for improving soil quality and adsorbing pollutants has attracted significant attention from researchers. The present study aimed to investigate the effects of chemical modification using nitric acid and sodium hydroxide on the physicochemical properties of biochar derived from rice husk and sheep manure. The samples were prepared through slow pyrolysis at 500°C and analyzed using standard methods. The results showed that acid modification significantly decreased pH by 72% and 74% and reduced ash content by 33% and 31% for rice husk biochar and sheep manure biochar, respectively. Conversely, acid treatment substantially increased the O+S:C molar ratio (23- and 7.5-fold) and cation exchange capacity (2.8- and 3.2-fold). Alkaline treatment had similar effects but with lower intensity. FTIR spectroscopy confirmed the formation of new carboxylic groups and the removal of carbonate groups on the surfaces of acid-modified biochars. Scanning electron microscopy (SEM) images revealed that microporous structures were significantly enhanced as a result

of acid and alkaline treatments. The findings suggest that acid modification is more suitable for pollutant adsorption applications due to the increased oxygen-containing functional groups and developed porous structure.

Keywords: Rice husk biochar, Sheep manure biochar, Carboxylic acid, Pollutant adsorption