

# تأثیر دمای گرماکافت بر ویژگی‌های زغال‌زیستی و روغن‌زیستی حاصل از کنوکارپوس و باگاس نیشکر

## چکیده

تبدیل زیست‌توده به زغال‌زیستی و روغن‌زیستی با گرماکافت، مستلزم شناخت دقیق اثر دما بر عملکرد و کیفیت محصولات است. هدف این پژوهش، بررسی اثر دمای گرماکافت بر ویژگی‌های زغال‌زیستی و روغن‌زیستی حاصل از دو زیست‌توده کنوکارپوس و باگاس نیشکر در دماهای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس بود. پس از تولید زغال‌زیستی و روغن‌زیستی برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و ساختاری هر دو محصول اندازه‌گیری شد. ریخت‌شناسی سطحی (FE-SEM) تغییرات ریخت‌شناسی را در دماهای بالا تأیید کرد. دمای بالاتر تخریب حرارتی را تشدید کرده، موجب کاهش مواد فرار، عملکرد و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) می‌شود. pH (باقی ماندن خاکستر قلیایی) و سطح ویژه (ایجاد منافذ) افزایش می‌یابد. حداکثر CEC مربوط به کنوکارپوس ۲۵۰ درجه سلسیوس بود که در مقایسه با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس ۵۱/۶۹ درصد افزایش یافت. آنالیز عنصری در هر دو محصول، افزایش کربن، کاهش هیدروژن و نسبت اتمی O/C را با افزایش دما تأیید کرد، اما روند تغییرات اکسیژن وابسته به نوع زیست‌توده بود. نتایج نشان داد با افزایش دما از ۲۵۰ به ۵۵۰ درجه سلسیوس، عملکرد زغال‌زیستی کنوکارپوس ۶۳/۱۴ درصد کاهش یافت. بیشترین سطح ویژه در باگاس نیشکر ۵۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد که ۹/۸ برابر کنوکارپوس ۲۵۰ درجه سلسیوس بود. به طور کلی کنوکارپوس به دلیل سهم بالاتر لیگنین تمایل بیشتری به تشکیل فاز جامد پایدار دارد، اما باگاس به دلیل محتوای بالاتر ترکیبات فرار، تولید روغن‌زیستی غالب‌تری دارد. نتایج این پژوهش بر نقش کلیدی دما و نوع زیست‌توده در تعیین کیفیت و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی روغن‌زیستی و زغال‌زیستی تأکید دارد.

کلیدواژه‌ها: آنالیز عنصری، عملکرد زغالی زیستی، کارایی روغن‌زیستی، ظرفیت تبادل کاتیونی

## ABSTRACT

The conversion of biomass into biochar and bio-oil via pyrolysis requires a precise understanding of the temperature effect on product yield and quality. This study aimed to investigate the effect of pyrolysis temperature on the properties of biochar and bio-oil derived from two biomasses, conocarpus and sugarcane bagasse, at 250, 400, and 550°C. After biochar and bio-oil production, several physicochemical and structural characteristics were measured for both products. Surface morphology (FE-SEM) confirmed morphological changes at higher temperatures. Higher temperature intensified thermal degradation, reducing volatile matter, yield, cation exchange capacity (CEC), and electrical conductivity (EC), while pH (the retention of alkaline ash) and specific surface area (pore development) increased. The maximum CEC was observed for Conocarpus at 250°C, which increased by 51.69% compared to 550°C. Elemental analysis of both products confirmed an increase in carbon and decreases in hydrogen and the atomic O/C ratio with increasing temperature, but the oxygen trend depended on biomass type. Results showed that by increasing the temperature from 250 to 550°C, the biochar yield of conocarpus decreased by 63.14%. The highest specific surface area was observed for sugarcane bagasse at 550°C which was 9.8 times higher than that of conocarpus at 250°C. Overall, due to its higher lignin content, conocarpus showed a greater tendency to form a stable solid phase, whereas bagasse, with its higher volatile matter content, produced a more dominant bio-oil fraction. The results emphasize the key role of temperature and biomass type in determining the quality and physicochemical properties of bio-oil and biochar.

**Keywords:** Elemental analysis, Biochar performance, Bio-oil viscosity, Cation exchange capacity.

انرژی همواره نقشی اساسی در توسعه جوامع بشری داشته، اما در دهه‌های اخیر به دلیل بحران سوخت‌های فسیلی و مسائل زیست‌محیطی، توجه به منابع تجدیدپذیر مانند زیست‌توده به طور چشمگیری افزایش یافته است. توسعه اقتصادی و اجتماعی جوامع به تولید انرژی و در دسترس بودن درازمدت آن به مقدار زیاد از منابع ایمن و سازگار با محیط زیست بستگی دارد. انسان‌ها همواره در تلاش برای تامین انرژی از منابع مختلف از جمله چوب، زغال‌سنگ، نفت و گاز تا انرژی هسته‌ای بوده‌اند. منابع انرژی تجدیدپذیر شامل زیست‌توده، انرژی برق‌آبی، زمین گرمایی، انرژی خورشیدی و بادی هستند که در این میان، سهم زیست‌توده در تامین انرژی اولیه جهان (در میان منابع تجدیدپذیر) حدود ۶۲ درصد برآورد شده است (Demirbas et al., 2005).

زیست‌توده به دلایل مختلف یک منبع انرژی مورد توجه در نظر گرفته می‌شود. از آنجا که زیست‌توده نه تنها امکان مدیریت پسماند، بلکه بازیابی انرژی و مواد شیمیایی را از طریق فرایندهای تبدیل ترموشیمیایی فراهم می‌کند، منبع انرژی مهمی به شمار می‌رود. فرایندهای ترموشیمیایی را می‌توان به گازسازی، احتراق و گرماکافت طبقه‌بندی کرد. گرماکافت به دلیل امکان بهینه‌سازی شرایط آن برای تولید روغن‌زیستی، زغال‌زیستی و گاز مشتق شده، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است (Mabrouki et al., 2016). محصولات حاصل از گرماکافت به سه شکل جامد، مایع و گاز قابل بازیابی هستند.

محصول جامد فرایند گرماکافت، زغال‌زیستی (Biochar) نام دارد که ماده‌ای کربنی و پایدار است. این ماده به دلیل سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی، ظرفیت تبادل یونی و قابلیت جذب، در کاربردهای مختلف زیست‌محیطی نظیر جذب آلاینده‌های آب و هوا، اصلاح خاک و موارد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Chen et al., 2023; Mohan et al., 2018). در مقابل، محصول مایع گرماکافت، روغن‌زیستی (Bio-oil) است که مایعی پیچیده و غنی از ترکیبات آلی اکسیژنه می‌باشد. این محصول پس از ارتقا و اصلاح شیمیایی می‌تواند به عنوان سوخت مایع، ماده اولیه شیمیایی، یا پیش‌ماده رزین‌ها استفاده شود (Hassan et al., 2020). روغن‌زیستی به دلیل شکل مایع، به راحتی حمل و نقل شده و با راندمان بیشتری نسبت به زیست‌توده اصلی ذخیره و برای سوختن مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین در طول سوختن، به مراتب کمتر از سوخت‌های فسیلی اکسید گوگرد و اکسید نیتروژن انتشار می‌دهد؛ بنابراین روغن‌زیستی پتانسیل بالایی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی در آینده دارد.

یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر راندمان و کیفیت محصولات گرماکافت، دمای فرایند است. افزایش دما معمولاً باعث کاهش عملکرد زغال‌زیستی، افزایش تبدیل مواد فرار، و تغییر ترکیبات شیمیایی روغن‌زیستی می‌شود (Williams., 2013). بررسی اثر دما بر زیست‌توده‌های مختلف نشان داده که هر ماده خام رفتار حرارتی منحصر به فردی دارد که به ساختار لیگنوسلولزی، مقدار همی سلولز، سلولز، لیگنین و خاکستر آن مرتبط است. زیست‌توده‌های حاصل از عملیات هرس و ضایعات شهری، از جمله چوب‌های درختان فضای سبز شهری، به عنوان منابع عظیم زیست‌توده لیگنوسلولزی شناخته می‌شوند که پتانسیل قابل توجهی برای تبدیل به انرژی و مواد ارزشمند از طریق روش‌های ترموشیمیایی مانند گرماکافت دارند (De Jesus Paula et al., 2025). این پسماندها به مقدار زیادی در دسترس هستند و استفاده از آن‌ها به محصولات غذایی آسیب نمی‌رساند. بهره برداری از این ضایعات به ما کمک می‌کند تا دفع زباله را بهبود ببخشیم و از طرفی مواد با ارزش افزوده جدید تولید کنیم. از این رو، پژوهش حاضر به بررسی مقایسه‌ای محصولات گرماکافت حاصل از این دو زیست‌توده می‌پردازد. زیست‌توده‌های کنوکارپوس و باگاس نیشکر به دلیل تفاوت در محتوای لیگنین (بالا در کنوکارپوس، متوسط در باگاس)، دسترسی فراوان و اهداف مقایسه رفتار حرارتی یک چوب سخت در مقابل یک پسماند کشاورزی انتخاب شدند تا نتایج قابل تعمیم به مدیریت پسماندهای لیگنوسلولزی در مناطق گرمسیری باشد.

گرماکافت زیست‌توده به عنوان یک فرایند ترموشیمیایی با کاربردهای گسترده در تولید زغال‌زیستی، روغن‌زیستی و گازهای قابل فشرده شناخته می‌شود. این فرایند به دلیل توانایی در تبدیل مواد آلی به محصولات ارزشمند و همچنین نقش آن در توسعه فناوری‌های انرژی تجدیدپذیر و اقتصاد چرخشی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. گرماکافت به طور کلی بر اساس دما،

نرخ گرمایش و نوع ماده خام طبقه‌بندی می‌شود و این پارامترها تأثیر چشمگیری بر بازده و خواص محصولات دارند (Elshareef et al., 2025).

Lehmann and Joseph., (2015) گزارش کردند که افزایش دمای گرماکافت باعث کاهش عملکرد زغال زیستی، توسعه ساختار متخلخل و افزایش سطح ویژه می‌شود که این امر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی زغال زیستی را بهبود می‌بخشد. همچنین نشان دادند که دما نه تنها بر توزیع محصولات بلکه بر ترکیب عنصری، نسبت‌های اتمی و گروه‌های عاملی نیز تأثیر دارد؛ برای مثال، نسبت اتمی O/C در زغال زیستی و روغن زیستی با افزایش دما کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش تثبیت کربن و تغییرات در ساختار مولکولی است (Lehmann and Joseph., 2015).

علاوه بر این، Das., (2025) در پژوهش پیرامون روش‌های بهبود کیفیت روغن زیستی از طریق فناوری‌های پایین‌دستی مانند ارتقای کاتالیزوری نیز نشان داد که چالش‌های مرتبط با خواص نامطلوب اولیه روغن زیستی، از جمله گران‌روی بالا و محتوای اکسیژن، همچنان نیازمند پژوهش‌های بیشتر است.

Elshareef et al., (2025) گرماکافت ساقه پنبه را تحت شرایط مختلف واکنش بررسی کردند و با استفاده از آنالیزهای سینتیکی، اثر دما بر عملکرد روغن‌زیستی و ویژگی‌های زغال‌زیستی را تحلیل نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیشترین عملکرد روغن‌زیستی در دماهای میانی حاصل می‌شود، در حالی که زغال‌های زیستی تولیدشده در دماهای بالاتر دارای ساختار متخلخل‌تر و کربن‌زاسیون پیشرفته‌تری هستند. تصاویر FE-SEM و نتایج BET نیز توسعه حفرات و افزایش سطح ویژه در دماهای بالا را تأیید کرد (Elshareef et al., 2025). از سوی دیگر (Elshareef et al., 2025)، با بررسی رفتار جذب روغن‌زیستی روی زغال‌زیستی در سیستم‌های زیست‌دوگاب گزارش کردند که ترکیبات آروماتیک سنگین روغن زیستی تمایل بیشتری به جذب روی سطح زغال‌زیستی دارند و این پدیده می‌تواند منجر به تغییر خواص فیزیکی روغن‌زیستی از جمله کاهش گران‌روی و افزایش قطبیت شود. این مطالعه اهمیت برهم‌کنش بین زغال‌زیستی و روغن زیستی و نقش ساختار سطحی زغال زیستی را برجسته می‌کند.

علاوه بر این مطالعات، پژوهش‌های متعددی نشان داده‌اند که افزایش دمای گرماکافت باعث کاهش گروه‌های عاملی اکسیژنه، افزایش pH زغال زیستی، افزایش سطح ویژه و بهبود پایداری شیمیایی آن می‌شود (Chen et al., 2023; Lehmann and Joseph., 2015). همچنین، خواص فیزیکی روغن زیستی مانند چگالی، گران‌روی و درصد آب به‌شدت به شرایط گرماکافت و نوع زیست‌توده وابسته است (Oasmaa and Czernik., 1999).

در خصوص کنوکارپوس، مطالعات محدودی صورت گرفته است. Al-Wabel et al., (2013) تأثیر دمای گرماکافت (۲۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس) را بر ویژگی‌های زغال‌زیستی حاصل از پسماندهای کنوکارپوس بررسی کردند و نشان دادند که افزایش دما باعث افزایش pH، هدایت الکتریکی، پایداری کربن و خاکستر و کاهش بازده زغال‌زیستی می‌شود. همچنین Khajavi-Shojaei et al., (2020) ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و عنصری زغال‌زیستی حاصل از کنوکارپوس و نی معمولی را در دماهای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس ارزیابی کردند.

در مطالعه‌ای دیگر، Jahangiri et al., (2022) پتانسیل تولید همزمان زغال‌زیستی و انرژی را از پسماندهای هرس کنوکارپوس و اکالیپتوس در استان خوزستان بررسی نمودند. با این حال، در تمام این پژوهش‌ها تنها به زغال‌زیستی حاصل از گرماکافت کنوکارپوس پرداخته شده و به روغن‌زیستی به عنوان محصول باارزش دیگر توجهی نشده است. همچنین هیچ مطالعه‌ای مقایسه همزمان کنوکارپوس و باگاس نیشکر را از نظر هر دو محصول (زغال‌زیستی و روغن‌زیستی) در دماهای مختلف و با در نظر گرفتن پارامترهای حیاتی فرایندی مانند نرخ گرمایش و زمان ماند انجام نداده است. بنابراین هدف این پژوهش، بررسی تأثیر سه دمای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس بر عملکرد و ویژگی‌های زغال‌زیستی و روغن‌زیستی حاصل از گرماکافت کنوکارپوس و باگاس نیشکر با نرخ گرمایش ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه و زمان ماند ۳ ساعت می‌باشد. ویژگی‌های متعددی برای این محصولات در دماهای مختلف به‌طور کافی بررسی نشده است. برای زغال‌زیستی این ویژگی‌ها شامل خصوصیات شیمیایی (خاکستر، مواد فرار، کربن تثبیت شده، آنالیز عنصری)، خصوصیات فیزیکی -

شیمیایی (pH، هدایت الکتریکی، ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی) و خصوصیات ساختاری (سطح ویژه، FE-SEM، طیف‌سنجی مادون قرمز) می‌شود. برای روغن‌زیستی نیز ویژگی‌هایی نظیر گرانیروی، چگالی، آنالیز عنصری CHSN، pH و درصد آب نیازمند بررسی بیشتر هستند. این ارزیابی می‌تواند به شناخت بهتر رفتار حرارتی این زیست‌توده‌ها و توسعه کاربردهای صنعتی آنها کمک کند.

## مواد و روش‌ها

### تهیه زغال زیستی و روغن زیستی

برای تهیه زغال زیستی و روغن زیستی، ابتدا نمونه‌هایی از کنوکارپوس مزارع شهرستان اهواز و باگاس نیشکر حاصل از ضایعات تولید نیشکر جمع‌آوری شد. نمونه‌ها پس از خشک‌شدن در هوای آزاد، خرد شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۶۵ درجه سلسیوس خشک گردیدند. گرماکافت در سه دمای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس با استفاده از کوره الکتریکی با کنترل دقیق دما (Nabertherm LHT) با افزایش ۵ درجه سلسیوس در دقیقه به مدت ۳ ساعت در شرایط بدون حضور اکسیژن انجام گرفت. انتخاب دماهای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه به منظور پوشش مراحل اولیه، میانی و پیشرفته فرایند پیرولیز و بررسی روند تغییرات بازده و ویژگی‌های شیمیایی محصولات صورت گرفت. در طی فرایند گرماکافت سه محصول اصلی شامل زغال‌زیستی (فاز جامد)، روغن‌زیستی (فاز مایع) و گاز تشکیل شد. روغن‌زیستی به شکل مایع تیره‌رنگ و چسبناک جمع‌آوری شد در حالی که زغال‌زیستی به صورت جامد داخل محفظه کوره باقی ماند. روغن‌های زیستی جمع‌آوری شده، برای حذف ذرات جامد احتمالی صاف شدند. سپس در ظروف شیشه‌ای تیره‌رنگ در دمای محیط نگهداری شدند تا برای آنالیزهای بعدی استفاده شوند. زغال‌های زیستی تهیه شده از الک دو میلیمتری عبور داده شدند و برخی ویژگی‌های آن‌ها اندازه‌گیری گردید.

### اندازه‌گیری ویژگی‌های زغال زیستی (Biochar)

برای بررسی ساختار سطحی و تخلخل زغال‌های زیستی، نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، با بزرگ‌نمایی‌های مختلف تصویربرداری شدند. نمونه‌ها پیش از تصویرگیری با لایه نازک طلا پوشش داده شدند تا رسانایی سطحی افزایش یابد. برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در زغال‌های زیستی (FT-IR) از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد (Domingues et al., 2017).

در زغال زیستی حاصل از کنوکارپوس و باگاس نیشکر در دماهای مختلف عملکرد ( $Y_B$ )، محتوای خاکستر ( $A_{sh}$ )، مواد فرار ( $V_M$ ) و کربن تثبیت شده ( $C_{Fixed Carbon}$ ) با استفاده از روابط زیر محاسبه شدند (Singh et al., 2017).

$$Y_B = \frac{W_B}{W_{RB}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

عملکرد ( $Y_B$ )، وزن زغال زیستی ( $W_B$ )، وزن آون خشک (۱۰۵ درجه سلسیوس) زیست توده اولیه ( $W_{RB}$ )

$$A_{SH} = \frac{W_A}{W_B} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

محتوای خاکستر ( $A_{sh}$ )، وزن زغال زیستی ( $W_B$ )، وزن خاکستر ( $W_A$ )

که در این روابط وزن زغال زیستی ( $W_B$ )، وزن آون خشک (۱۰۵ درجه سلسیوس) زیست توده اولیه ( $W_{RB}$ )، وزن خاکستر ( $W_A$ )، وزن آون خشک زغال زیستی ( $W_B$ ) بر حسب گرم هستند.

$$V_M = \frac{W_{105^\circ C} - W_{950^\circ C}}{W_{105^\circ C}} \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

که در این رابطه  $W_{105}$ ،  $W_{950}$  به ترتیب مواد فرار (درصد)، وزن آون خشک در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس (گرم) و وزن باقیمانده نمونه در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس (گرم) هستند.

$$C_{fixed} = \frac{W_{105^\circ C} - W_{950^\circ C} - W_{750^\circ C}}{W_{105^\circ C}} \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

در این رابطه  $C_{Fixed}$  کربن تثبیت شده زغال زیستی (درصد)،  $W_{105}$  وزن آون خشک نمونه‌ها در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس (گرم)،  $W_{950}$  وزن باقیمانده نمونه در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس و  $W_{750}$  وزن باقیمانده نمونه در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس (گرم) هستند (Singh et al., 2017).

pH و EC نمونه‌های زغال زیستی در سوسپانسیون ۱ به ۱۰ (زغال زیستی به آب مقطر) اندازه‌گیری شد (Singh et al., 2017). ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش اصلاح‌شده جانشینی با استات آمونیوم اندازه‌گیری شد (Page et al., 1982; Domingues et al., 2017). ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) زغال زیستی با روش تبادل یونی با استفاده از محلول  $NaCl$  ۰/۱ M تعیین شد؛ نمونه‌های زغال زیستی با محلول  $NaCl$  اشباع شده و یون‌های جایگزین شده با اندازه‌گیری کلرید آزاد پس از واکنش اندازه‌گیری شد (Li et al., 2019).

سطح ویژه نمونه‌های تهیه شده با روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) با دستگاه (Micromeritics Gemini 2380, US) با استفاده از  $N_2$  به عنوان گاز جذب شده ارزیابی شد (Lowell et al., 2004).

آنالیز عناصر C, H, N, S و CHNS analyzers Vario EL III) انجام شد. همچنین مقدار اکسیژن نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۵ تعیین شد (Domingues et al., 2017).

$$O = 100 - (C + H + N + S + Ash) \quad \text{رابطه ۵}$$

در این رابطه، O, C, H, N, S و Ash به ترتیب درصد اکسیژن، کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و خاکستر است (Chen et al., 2008).

#### اندازه‌گیری ویژگی‌های روغن زیستی (Bio-oil)

چگالی روغن‌های زیستی تهیه شده، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با استفاده از پیکنومتر اندازه‌گیری شد (Oasmaa et al., 2001). گران‌روی روغن زیستی با ویسکومتر دیجیتال و مطابق استاندارد ASTM D445 تعیین گردید (Czernik and Bridgwater., 2004). pH روغن‌های زیستی به صورت غیرمستقیم و با اندازه‌گیری pH عصاره آبی آنها تعیین گردید. به این منظور، نمونه روغن زیستی با آب مقطر به نسبت ۱:۱ حجمی مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از جداسازی دو فاز، pH فاز آبی با pH متر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد (Standardization Administration of China., 1988). به دلیل ماهیت اسیدی روغن زیستی، اندازه‌گیری pH یکی از شاخص‌های مهم ارزیابی کیفیت آن محسوب می‌شود (Oasmaa and Czernik., 1999). درصد آب روغن زیستی با استفاده از روش کارل فیشر اندازه‌گیری شد که دقیق‌ترین روش برای تعیین آب در مایعات گرماکافتی گزارش شده است (Oasmaa et al., 2015). آنالیز عنصری (C, H و O) روغن‌های زیستی به منظور بررسی کیفیت سوختی و محتوای انرژی انجام شدند (Hassan et al., 2020). همچنین عملکرد روغن‌زیستی نیز به روش وزنی محاسبه گردید. پس از انجام فرایند گرماکافت، بخارات خروجی از کوره درون یک کندانسور (مبدل حرارتی) در دمای حدود ۰ تا ۴ درجه سلسیوس تغلیظ و به صورت روغن زیستی مایع جمع‌آوری شد. سپس وزن روغن جمع‌آوری شده با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری و عملکرد روغن‌زیستی بر اساس وزن اولیه زیست‌توده خشک مطابق رابطه زیر محاسبه شد: (Mohan et al., 2006).

$$\text{رابطه ۶} \quad (\%) \text{ عملکرد روغن زیستی} = \frac{\text{وزن روغن زیستی جمع‌آوری شده (گرم)}}{\text{وزن اولیه زیست‌توده خشک (گرم)}} \times 100$$

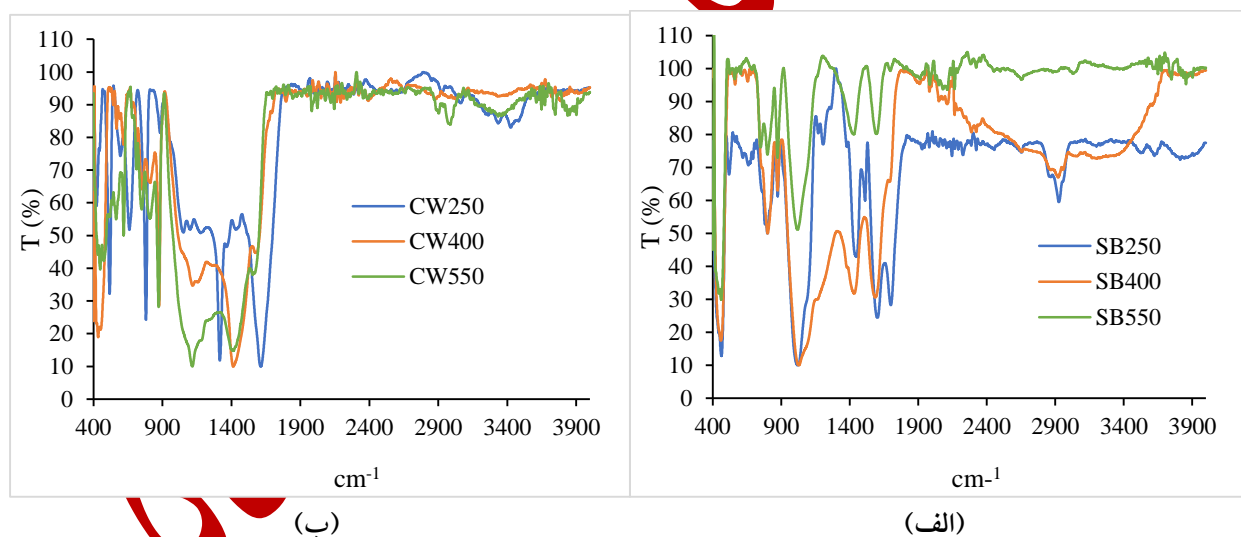
#### تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

این آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو فاکتور (۱) زغال زیستی در دو سطح کنوکارپوس (CW)، باگاس نیشکر (SB) (۲) دمای گرماکافت در سه سطح (۲۵۰، ۴۰۰، ۵۵۰ درجه سلسیوس) با سه تکرار انجام شد. در ادامه تیمارها با عنوان SB250, SB400, SB550, CW250, CW400, CW550 نشان داده می‌شوند. داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS 26 مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. نمودارها نیز در محیط Excel رسم شد.

## یافته های پژوهش و بحث

### بررسی اثر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر FTIR زغال زیستی

طیف های FTIR زغال های زیستی تولید شده از باگاس نیشکر (SB) و کنوکارپوس (CW) در دماهای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  در شکل ۱ ارائه شده است. در ناحیه ۳۲۰۰-۳۴۰۰  $\text{cm}^{-1}$  مرتبط با ارتعاش کششی (O-H)، با افزایش دما از ۲۵۰ به ۵۵۰ درجه سلسیوس، شدت باند پهن در هر دو نمونه کاهش می یابد که نشان دهنده حذف تدریجی گروه های هیدروکسیل در اثر واکنش های آب گیری حرارتی است. در ناحیه ۱۶۰۰-۱۷۰۰  $\text{cm}^{-1}$  مرتبط با ارتعاش کششی (C=O)، با افزایش دما شدت باند در هر دو زیست توده کاهش یافته که بیانگر وقوع واکنش های دکربوکسیلاسیون و دکربونیللاسیون می باشد. در ناحیه ۱۵۰۰-۱۶۰۰  $\text{cm}^{-1}$  (مرتبط با ارتعاش کششی C=C در حلقه های آروماتیک)، بر خلاف باندهای اکسیژنه، شدت باند با افزایش دما حفظ شده که نشان دهنده باقی ماندن ساختارهای آروماتیک و افزایش درجه آروماتیسیته زغال زیستی است. در ناحیه ۱۰۰۰-۱۱۰۰  $\text{cm}^{-1}$  مرتبط با ارتعاش کششی (C-O)، با افزایش دما شدت باند کاهش یافته که نشان دهنده شکستن پیوندهای اتری و حذف گروه های متوکسی می باشد. در ناحیه ۷۰۰-۹۰۰  $\text{cm}^{-1}$  (مرتبط با ارتعاشات خمشی C-H در حلقه های آروماتیک)، کاهش نسبی شدت باند با افزایش دما بیانگر کاهش گروه های آلیفاتیک است. به طور کلی، افزایش دما منجر به کاهش باندهای اکسیژنه (O-H, C=O, C-O)، حفظ باندهای آروماتیک (C=C) و افزایش درجه کربن زایی زغال زیستی می شود. این یافته ها با نتایج مطالعات پیشین همخوانی داشته و نشان می دهد که هر دو زیست توده مسیر مشابهی از تکامل ساختاری را در طی گرماکافت طی می کنند (Ahmad et al., 2014; Antal and Gronli, 2003).



شکل ۱. طیف های مادون قرمز زغال زیستی حاصل از باگاس نیشکر (SB) (الف) و بقایای کنوکارپوس (CW) (ب) در سه دمای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس

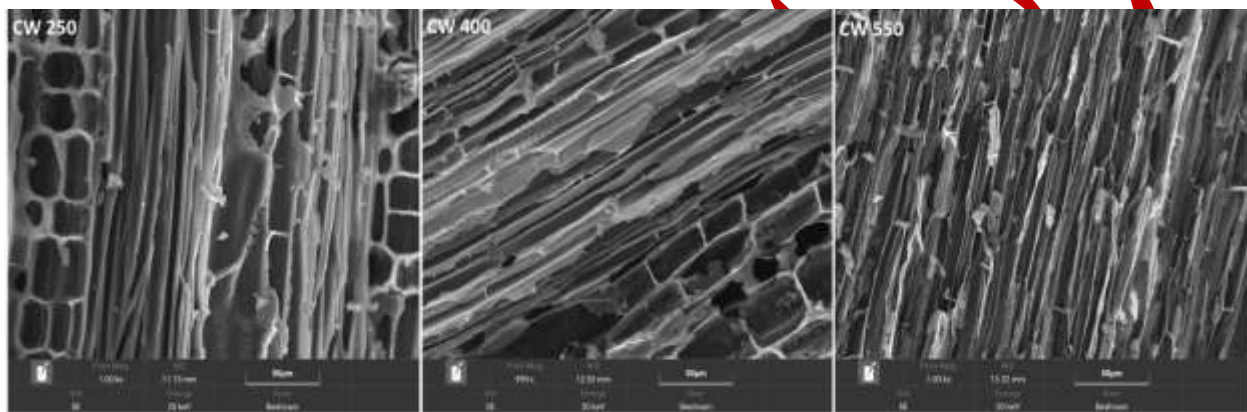
محور عمودی T نشان دهنده درصد عبور نور (Transmittance) از نمونه می باشد.

### مورفولوژی سطحی زغال زیستی (FE-SEM)

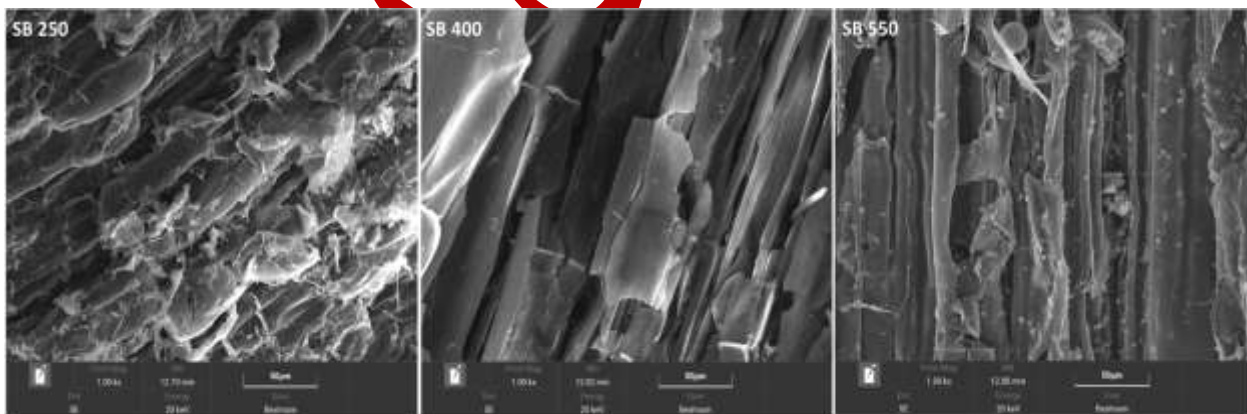
تصاویر FE-SEM زغال زیستی تولید شده از کنوکارپوس و باگاس نیشکر در دماهای مختلف گرماکافت، تغییرات قابل توجهی در ریزساختار و مورفولوژی سطحی زغال زیستی را نشان می دهد (شکل های ۲ و ۳). زغال زیستی تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس دارای سطح نسبتاً صاف با تعداد محدودی ترک و منفذ است، در حالی که با افزایش دما به ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس، تعداد ترک ها، منافذ و ساختارهای متخلخل به طور چشمگیری افزایش یافته است. زغال زیستی باگاس نیشکر در دماهای بالا ساختار بازتر و منافذ

توسعه یافته تری نسبت به زغال زیستی کنوکارپوس است.

تصاویر FE-SEM نشان دهنده ایجاد ترک‌ها و منافذ متعدد در ساختار زغال زیستی با افزایش دمای گرمکافت می‌باشد. این ترک‌ها و منافذ نقش مهمی در تسهیل انتقال مواد فرار از فاز جامد به فاز مایع ایفا می‌کنند (Zhang et al., 2017; Li et al., 2019). به عبارت دیگر، ریزساختار متخلخل زغال زیستی مسیره‌های مناسبی برای خروج ترکیبات فرار فراهم کرده و در نتیجه تشکیل روغن زیستی را تسهیل می‌کند. مقایسه تصاویر FE-SEM نشان داد که زغال زیستی باگاس در دماهای بالا دارای ساختار بازتر و منافذ توسعه یافته تری نسبت به زغال زیستی کنوکارپوس است. رفتار مشابهی در مطالعات پیشین گزارش شده است که ارتباط مستقیمی بین توسعه ریزساختار زغال زیستی و تشکیل روغن زیستی را نشان می‌دهد (Antal and Gronli., 2003). در مجموع، نتایج این بخش نشان می‌دهد که ریزساختار زغال زیستی نقش کلیدی در مکانیسم تشکیل و کنترل عملکرد روغن زیستی ایفا می‌کند و تحلیل FE-SEM باید به صورت همزمان با سایر آنالیزها مورد تفسیر قرار گیرد.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) زغال‌های زیستی تولیدشده از کنوکارپوس (CW) در سه دمای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) زغال‌های زیستی تولیدشده از باگاس نیسکر (SB) در سه دمای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس

### تأثیر دمای گرمکافت بر درصد خاکستر، مواد فرار و کربن تثبیت شده زغال زیستی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی نوع زیست توده و دمای گرمکافت و همچنین اثر متقابل نوع زیست توده و دمای گرمکافت

بر خاکستر، مواد فرار و کربن تثبیت شده زغال‌های زیستی در سطح احتمال ۱ درصد تأثیر معنی‌دار داشت (جدول ۱). مقدار ضریب تغییرات (CV) پایین برای درصد خاکستر، مواد فرار و کربن تثبیت شده، نشان‌دهنده دقت بالاست.

جدول ۱- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی

منبع تغییرات	درجه آزادی	خاکستر	مواد فرار	کربن تثبیت شده
<b>درصد</b>				
نوع زیست‌توده (F)	۱	۵۸/۷۵**	۳۹/۹۳**	۱/۶۹**
دمای گرماکافت (T)	۲	۲۳۸۱**	۴۴۲۸**	۸۶۵**
F × T	۲	۱۳/۰۶**	۱۸/۷۵**	۷/۸۶**
خطا	۱۲	۰/۱۳	۰/۰۹۵	۰/۱۷
CV (درصد)		۱/۰۶	۰/۶۹	۱/۲۲

\*\* نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد است.

نتایج مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت از ۲۵۰ به ۵۵۰ درجه سلسیوس، مقدار مواد فرار کاهش و درصد خاکستر و کربن تثبیت شده در هر دو زیست‌توده افزایش یافت (جدول ۲). بیشترین درصد خاکستر در زغال زیستی کنوکارپوس تولید شده در دمای گرماکافت ۵۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد که در مقایسه با کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس ۳ برابر افزایش داشت. بیشترین مواد فرار مربوط به باگاس نیشکر تهیه شده در ۲۵۰ درجه و کمترین آن در باگاس تهیه شده در ۵۵۰ درجه بود که افزایش ۳/۵۴ برابری داشته است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۵۰ به ۴۰۰ درجه سلسیوس، میزان کربن تثبیت شده در زغال‌زیستی هر دو زیست‌توده به طور چشمگیری افزایش یافت (در باگاس از ۸/۸۴ به ۳۲/۲۴ درصد و در کنوکارپوس از ۹/۲۹ به ۳۲/۲۵ درصد). این افزایش بیانگر توسعه ساختار کربنی پایدارتر و افزایش درجه آروماتیسیته در دماهای میانی است. اما با افزایش بیشتر دما از ۴۰۰ به ۵۵۰ درجه سلسیوس، میزان کربن تثبیت شده کاهش یافت (در باگاس به ۲۵/۲۷ درصد و در کنوکارپوس به ۲۲/۷۲ درصد). این کاهش را می‌توان به تشدید واکنش‌های ثانویه و تبدیل بخشی از کربن تثبیت شده به ترکیبات گازی در دماهای بسیار بالا نسبت داد (Cai et al., 2020; Sharma et al., 2022) و نشان می‌دهد که درصد خاکستر، مواد فرار و کربن تثبیت شده زغال زیستی می‌تواند به‌عنوان شاخص مناسبی برای پیش‌بینی رفتار و کیفیت زغال زیستی در فرایند گرماکافت مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۲- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر درصد خاکستر، مواد فرار و کربن تثبیت شده زغال‌زیستی

زیست توده	دما °C	خاکستر	مواد فرار	کربن تثبیت شده
<b>درصد</b>				
باگاس نیشکر (SB)	۲۵۰	۱۲/۵۳ <sup>e</sup>	۷۸/۷۰ <sup>a</sup>	۸/۸۴ <sup>e</sup>
	۴۰۰	۳۰/۴۲ <sup>c</sup>	۳۸/۱۲ <sup>c</sup>	۳۲/۲۴ <sup>a</sup>
	۵۵۰	۵۵/۶۰ <sup>a</sup>	۲۲/۱۸ <sup>f</sup>	۲۵/۲۷ <sup>b</sup>
کنوکارپوس (CW)	۲۵۰	۱۸/۴۸ <sup>d</sup>	۷۲/۲۵ <sup>b</sup>	۹/۲۹ <sup>d</sup>
	۴۰۰	۳۵/۵۵ <sup>b</sup>	۳۴/۱۲ <sup>d</sup>	۳۲/۲۵ <sup>a</sup>
	۵۵۰	۵۵/۶۶ <sup>a</sup>	۲۳/۹۸ <sup>e</sup>	۲۲/۷۲ <sup>c</sup>

میانگین‌های دارای حروف مشابه بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

### تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های شیمیایی زغال زیستی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی دمای گرماکافت و همچنین اثر متقابل نوع زیست توده و دمای گرماکافت بر قابلیت هدایت الکتریکی (EC)، سطح ویژه، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) زغال‌های زیستی در سطح احتمال ۱ درصد تأثیر معنی‌دار داشت (جدول ۳).

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های زغال زیستی

سطح ویژه	AEC	CEC	EC	درجه آزادی	منبع تغییرات
$m^2 g^{-1}$	$(cmol^+ kg^{-1})$	$(cmol^+ kg^{-1})$	$(dS m^{-1})$		
۱۸۰۰**	۸/۶۶**	۰/۰۰۵ <sup>ns</sup>	۰/۷۳**	۱	نوع زیست توده (F)
۹۲۱/۴۳**	۷۱/۲۲**	۱۶۹/۶۷**	۰/۲۹**	۲	دمای گرماکافت (T)
۵۴۹/۴۲**	۰/۷۸۵**	۶/۷۹**	۰/۰۵۱**	۲	F × T
۰/۰۸۱	۰/۰۸	۰/۱۱	۰/۰۰۱	۱۲	خطا
۱/۳۸	۵/۰۴	۱/۱۲	۸/۹۶		CV (درصد)

\*\* نشان دهنده معنی‌داری در سطح یک درصد است و ns نشانه عدم معنی‌داری است.

### قابلیت هدایت الکتریکی، ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی زغال زیستی

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که افزایش دمای گرماکافت موجب کاهش قابلیت هدایت الکتریکی در هر دو زیست توده کنوکارپوس و باگاس نیشکر شد. بیشترین مقدار EC مربوط به کنوکارپوس تهیه شده در ۲۵۰ درجه و کمترین مقدار آن مربوط به باگاس نیشکر تهیه شده در ۵۵۰ درجه بود که نشان داد که نوع زیست توده این دو تیمار از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری با یکدیگر داشتند (جدول ۴). در دماهای پایین‌تر گرماکافت، بخشی از ترکیبات معدنی محلول شامل نمک‌های قلیایی و قلیایی خاکی مانند پتاسیم، سدیم، کلسیم و منیزیم به صورت ترکیبات محلول در زغال زیستی باقی می‌ماند که منجر به افزایش EC می‌شود. با افزایش دمای گرماکافت، این عناصر معدنی یا به شکل ترکیبات پایدارتر و کم‌محلول‌تر تبدیل می‌شوند و یا طی فرآیند گرماکافت و تبخیر جزئی از ساختار زغال زیستی خارج می‌گردند که در نهایت باعث کاهش قابلیت هدایت الکتریکی می‌شود (Enders et al., 2012). همچنین افزایش دما سبب افزایش میزان کربنیزه‌شدن و کاهش مواد آلی فرآر می‌شود. کاهش ترکیبات آلی محلول و مواد فرآر که می‌توانند در تماس با آب یونیزه شوند، یکی دیگر از عوامل مؤثر در کاهش EC زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالا است (Tomczyk et al., 2020). در واقع، زغال زیستی دمای بالا دارای خاکستر با ساختار متراکم‌تر و قابلیت انحلال کمتر است که سهم کمتری در افزایش قابلیت هدایت الکتریکی محیط آبی دارد. مطالعات پیشین نیز روند کاهش EC با افزایش دمای گرماکافت را گزارش کرده‌اند (Yuan et al., 2011). نشان دادند که EC زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالاتر به دلیل کاهش نمک‌های محلول و تغییر فاز عناصر معدنی کاهش می‌یابد (Yuan et al., 2011). نتایج مشابهی توسط Singh et al., (2010) و Mukherjee et al., (2014) نیز گزارش شده است که کاهش EC را به کاهش محتوای مواد معدنی محلول نسبت داده‌اند (Singh et al., 2010; Mukherjee et al., 2014). به طور کلی، کاهش قابلیت هدایت الکتریکی زغال زیستی با افزایش دمای گرماکافت بیانگر کاهش خطر شوری در صورت کاربرد این نوع زغال زیستی در خاک‌های حساس به شوری است. از این رو، زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالاتر می‌تواند از نظر مدیریت شوری خاک و کاهش تنش نمکی برای گیاهان مناسب‌تر باشد.

تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) زغال زیستی نیز وابستگی قابل توجهی به دمای گرماکافت نشان داد. مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که افزایش دمای گرماکافت موجب کاهش معنی‌دار ظرفیت تبادل کاتیونی در هر دو زیست توده کنوکارپوس و باگاس نیشکر شد (جدول ۴). بیشترین مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بود که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به کنوکارپوس ۵۵۰ درجه سلسیوس است که ۱/۴۵ برابر کاهش نشان داد که این موضوع به حذف گروه‌های عاملی اکسیژنی فعال در دماهای بالاتر (۵۵۰ درجه سلسیوس) نسبت داده می‌شود. مقایسه دو زیست‌توده نشان داد که زغال زیستی کنوکارپوس در دماهای ۵۵۰ درجه سلسیوس CEC کمتری نسبت به زغال زیستی باگاس دارد، که این موضوع می‌تواند به تفاوت در ترکیب معدنی و ساختار اولیه زیست‌توده‌ها مرتبط باشد. رفتار مشابهی در مطالعات پیشین برای زغال زیستی‌های حاصل از زیست‌توده‌های چوبی و کشاورزی گزارش شده است (Mukherjee and Lal, 2014; Downie et al., 2009). در دماهای پایین‌تر گرماکافت (۲۵۰ درجه سلسیوس)، زغال زیستی دارای مقدار بیشتری از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر کربوکسیل (-COOH)، فنولی (-OH) و لاکتون است. این گروه‌های عاملی نقش مهمی در ایجاد بار منفی سطح و در نتیجه افزایش CEC دارند. با افزایش دمای گرماکافت، این گروه‌های عاملی به تدریج تجزیه شده و از سطح زغال زیستی حذف می‌شوند که منجر به کاهش بار سطحی و افت ظرفیت تبادل کاتیونی می‌گردد (Lehmann and Joseph., 2015). همچنین افزایش دما باعث افزایش درجه آروماتیسیته و تراکم ساختار کربنی زغال زیستی می‌شود. ساختارهای آروماتیک پایدار اگرچه از نظر پایداری در خاک مطلوب هستند، اما ظرفیت کمتری برای نگهداشت کاتیون‌ها دارند، زیرا فاقد گروه‌های فعال تبادل یونی می‌باشند (Keiluweit et al., 2010). بنابراین زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالاتر (۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس) معمولاً CEC کمتری نسبت به زغال زیستی دمای پایین‌تر نشان می‌دهد. Tomczyk et al., (2020) در مطالعاتی بر روی هجده نوع زیست‌توده مختلف (شامل خاک اره کاج، پوسته برنج، فضولات طیور و...) نشان دادند که افزایش دمای گرماکافت از ۳۵۰ به ۶۵۰ درجه سلسیوس منجر به کاهش معنادار CEC در تمام زیست‌توده‌ها می‌گردد (Tomczyk et al., 2020).

Gaskin et al., (2008) نشان دادند که زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس دارای CEC پایین‌تری نسبت به زغال زیستی تولیدشده در دماهای پایین‌تر است، که این امر به کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نسبت داده شد (Gaskin et al., 2008). نتایج پژوهش حاضر با یافته‌های Cheng et al., (2006) و Mukherjee et al., (2011) نیز همخوانی دارد. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که کاهش CEC با افزایش دمای گرماکافت ناشی از تخریب گروه‌های عاملی سطحی و افزایش آروماتیسیته زغال زیستی است. از این رو، زغال زیستی تولیدشده در دماهای پایین‌تر می‌تواند از نظر بهبود ظرفیت نگهداشت عناصر غذایی در خاک، کارایی بیشتری داشته باشد (Cheng et al., 2006; Mukherjee et al., 2011).

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که افزایش دمای گرماکافت موجب افزایش معنی‌دار ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) در هر دو زیست توده شد. بیشترین مقدار AEC مربوط به باگاس نیشکر تهیه شده در ۵۵۰ درجه و کمترین مقدار آن مربوط به کنوکارپوس تهیه شده در ۲۵۰ درجه بود که به مقدار ۳/۸۷ برابر کاهش نشان داد (جدول ۴). با افزایش دمای گرماکافت، میزان خاکستر و غلظت اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی به‌ویژه اکسیدهای آهن، آلومینیوم و کلسیم در زغال زیستی افزایش می‌یابد. این ترکیبات معدنی می‌توانند بار مثبت سطحی ایجاد کرده و زمینه جذب آنیون‌هایی نظیر نترات، فسفات و سولفات را فراهم کنند که منجر به افزایش ظرفیت تبادل آنیونی می‌شود (Yuan et al., 2011; Mukherjee et al., 2014). از سوی دیگر، افزایش دمای گرماکافت معمولاً با افزایش pH زغال زیستی همراه است. در شرایط قلیایی، برخی از سایت‌های سطحی معدنی دارای بار مثبت می‌شوند و قابلیت جذب آنیون‌ها افزایش می‌یابد. Cheng et al., (2008) گزارش کردند که زغال زیستی‌های دمای بالا به دلیل قلیابیت بیشتر و حضور ترکیبات معدنی پایدار، AEC بالاتری نسبت به زغال زیستی‌های دمای پایین نشان می‌دهند. همچنین افزایش دما باعث افزایش آروماتیسیته و کاهش

گروه‌های عاملی اسیدی می‌شود که این امر نسبت بارهای منفی به مثبت سطح زغال زیستی را کاهش داده و در نتیجه سهم بارهای مثبت نسبی افزایش می‌یابد (Cheng et al., 2008). (Keiluweit et al., 2010). در دماهای بالا می‌تواند منجر به تغییر رفتار تبادلی آن از کاتیونی به آنیونی شود. مطالعات پیشین نیز افزایش AEC با افزایش دمای گرماکافت را گزارش کرده‌اند (Keiluweit et al., 2010). (Singh et al., 2012) و Tomczyk et al., (2020) نشان دادند که زغال زیستی‌های تولیدشده در دماهای بالا به دلیل افزایش خاکستر، قلیابیت و حضور فازهای معدنی فعال، ظرفیت جذب آنیون بالاتری دارند (Tomczyk et al., 2020; Singh et al., 2012). نتایج پژوهش حاضر با این یافته‌ها همخوانی دارد. در مجموع، افزایش ظرفیت تبادل آنیونی زغال زیستی با افزایش دمای گرماکافت بیانگر نقش مهم دما در تعیین نوع و شدت بار سطحی زغال زیستی است. از این رو، زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالا می‌تواند گزینه مناسبی برای کاهش آبشویی آنیون‌ها، به‌ویژه نیترات و فسفات، در خاک‌های کشاورزی باشد.

جدول ۴- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های شیمیایی زغال زیستی

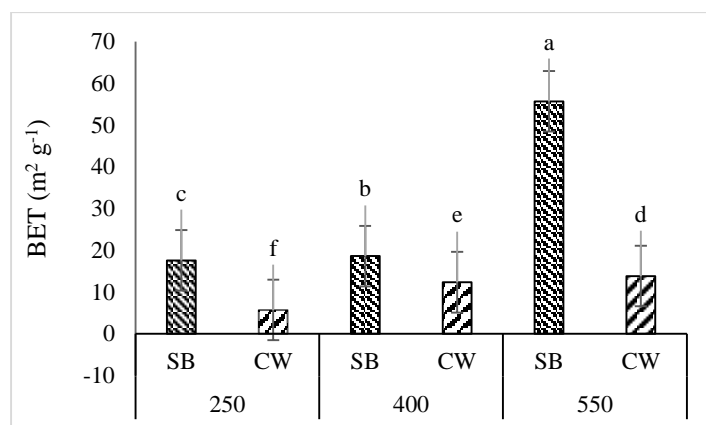
CEC	AEC	EC	دما	زیست توده
(cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	(cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	(dS m <sup>-1</sup> )	°C	
۳۴/۶۳ <sup>b</sup>	۳/۲۹ <sup>d</sup>	۰/۵۲ <sup>c</sup>	۲۵۰	باکاس نیشکر (SB)
۳۰/۳۹ <sup>d</sup>	۵/۰۹ <sup>c</sup>	۰/۳۴ <sup>d</sup>	۴۰۰	
۲۵/۶۷ <sup>e</sup>	۱۰/۵۱ <sup>a</sup>	۰/۳۵ <sup>e</sup>	۵۵۰	
۳۵/۲۷ <sup>a</sup>	۲/۷۱ <sup>e</sup>	۱/۱۴ <sup>a</sup>	۲۵	کنوکارپوس (CW)
۳۲/۰۶ <sup>c</sup>	۳/۵۱ <sup>d</sup>	۰/۷۶ <sup>b</sup>	۴۰۰	
۲۳/۲۵ <sup>f</sup>	۸/۵۱ <sup>b</sup>	۰/۵۲ <sup>c</sup>	۵۵۰	

میانگین‌های دارای حروف مشابه در هر ستون بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

### سطح ویژه زغال‌های زیستی

نتایج آنالیز سطح ویژه (BET) نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت، سطح ویژه زغال زیستی تولیدشده از هر دو زیست‌توده باکاس نیشکر و کنوکارپوس به طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۴). بیشترین سطح ویژه در باکاس نیشکر تولیدشده در ۵۵۰ درجه سلسیوس بوده که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه است، ۹/۸ برابر افزایش داشته است. به دلیل عدم دسترسی به داده‌های خام BET، رسم ایزوترم میسر نشد، اما الگوی افزایش سطح ویژه با دما مطابق منابع معتبر است. افزایش سطح ویژه زغال زیستی در دماهای بالاتر گرماکافت به توسعه ساختار متخلخل و تشکیل حفرات جدید در ساختار کربنی نسبت داده می‌شود. این ساختار متخلخل موجب تسهیل خروج مواد فرار در طول فرآیند گرماکافت شده و در نتیجه مسیر واکنش‌های شکست حرارتی را به سمت تولید ترکیبات سبک‌تر هدایت می‌کند. در دماهای پایین گرماکافت (حدود ۲۵۰ درجه سلسیوس)، ساختار زغال زیستی هنوز به‌طور کامل کربنیزه نشده و بخش قابل توجهی از مواد آلی فرار و ترکیبات قیری منافذ داخلی را مسدود می‌کنند. با افزایش دمای گرماکافت، این ترکیبات فرار تجزیه و آزاد می‌شوند که منجر به ایجاد و گسترش ریزحفرات و میان حفرات در ساختار زغال زیستی می‌گردد و در نتیجه سطح ویژه افزایش می‌یابد (Downie et al., 2009). افزایش دما همچنین باعث افزایش آروماتیسیته و بازآرایی ساختار کربنی می‌شود که منجر به شکل‌گیری شبکه‌ای پایدار از ریزحفرات می‌گردد. (Keiluweit et al., 2010) گزارش کردند که زغال زیستی‌های تولیدشده در دماهای بالاتر دارای نسبت بالاتری از ریزحفرات بوده و سطح ویژه بیشتری نسبت به زغال زیستی‌های دمای پایین نشان می‌دهند. مطالعات متعددی افزایش سطح ویژه BET با افزایش دمای گرماکافت را تأیید کرده‌اند (Brewer et al., 2010). (Keiluweit et al., 2010). نشان دادند که افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سلسیوس موجب افزایش چشمگیر

سطح ویژه زغال زیستی می‌شود. همچنین Tomczyk et al., (2020) بیان کردند که دمای گرماکافت یکی از عوامل کلیدی کنترل کننده توسعه تخلخل و سطح ویژه زغال زیستی است. افزایش سطح ویژه زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالا می‌تواند نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب آب، عناصر غذایی و آلاینده‌ها ایفا کند (Tomczyk et al., 2020). از این رو، زغال زیستی با BET بالا از نظر بهبود خصوصیات فیزیکی خاک و افزایش کارایی جذب سطحی، به‌ویژه در کاربردهای زیست‌محیطی و کشاورزی، مزیت قابل توجهی دارد. بنابراین در باگاس نیشکر تولید شده در ۵۵۰ درجه سلسیوس افزایش بسیار بالایی از سطح ویژه قابل مشاهده است که برتری آن را نسبت به زیست توده کنوکارپوس نشان می‌دهد.



شکل ۴- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر سطح ویژه زغال‌های زیستی  
 SB: زغال زیستی باگاس نیشکر، CW: زغال زیستی بقایای کنوکارپوس، به ترتیب دمای گرماکافت ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس.  
 میانگین‌های دارای حروف مشابه بر اساس آزمون جید دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

#### تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های روغن زیستی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی نوع زیست توده و دمای گرماکافت بر محتوای آب و گران روی در سطح ۱ درصد تأثیر معنی‌دار داشت. همچنین اثر متقابل نوع زیست توده و دمای گرماکافت هم بر محتوای آب و گران روی در سطح یک درصد تأثیر معنی داشت. اثر دمای گرماکافت بر چگالی روغن زیستی در سطح ۱ درصد معنی‌دار بوده اما اثر نوع زیست توده و اثر متقابل نوع زیست توده و دمای گرماکافت بر چگالی روغن زیستی تأثیر معنی‌دار نداشت (جدول ۵).

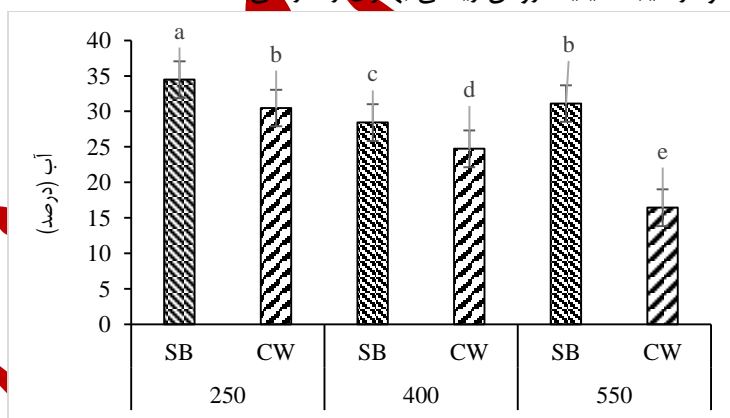
جدول ۵- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های روغن زیستی

منبع تغییرات	درجه آزادی	محتوی آب	چگالی	گران روی
نوع زیست توده (F)	۱	۲۴۹/۹۸**	۰/۱ <sup>ns</sup>	۱۴۰۴/۵**
دمای گرماکافت (T)	۲	۱۱۸/۳۳**	۰/۱**	۶۴۱۵۲**
F × T	۲	۵۸/۵۶**	۰/۰۰۳ <sup>ns</sup>	۲۲۱۶**
خطا	۱۲	۰/۱۵	۰/۰۰۴	۰/۰۸

\*\*\* نشان دهنده معنی داری در سطح یک درصد است و ns نشانه عدم معنی داری است.

### درصد آب روغن زیستی

نتایج مقایسه میانگین نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت، درصد آب موجود در روغن زیستی حاصل از هر دو زیست توده به طور معنی داری کاهش یافته است (شکل ۵). بیشترین میزان آب موجود در روغن زیستی حاصل از باگاس نیشکر تهیه شده در دمای ۲۵۰ درجه به میزان ۳۴/۴۶ درصد و کمترین میزان آن در روغن زیستی حاصل از کنوکارپوس تهیه شده در دمای ۵۵۰ درجه به مقدار ۱۶/۴۳ درصد بوده است. وجود آب در دماهای پایین تر منجر به جدایش فازی و کاهش کیفیت سوخت می شود. در مطالعات اخیر مشاهده شده که این مقدار معمولاً در حدود ۱۱/۶ تا بیش از ۳۰ درصد قرار دارد که می تواند تأثیر قابل توجهی بر انرژی گرمایی قابل استفاده و فرآیند احتراق داشته باشد (Lin and Ma., 2022; Kim et al., 2025; Wakatuntu et al., 2024). افزایش محتوای آب باعث کاهش ارزش حرارتی، تأخیر در بخار شدن و اختلال در تشکیل شعله می شود که می تواند عملکرد موتورهای احتراق را تحت تأثیر قرار دهد (Park et al., 2021). از سوی دیگر، آب موجود می تواند گرانی را کاهش دهد و در بهبود اتمیزاسیون مؤثر باشد (Zhou et al., 2022). بنابراین در دماهای بالاتر ارزش حرارتی و پایداری فیزیکی روغن بالاتر می رود که البته به ماهیت زیست توده بستگی دارد. مقایسه هر دو زیست توده نیز نشان داد که درصد آب در دماهای مختلف گرماکافت در روغن زیستی حاصل از باگاس نیشکر بیشتر از کنوکارپوس بود که نشان دهنده کاهش کیفیت روغن زیستی تولیدی از این زیست توده می باشد و روغن زیستی تولید شده از کنوکارپوس در دمای ۵۵۰ درجه کمترین میزان آب و در نتیجه کیفیت روغن زیستی بهتری را دارا می باشد.



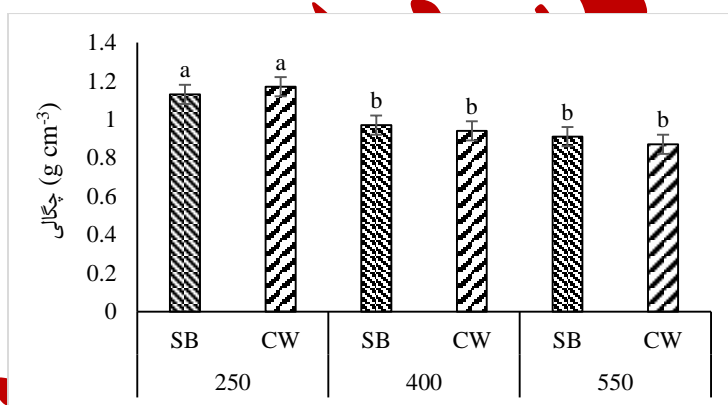
شکل ۵- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر درصد آب روغن زیستی

SB: زغال زیستی باگاس نیشکر، CW: زغال زیستی بقایای کنوکارپوس، به ترتیب دمای گرماکافت ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس. میانگین های دارای حروف مشابه بر اساس آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی داری ندارند.

### چگالی روغن زیستی

نتایج مقایسه میانگین نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت، چگالی روغن زیستی حاصل از هر دو زیست توده به طور معنی داری کاهش یافته است (شکل ۶). بیشترین چگالی در روغن زیستی کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس (۱/۱۷ گرم بر سانتی متر مکعب) مشاهده شد که نسبت به کمترین میزان چگالی که مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به میزان ۰/۸۷ گرم بر سانتی متر مکعب است، کاهش معنی داری را نشان داد که بیانگر حضور ترکیبات اکسیژن دار و آب موجود در روغن زیستی در دماهای پایین (۲۵۰ درجه سلسیوس) است. کاهش چگالی با افزایش دما عمدتاً به دلیل انبساط حرارتی و افزایش

فاصله میان مولکول‌ها رخ می‌دهد که منجر به کاهش جرم واحد حجم می‌شود. در روغن زیستی، که مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات اکسیژن‌دار با قطبیت بالا است، افزایش دما باعث تضعیف برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی نظیر پیوندهای هیدروژنی می‌شود. این موضوع منجر به افزایش حجم ویژه سیال و در نتیجه کاهش چگالی می‌گردد. مطالعات تجربی روی روغن‌های حاصل از گرماکافت سریع نشان داده‌اند که چگالی روغن زیستی به‌طور خطی یا شبه‌خطی با دما کاهش می‌یابد، که مشابه رفتار گزارش شده برای سوخت‌های مایع سنگین است (Oasmaa et al., 2005). علاوه بر اثر مستقیم دما، ترکیب شیمیایی روغن زغال زیستی نیز نقش مهمی در تغییرات چگالی ایفا می‌کند. افزایش دمای گرماکافت معمولاً باعث افزایش سهم ترکیبات سبک‌تر و کاهش وزن مولکولی متوسط روغن می‌شود که این امر می‌تواند کاهش چگالی را تشدید کند (Czernik and Bridgwater., 2004). همچنین گزارش شده است که روغن‌های زیستی تولیدشده در دماهای بالاتر، به دلیل کاهش محتوای ترکیبات سنگین و قیرمانند، چگالی کمتری نسبت به نمونه‌های تولیدشده در دماهای پایین‌تر دارند (Bridgwater., 2012). کاهش چگالی با افزایش دما از دیدگاه کاربردی نیز اهمیت دارد، زیرا چگالی پایین‌تر می‌تواند بر طراحی تجهیزات ذخیره‌سازی، انتقال و احتراق روغن زیستی تأثیر بگذارد. بنابراین، نتایج این پژوهش که کاهش چگالی روغن زغال زیستی با افزایش دما را نشان می‌دهد، با روندهای گزارش شده در سایر مطالعات هم‌راستا بوده و رفتار ترمودینامیکی مورد انتظار این نوع سوخت‌های زیستی را تأیید می‌کند (Oasmaa and Peacocke., 2010). بطور کلی از لحاظ آماری اختلاف معنی‌دار بین چگالی روغن زیستی حاصل از کنوکارپوس و باگاس نیشکر مشاهده نشد.



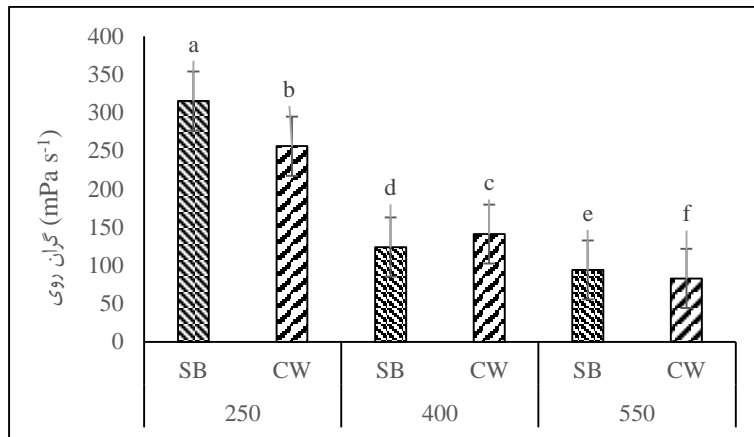
شکل ۶- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر چگالی روغن زیستی

SB: زغال زیستی باگاس نیشکر، CW: زغال زیستی بقایای کنوکارپوس، به ترتیب دمای گرماکافت ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس. میانگین‌های دارای حروف مشابه بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

### گران‌روی روغن زیستی

نتایج مقایسه میانگین نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت، گران‌روی روغن زیستی حاصل از باگاس نیشکر و کنوکارپوس کاهش یافت (شکل ۳). بطوریکه بیشترین مقدار گران‌روی در روغن زیستی حاصل از باگاس نیشکر در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و کمترین مقدار آن در روغن زیستی حاصل از کنوکارپوس در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. در دماهای پایین ترکیبات سنگین، پلیمرهای اکسیژنه و واکنش‌های پلیمریزاسیون ثانویه در روغن زیستی وجود دارد در صورتی که در دماهای بالاتر کاهش گران‌روی نشان دهنده سیالیت بهتر و کاربرد پذیری بالاتر است. کاهش گران‌روی با افزایش دما را می‌توان به افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها و کاهش نیروهای بین‌مولکولی نسبت داد. در دماهای پایین، برهم‌کنش‌های قوی میان ترکیبات قطبی نظیر اسیدهای آلی، فنول‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار باعث افزایش مقاومت جریان می‌شود، در حالی که با افزایش دما این برهم‌کنش‌ها تضعیف شده و جریان‌پذیری سیال بهبود می‌یابد (Oasmaa and Peacocke., 2010). علاوه بر اثر مستقیم دما، افزایش دمای گرماکافت منجر به تغییر در ترکیب

شیمیایی روغن زغال زیستی می‌شود. در دماهای بالاتر، شکست حرارتی ترکیبات سنگین‌تر و تشکیل مولکول‌های سبک‌تر رخ می‌دهد که این موضوع می‌تواند به کاهش گران‌روی نهایی روغن منجر شود. مطالعات نشان داده‌اند که روغن‌های زیستی تولیدشده در دماهای بالاتر دارای وزن مولکولی متوسط کمتر و محتوای ترکیبات سبک‌تر است که نقش مهمی در کاهش گران‌روی ایفا می‌کند (Czernik and Bridgwater., 2004; Bridgwater., 2012). این رفتار را با مدل‌های تجربی مانند مدل آرنیوس توصیف کرد، به طوری که با افزایش دما، انرژی فعال‌سازی جریان کاهش یافته و گران‌روی افت می‌کند (Oasmaa and Peacocke., 2010). بنابراین، کاهش گران‌روی مشاهده‌شده در این پژوهش را می‌توان نتیجه هم‌زمان اثر دمای گرم‌کافت بر ساختار مولکولی و رفتار رئولوژیکی روغن زغال زیستی دانست.



شکل ۷- تأثیر دمای گرم‌کافت و نوع زیست توده بر گران‌روی روغن زیستی

SB: زغال زیستی باگاس نیشکر، CW: زغال زیستی بقایای کنوکارپوس، به ترتیب دمای گرم‌کافت ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس. میانگین‌های دارای حروف مشابه بر اساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

### تأثیر دمای گرم‌کافت و نوع زیست توده بر pH زغال زیستی و روغن زیستی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی نوع زیست توده بر pH زغال زیستی در سطح ۱ درصد تأثیر معنی‌دار نداشت (جدول ۶). ولی اثر دمای گرم‌کافت و همچنین اثر متقابل نوع زیست توده و دمای گرم‌کافت در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری داشت.

جدول ۶- نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) تأثیر دمای گرم‌کافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های روغن زیستی

منبع تغییرات	درجه آزادی	pH روغن	pH زغال
نوع زیست توده (F)	۱	۰/۷۵**	۰/۰۷ <sup>ns</sup>
دمای گرم‌کافت (T)	۲	۰/۹۱**	۴/۹۷**
F × T	۲	۲/۱۷**	۲/۲۸**
خطا	۱۲	۰/۰۱	۰/۰۳۱
CV (درصد)		۲/۶۸	۲/۰۸

\*\* نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح یک درصد است.

مقایسه میانگین ویژگی‌های شیمیایی زغال زیستی تولیدشده از کنوکارپوس و باگاس نیشکر نشان داد، که افزایش دمای گرم‌کافت

منجر به افزایش معنی‌دار pH زغال زیستی در هر دو زیست‌توده شده است (جدول ۷). بیشترین مقدار pH زغال زیستی مربوط به کنوکارپوس تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس که نسبت به کمترین مقدار آن که در کنوکارپوس تهیه شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به میزان ۳۹/۴۳ واحد افزایش یافت و زغال زیستی خاصیت قلیایی‌تری پیدا می‌کند. در مقابل، نتایج نشان داد که pH روغن زیستی کنوکارپوس با افزایش دمای گرماکافت به طور معنی‌داری کاهش یافته و بیشترین مقدار pH روغن زیستی مربوط به کنوکارپوس تهیه شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس که نسبت به کمترین مقدار آن که در کنوکارپوس تهیه شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به میزان ۶۹/۲۳ واحد کاهش یافت که این موضوع به تمرکز ترکیبات اسیدی در فاز مایع نسبت داده می‌شود (جدول ۷). افزایش pH زغال زیستی کنوکارپوس با افزایش دما pH می‌تواند به تمرکز مواد معدنی قلیایی و حذف گروه‌های عاملی اسیدی در دماهای بالا نسبت داده شود در مقابل کاهش pH روغن زیستی کنوکارپوس با افزایش دما نشان‌دهنده تمرکز ترکیبات اسیدی آلی در فاز مایع و انتقال گروه‌های اکسیژنی از فاز جامد به فاز مایع است. افزایش pH زغال زیستی در دماهای بالای گرماکافت عمدتاً به دلیل کاهش گروه‌های عاملی اسیدی سطحی و افزایش غلظت مواد معدنی قلیایی نظیر K، Ca و Mg است. با افزایش دما، گروه‌های کربوکسیلی و فنولی ناپایدار حذف شده و ساختار زغال زیستی آروماتیک‌تر می‌شود، که این امر منجر به کاهش اسیدیته و افزایش pH می‌گردد (Novak et al., 2009; Yuan et al., 2011). مطالعات نشان داده‌اند که زغال‌های زیستی تولیدشده در دماهای بالا (بیش از ۵۰۰ درجه سلسیوس) معمولاً دارای pH قلیایی‌تری هستند، زیرا خاکستر حاصل از گرماکافت که حاوی اکسیدها و کربنات‌های فلزی است، در ساختار زغال زیستی متمرکز می‌شود (Lehmann and Joseph., 2015). بنابراین، افزایش pH مشاهده‌شده در این پژوهش را می‌توان نتیجه هم‌زمان کاهش ترکیبات اسیدی آلی و تجمع ترکیبات معدنی قلیایی در زغال زیستی دانست. کاهش pH روغن زیستی با افزایش دما در مقابل، نتایج نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت، pH روغن زیستی کاهش می‌یابد. این پدیده به افزایش تشکیل و تمرکز ترکیبات اسیدی فرار مانند اسید استیک، اسید فرمیک و سایر اسیدهای آلی سبک در روغن زیستی مربوط می‌شود. در دماهای بالاتر، واکنش‌های شکست حرارتی همی‌سلولز و سلولز تشدید شده و تولید اسیدهای آلی افزایش می‌یابد که منجر به کاهش pH روغن زیستی می‌گردد (Czernik and Bridgwater., 2004; Oasmaa and Peacocke., 2010). همچنین گزارش شده است که در دماهای بالاتر گرماکافت، سهم فاز مایع غنی از ترکیبات اکسیژن‌دار و اسیدی افزایش می‌یابد، در حالی که ترکیبات قلیایی و معدنی عمدتاً در فاز جامد (زغال زیستی) باقی می‌مانند. این تفکیک فازی باعث می‌شود روغن زیستی اسیدی‌تر و زغال زیستی قلیایی‌تر شود (Bridgwater., 2012). جمع‌بندی تحلیلی بنابراین، رفتار مشاهده‌شده در این پژوهش که شامل افزایش pH زغال زیستی و کاهش pH روغن زیستی با افزایش دمای گرماکافت است، کاملاً با مکانیسم‌های شیمیایی شناخته‌شده و گزارش‌های پیشین هم‌راستا می‌باشد. افزایش دما باعث انتقال ترکیبات قلیایی به فاز جامد و تجمع ترکیبات اسیدی در فاز مایع شده و این امر اختلاف pH بین محصولات گرماکافت را تشدید می‌کند (Lehmann and Joseph., 2015; Oasmaa and Peacocke., 2010).

جدول ۷- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر ویژگی‌های شیمیایی زغال زیستی

زیست توده	دما °C	pH روغن	pH زغال
باگاس نیشکر (SB)	۲۵۰	۴/۲۴ <sup>b</sup>	۸/۰۷ <sup>b</sup>
	۴۰۰	۳/۸۵ <sup>c</sup>	۸/۵۲ <sup>b</sup>
	۵۵۰	۳/۷۶ <sup>c</sup>	۸/۶۴ <sup>a</sup>
کنوکارپوس (CW)	۲۵۰	۲/۷۳ <sup>c</sup>	۶/۷۷ <sup>b</sup>
	۴۰۰	۳/۲۶ <sup>d</sup>	۹/۴۴ <sup>a</sup>
	۵۵۰	۴/۶۳ <sup>a</sup>	۹/۳۸ <sup>a</sup>

میانگین‌های دارای حروف مشابه در هر ستون بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

### تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر عملکرد زغال زیستی و روغن زیستی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی نوع زیست توده و دمای گرماکافت بر عملکرد زغال زیستی و روغن زیستی در سطح ۱ درصد تأثیر معنی دار داشت. همچنین اثر متقابل نوع زیست توده و دمای گرماکافت هم بر این ویژگی در سطح یک درصد تأثیر معنی داری داشت (جدول ۸).

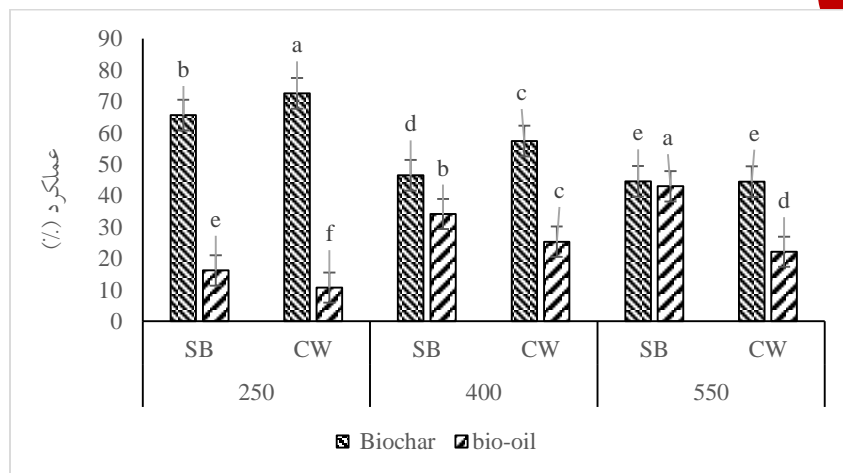
جدول ۸- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر عملکرد روغن و زغال زیستی

منبع تغییرات	درجه آزادی	عملکرد روغن زیستی	عملکرد زغال زیستی
نوع زیست توده (F)	۱	۶۱۷/۷۶**	۱۵۷/۳۹**
دمای گرماکافت (T)	۲	۶۳۹/۶۶**	۹۵۱/۶۱**
F × T	۲	۹۸/۴۸**	۴۶/۶۵**
خطا	۱۲	۰/۲	۰/۰۸۹
CV (درصد)		۱/۷۸	۰/۵۴

\*\* نشان دهنده معنی داری در سطح یک درصد است.

مقایسه میانگین تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده زغال زیستی تولیدشده از کنوکارپوس و باگاس نیشکر بر عملکرد زغال زیستی نشان داد، که افزایش دمای گرماکافت منجر به کاهش معنی دار عملکرد زغال زیستی در هر دو زیست توده شده است (شکل ۸). بیشترین مقدار عملکرد زغال زیستی مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بوده است که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به کنوکارپوس ۵۵۰ درجه سلسیوس بوده به میزان ۶۳/۱۴ درصد افزایش داشته است (شکل ۸). مقایسه میانگین ویژگی‌های شیمیایی روغن زیستی تولیدشده از کنوکارپوس و باگاس نیشکر نشان داد، که افزایش دمای گرماکافت منجر به کاهش معنی دار عملکرد زغال زیستی در هر دو زیست توده شده است (شکل ۸). بیشترین مقدار عملکرد روغن زیستی مربوط به باگاس نیشکر تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس بوده است که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به کنوکارپوس ۲۵۰ درجه سلسیوس بوده به میزان ۳۲/۲۸ برابر کاهش داشته است (شکل ۸). نتایج این پژوهش نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت، عملکرد زغال زیستی کاهش یافته، در حالی که عملکرد روغن زیستی افزایش پیدا کرده است. این رفتار متضاد به طور گسترده در مطالعات گرماکافت زیست توده گزارش شده و ناشی از تشدید واکنش‌های تجزیه حرارتی در دماهای بالاتر است (Bridgwater., 2012; Czernik and Bridgwater., 2004). کاهش عملکرد زغال زیستی با افزایش دمای گرماکافت را می‌توان به تجزیه بیشتر اجزای آلی زیست توده نسبت داد. در دماهای پایین (۲۵۰ درجه سلسیوس)، بخشی از کربن آلی به صورت ساختار جامد باقی می‌ماند، اما با افزایش دما (۵۵۰ درجه سلسیوس)، واکنش‌های شکست حرارتی و گازی شدن تشدید شده و مقدار بیشتری از کربن جامد به فازهای فرار (مایع و گاز) منتقل می‌شود (Antal and Gronli., 2003). در مقابل، نتایج نشان داد که عملکرد روغن زیستی با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافته است. این موضوع به افزایش نرخ تجزیه حرارتی سلولز و همی سلولز و تولید ترکیبات فرار قابل میعان مربوط می‌شود. در دماهای بالا، شکستن زنجیره‌های پلیمری زیست توده تسریع شده و مقدار بیشتری از محصولات میانی به فاز مایع تبدیل می‌شود (Czernik and Bridgwater., 2004; Bridgwater., 2012). همچنین گزارش شده است که در محدوده دمایی بهینه گرماکافت سریع (معمولاً ۵۵۰-۴۵۰ درجه سلسیوس)، بیشینه عملکرد روغن زیستی حاصل می‌شود، زیرا تشکیل بخارات آلی افزایش یافته و فرصت کافی برای میعان آن‌ها فراهم می‌گردد (Mohan et al., 2006). بنابراین، افزایش عملکرد روغن زیستی در این پژوهش می‌تواند نشان دهنده نزدیک شدن

فرآیند به شرایط مطلوب تولید فاز مایع باشد. مطالعات نشان داده‌اند که افزایش دما باعث کاهش بازده زغال زیستی به دلیل تخریب ساختارهای لیگنینی پایدار و تبدیل آن‌ها به ترکیبات فرار می‌شود. به همین دلیل، زغال زیستی تولیدشده در دماهای بالا معمولاً دارای عملکرد کمتر اما درجه آروماتیسیته بالاتر است (Lehmann and Joseph., 2015). بنابراین، کاهش عملکرد زغال زیستی مشاهده شده در این پژوهش را می‌توان نتیجه مستقیم افزایش شدت واکنش‌های گرماکافت و کاهش باقی‌مانده جامد دانست. این کاهش هم‌زمان با افزایش شدت تجزیه حرارتی و خروج ترکیبات فرار مشاهده شد. کاهش عملکرد زغال زیستی با افزایش دمای گرماکافت ناشی از تشدید واکنش‌های تجزیه حرارتی و آزادسازی ترکیبات فرار مانند آب، اسیدهای آلی سبک و سایر ترکیبات آلی کم‌وزن است که پیش‌تر نیز در مطالعات مشابه گزارش شده است (Lehmann and Joseph., 2015).



شکل ۸- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر عملکرد زغال زیستی و روغن زیستی

SB: زغال و روغن زیستی باگاس نیشکر، CW: زغال و روغن زیستی بقایای کنوکارپوس، به ترتیب در دمای گرماکافت ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس. میانگین‌های دارای حروف مشابه بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

### تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر آنالیز عنصری زغال زیستی و روغن زیستی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی نوع زیست توده و دمای گرماکافت و اثر متقابل آن‌ها بر کربن، اکسیژن و هیدروژن زغال زیستی و روغن زیستی در سطح ۱ درصد تأثیر معنی‌دار داشت. (جدول ۹). اثر اصلی نوع زیست توده و دمای گرماکافت و همچنین اثر متقابل نوع زیست توده و دمای گرماکافت بر نسبت‌های عنصری اکسیژن به کربن و هیدروژن به کربن در زغال زیستی در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری داشت اما در روغن زیستی این اثرات در هیچ کدام از سطح‌های ذکر شده معنی‌دار نبود (جدول ۹).

جدول ۹- نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست توده بر آنالیز عنصری

Biochar		زغال زیستی			Bio-oil		روغن زیستی			درجه آزادی	منبع تغییرات
H/C	O/C	هیدروژن	اکسیژن	کربن	H/C	O/C	هیدروژن	اکسیژن	کربن		
۸/۱۴ <sup>NS</sup>	۰/۲۴ <sup>**</sup>	۰/۵ <sup>**</sup>	۴۷۰/۷۳ <sup>**</sup>	۳۳۹/۹ <sup>**</sup>	۷/۱ <sup>**</sup>	۰/۱۲۵ <sup>**</sup>	۰/۳۱۵ <sup>**</sup>	۳۶۰/۵۵ <sup>***</sup>	۰/۷۶ <sup>**</sup>	۱	نوع زیست توده (F)
۰/۰۰۲ <sup>**</sup>	۰/۰۳۴ <sup>**</sup>	۵/۵۵ <sup>**</sup>	۴۵/۸۲ <sup>**</sup>	۷۶/۹۲ <sup>**</sup>	۰/۰۰۱ <sup>**</sup>	۰/۱۶۲ <sup>**</sup>	۱۳/۵۹ <sup>**</sup>	۲۰۴/۵۸ <sup>**</sup>	۲۵۲/۹۸ <sup>**</sup>	۲	دمای گرماکافت (T)
۰/۰۰۱ <sup>**</sup>	۰/۰۰۷ <sup>**</sup>	۱/۶۱ <sup>**</sup>	۱۱/۹۵ <sup>**</sup>	۲/۷ <sup>**</sup>	۷/۸۲ <sup>**</sup>	۰/۰۰۶ <sup>**</sup>	۰/۱۰۵ <sup>**</sup>	۱۱/۲۲ <sup>**</sup>	۲/۸۳ <sup>**</sup>	۲	F × T

خطا	۱۲	-۰/۴۶	-۰/۱۴۶	-۰/۰۱۷	۳/۱۸	۵/۷۴	-۰/۰۳۱	-۰/۱۱	-۰/۰۱۸	۴/۸۵	۵/۳۹
CV	-۰/۳۸	۱/۳۴	۲/۲۱	۱/۰۸	۲/۳	-۰/۲۷	۱/۱	۵/۰۷	۱/۳۹	۵/۴	

\*\* نشان دهنده معنی داری در سطح یک درصد است و ns نشانه عدم معنی داری است.

مقایسه میانگین آنالیز عنصری زغال زیستی تولیدشده از کنوکارپوس و باگاس نیشکر نشان داد، که با افزایش دمای گرماکافت، مقدار کربن افزایش یافته و مقادیر اکسیژن و هیدروژن کاهش می یابد (جدول ۱۰). میزان کربن زغال زیستی در باگاس نیشکر تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار بوده که نسبت به کمترین مقدار آن در کنوکارپوس ۲۵۰ درجه سلسیوس به میزان ۱/۳ برابر افزایش نشان داد. میزان هیدروژن زغال زیستی در کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار بوده که نسبت به کمترین مقدار آن در کنوکارپوس ۵۵۰ درجه سلسیوس به میزان ۳/۳۸ برابر کاهش نشان داد. با افزایش دمای گرماکافت، درصد کربن در زغال زیستی افزایش و درصد هیدروژن کاهش یافت که این روند معمولاً ناشی از افزایش شدت کربونیزاسیون، حذف مواد فرار و توسعه ساختارهای آروماتیک پایدار در زغال زیستی است. در دماهای بالا (۵۵۰ درجه سلسیوس)، واکنش های آب گیری (dehydration)، دکربوکسیلاسیون (decarboxylation) و دکربونیللاسیون (decarbonylation) باعث خروج ترکیبات سبک و فرار و در نتیجه افزایش سهم نسبی کربن در فاز جامد می شوند (Lehmann and Joseph., 2015; Antal and Gronli., 2003). کاهش هیدروژن نیز نشان دهنده کاهش گروه های آلفاییک و افزایش میزان حلقه های آروماتیک است که به طور مستقیم با پایداری بیشتر زغال زیستی در محیط مرتبط است (Keiluweit et al., 2010). بیشترین میزان اکسیژن در زغال زیستی مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بوده که نسبت به کمترین مقدار آن در باگاس نیشکر تولیدی در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به میزان ۱/۷۷ برابر افزایش نشان داد.

مقایسه میانگین نسبت های اتمی زغال زیستی نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت، نسبت اتمی O/C در زغال زیستی هر دو زیست توده کاهش می یابد. بیشترین مقدار نسبت اتمی O/C مربوط به زغال زیستی کنوکارپوس تولیدشده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بود. در مقابل، کمترین مقدار این نسبت در زغال زیستی باگاس نیشکر تولیدشده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد که نسبت به بیشترین مقدار، ۴۲ درصد کاهش نشان داد. نسبت اتمی O/C یکی از شاخص های مهم برای ارزیابی میزان اکسیژن دار بودن ترکیبات، درجه کربنیزه شدن و همچنین پایداری ساختاری محصولات حاصل از پیرولیز است. به طور کلی، کاهش O/C در زغال زیستی نشان دهنده کاهش گروه های عاملی اکسیژن دار و افزایش ساختارهای آروماتیک و پایدارتر بوده و معمولاً با افزایش شدت کربنیزه شدن مرتبط است (Spokas., 2010; Enders et al., 2012). در این پژوهش، نتایج نشان داد در زغال های زیستی حاصله نسبت O/C کاهش یافته است که می تواند بیانگر حذف بیشتر ترکیبات اکسیژن دار (نظیر گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل) در فرآیند پیرولیز و حرکت محصول به سمت ساختارهای کربنی متراکم تر باشد. این روند معمولاً به عنوان نشانه ای از افزایش پایداری نسبت محیطی زغال زیستی و کاهش واکنش پذیری آن تفسیر می شود (Keiluweit et al., 2010; Enders et al., 2012).

مقایسه میانگین نسبت های اتمی زغال زیستی تولیدشده از کنوکارپوس و باگاس نیشکر نشان داد، که افزایش دمای گرماکافت منجر به کاهش نسبت H/C زغال زیستی با افزایش دما به طور معنی داری بوده است به طوری که بیشترین مقدار نسبت H/C مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس است و با کمترین مقدار آن که مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس است به مقدار ۵/۱ درصد کاهش داشته است. نسبت اتمی H/C یکی از شاخص های کلیدی برای سنجش درجه آروماتیک بودن و میزان تراکم ساختار کربنی در زغال زیستی است. به طور معمول، کاهش H/C نشان دهنده افزایش آروماتیک شدن و تشکیل شبکه های پایدارتر کربنی است و در مطالعات مختلف به عنوان یکی از معیارهای مهم پایداری زغال زیستی معرفی شده است (Spokas, 2010; Enders et al., 2012). در این مطالعه، نسبت H/C در زغال زیستی هر دو زیست توده کاهش نشان داد. این نتیجه مؤید آن است که در طی فرآیند پیرولیز، واکنش های آب گیری و آروماتیک شدن غالب بوده و محصول جامد به سمت ساختارهای

غنی از کربن و کم‌هیدروژن حرکت کرده است. این تغییرات معمولاً با افزایش پایداری شیمیایی و کاهش زیست‌تخریب‌پذیری زغال زیستی همراه است (Keiluweit et al., 2010; Enders et al., 2012).

مقایسه میانگین آنالیز عنصری روغن زیستی تولیدشده از کنوکارپوس و باگاس نیشکر در جدول ۱۰ نشان داد، با افزایش دمای گرماکافت، مقدار کربن و هیدروژن افزایش می‌یابد و مقدار اکسیژن کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار کربن مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس است که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به باگاس نیشکر تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به مقدار ۱/۲۷ برابر افزایش داشته است. بیشترین مقدار هیدروژن مربوط به باگاس تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس است که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به کنوکارپوس نیشکر تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به مقدار ۱/۷۸ برابر افزایش داشته است. بیشترین مقدار اکسیژن مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس است که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به باگاس نیشکر تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مقدار ۲/۰۸ برابر کاهش داشته است. در بخش روغن زیستی، نسبت اتمی O/C در هر دو زیست‌توده با افزایش دمای گرماکافت روند کاهشی داشت. بیشترین مقدار نسبت O/C مربوط به کنوکارپوس تولیدشده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بود که نسبت به کمترین مقدار آن (مرتبط با باگاس نیشکر تولیدشده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس) ۴۹ درصد کاهش نشان داد. نتایج آزمون آماری (جدول ۱۰) نشان می‌دهد که این کاهش‌ها از نظر آماری معنی‌دار هستند ( $P < 0.05$ ). به طور کلی، کاهش نسبت O/C در روغن زیستی ناشی از کاهش سهم ترکیبات اکسیژن‌دار (مانند اسیدها، فنول‌ها و ترکیبات کربونیل‌دار) می‌باشد که با افزایش دمای گرماکافت تشدید می‌شود. این یافته با نتایج مطالعات پیشین نیز همخوانی دارد (Bridgewater., 2012; Oasmaa & Meier., 2005). در روغن زیستی نسبت H/C در هر دو زیست‌توده افزایشی بود. بیشترین مقدار نسبت H/C مربوط به باگاس تولید شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس است که نسبت به کمترین مقدار آن که مربوط به کنوکارپوس تولید شده در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به مقدار ۲/۴ درصد افزایش داشته است. افزایش H/C در فاز روغنی می‌تواند بیانگر سهم بالاتر ترکیبات هیدروکربنی‌تر و کاهش نسبی ترکیبات اکسیژن‌دار باشد؛ با این حال عدم معنی‌داری آماری نشان می‌دهد که تفاوت بین نمونه‌ها از نظر میزان غنی‌شدن هیدروژنی، در سطح آماری قابل‌اتکا نیست. به طور کلی، روغن زیستی حاصل از پیرولیز به دلیل ماهیت پیچیده و حضور مخلوطی از ترکیبات آلیفاتیک و اکسیژن‌دار، می‌تواند نوسانات زیادی در نسبت‌های اتمی نشان دهد و همین موضوع باعث کاهش احتمال معنی‌دار شدن اختلاف‌ها می‌شود (Oasmaa and Meier., 2005; Bridgewater., 2012). به طور کلی، کاهش H/C در زغال زیستی هر دو زیست‌توده نشان‌دهنده آروماتیک شدن و افزایش پایداری ساختاری زغال است، در حالی که رفتار O/C وابسته به نوع زیست‌توده بوده و در کنوکارپوس کاهش (کربنیزه شدن بیشتر) و در باگاس افزایش (اکسیژن‌دار شدن سطح) مشاهده شد. در روغن زیستی نیز تغییرات O/C و H/C در هر دو زیست‌توده معنی‌دار نبود که نشان می‌دهد در شرایط فرآیند، ترکیب کلی فاز روغنی از نظر نسبت‌های اتمی تفاوت قابل‌اتکایی ایجاد نکرده است.

جدول ۱۰- تأثیر دمای گرماکافت و نوع زیست‌توده بر آنالیز عنصری روغن زیستی و زغال زیستی

منبع تغییرات	دما °C	روغن زیستی				زغال زیستی			
		کربن	اکسیژن	هیدروژن	H/C	کربن	اکسیژن	هیدروژن	O/C
باگاس نیشکر (SB)	۲۵۰	۴۹/۴۳ <sup>c</sup>	۲۸/۴۶ <sup>c</sup>	۴/۷۳ <sup>d</sup>	۰/۰۹۵ <sup>d</sup>	۰/۵۷ <sup>c</sup>	۲۷/۵۷ <sup>c</sup>	۲/۹۲ <sup>b</sup>	۰/۴۳ <sup>d</sup>
	۴۰۰	۵۶/۶۷ <sup>b</sup>	۲۴/۲۳ <sup>e</sup>	۵/۶۶ <sup>c</sup>	۰/۰۹ <sup>cd</sup>	۰/۴۳ <sup>d</sup>	۲۶/۹۹ <sup>c</sup>	۳/۵۶ <sup>a</sup>	۰/۰۵ <sup>b</sup>
	۵۵۰	۶۲/۸۶ <sup>a</sup>	۱۹/۴۳ <sup>f</sup>	۷/۷۳ <sup>a</sup>	۰/۱۲ <sup>a</sup>	۰/۳۱ <sup>f</sup>	۲۲/۵۲ <sup>d</sup>	۲ <sup>d</sup>	۰/۳۱ <sup>f</sup>

۰/۰۶۹ <sup>a</sup>	۰/۷۳ <sup>a</sup>	۳/۷۹ <sup>a</sup>	۳۹/۸۶ <sup>a</sup>	۵۴/۳۹ <sup>f</sup>	۰/۰۸۶ <sup>e</sup>	۰/۸ <sup>a</sup>	۴/۳۳ <sup>e</sup>	۴۰/۴۷ <sup>a</sup>	۵۰/۲۳ <sup>d</sup>	۲۵۰
۰/۰۴۳ <sup>c</sup>	۰/۵۷ <sup>b</sup>	۲/۵۷ <sup>c</sup>	۳۴ <sup>b</sup>	۵۹/۴۹ <sup>e</sup>	۰/۱ <sup>c</sup>	۰/۵۹ <sup>b</sup>	۵/۷ <sup>c</sup>	۳۲/۳۵ <sup>b</sup>	۵۴/۷۶ <sup>c</sup>	۴۰۰
۰/۰۱۸ <sup>e</sup>	۰/۵۴ <sup>c</sup>	۱/۱۲ <sup>e</sup>	۳۳/۹۱ <sup>b</sup>	۶۲/۱ <sup>d</sup>	۰/۱۲ <sup>b</sup>	۰/۴۲ <sup>e</sup>	۷/۳ <sup>b</sup>	۲۶/۱۶ <sup>d</sup>	۶۲/۷۳ <sup>a</sup>	۵۵۰

میانگین‌های دارای حروف مشابه در هر ستون بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری ندارند.

## نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در این پژوهش، تاثیر دمای گرم‌ماکافت بر عملکرد و ویژگی‌های زغال‌زیستی و روغن‌زیستی حاصل از دو زیست‌توده لیگنوسلولزی کنوکارپوس و باگاس نیشکر در دماهای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش دمای گرم‌ماکافت موجب کاهش عملکرد زغال‌زیستی و افزایش سهم فاز مایع گردید که این رفتار با مکانیسم‌های شناخته‌شده تخریب حرارتی همی‌سلولز، سلولز و لیگنین همخوانی دارد. همچنین با افزایش دما، میزان کربن تثبیت‌شده در زغال‌زیستی افزایش یافته و نسبت‌های اتمی کربن به هیدروژن و اکسیژن تغییرات قابل توجهی نشان داد که بیانگر افزایش درجه کربونی‌زاسیون و آروماتیسیته زغال‌زیستی می‌باشد.

بررسی ویژگی‌های سطحی زغال‌زیستی نشان داد که افزایش دما سبب افزایش سطح ویژه و توسعه ساختار متخلخل گردیده است. نتایج آزمون BET و تصاویر FE-SEM حاکی از تشکیل حفرات بیشتر و ساختار سطحی منظم‌تر در دماهای بالاتر بود. از سوی دیگر، تغییرات pH و هدایت الکتریکی نشان داد که زغال‌زیستی‌های تولیدشده در دماهای بالاتر ماهیتی قلیایی‌تر داشته و پتانسیل بالاتری برای کاربردهای زیست‌محیطی و اصلاح خاک از خود نشان می‌دهند. همچنین مقادیر CEC/AEC بیانگر بهبود توانایی تبادل یونی زغال‌زیستی در برخی شرایط دمایی بود که نقش مهمی در کاربردهای کشاورزی و تصفیه آلاینده‌ها ایفا می‌کند.

در مورد روغن‌زیستی، نتایج نشان داد که دمای گرم‌ماکافت تاثیر مستقیمی بر عملکرد، محتوای آب، گرانیوی، چگالی و ترکیب عنصری آن دارد. روغن‌زیستی‌های تولیدشده در دماهای بالاتر دارای گرانیوی و چگالی متفاوت و تغییرات مشخصی در محتوای عناصر C، O و H می‌تواند بر کیفیت سوختی و امکان ارتقای روغن‌زیستی تأثیرگذار باشد. مقادیر پایین pH عصاره آبی روغن‌زیستی‌ها بیانگر ماهیت اسیدی آن‌ها و لزوم عملیات ارتقایی برای کاربردهای سوختی است.

به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان داد که کنوکارپوس و باگاس نیشکر هر دو پتانسیل مناسبی برای تولید زغال‌زیستی و روغن‌زیستی از طریق گرم‌ماکافت دارند، اما نوع زیست‌توده و دمای فرآیند نقش تعیین‌کننده‌ای در کیفیت نهایی محصولات ایفا می‌کنند. انتخاب دمای مناسب می‌تواند با توجه به کاربرد هدف (زغال‌زیستی یا روغن‌زیستی) بهینه‌سازی شود. بر اساس یافته‌های این پژوهش، توصیه می‌شود در مطالعات آتی به بررسی اثر سایر پارامترهای فرآیندی نظیر نرخ گرمایش، زمان ماند و نوع راکتور، انجام آنالیزهای پیشرفته‌تر مانند GC-MS برای شناسایی ترکیبات آلی روغن‌زیستی، مطالعه کاربردهای عملی زغال‌زیستی در زمینه‌های اصلاح خاک و جذب آلاینده‌ها، بررسی فرآیندهای ارتقای روغن‌زیستی نظیر هیدروژناسیون، و همچنین انجام مطالعات مقیاس‌پذیری و تحلیل فنی-اقتصادی جهت ارزیابی امکان استفاده صنعتی از گرم‌ماکافت این زیست‌توده‌ها پرداخته شود.

## REFERENCES

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., and Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33.

- Al-Wabel, M. I., Al-Omran, A., El-Naggar, A. H., Nadeem, M., and Usman, A. R. A. (2013). Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, 131, 374-379.
- Antal, M. J., and Gronli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619–1640.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.
- Brewer, C. E., Unger, R., Schmidt-Rohr, K., and Brown, R. C. (2011). Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties. *BioEnergy Research*, 4(4), 312–323.
- Cai, N., Zhang, H., Nie, J., Deng, Y., and Baeyens, J. (2020). Biochar from Biomass Slow Pyrolysis. IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 586(1), 012001.
- Chen, B., Zhou, D., and Zhu, L. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*, 42(14), 5137–5143.
- Chen, Y. Z., Tan, Y., Su, L. Z., Zou, W. Q., Wu, B. H., Gao, W. B., Hu, Z., Li, A. X., Zhou, Z., and Zhou, N. (2023). Oxygen-limited pyrolysis and incineration impact on biochar transport. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(48), 105247–105258.
- Cheng, C. H., et al. (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37, 1477–1488.
- Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., and Burton, S. D. (2008). Stability of black carbon. *Soil Science Society of America Journal*, 72, 106–115.
- Czernik, S., and Bridgwater, A. V. (2004). Overview of biomass fast pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 83(1–3), 1–17.
- Czernik, S., and Oasmaa, A. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils—state of the art for the end users. *Energy and Fuels*, 13(4), 914–921.
- Das, P. (2025). A review on the catalytic upgradation of vegetable/pyrolysis bio-oil from renewable sources: Kinetic studies and environmental impact assessment. *Catalysis Science and Technology*, 15, 1406–1433.
- De Jesus Paula, R., de Almeida Pereira, V., Latorre, F. L., Oliveira de Souza Nogueira, C., de Almeida, I. A., Freitas e Silva, P. A., Ferreira, O. E., de Lima, R. P., da Silva Bezerra, A. C., and Machado, A. R. T. (2025). Pyrolysis converts urban pruning waste into biochar with soil and climate benefits. *Scientific Reports*, 15, Article 23340.
- Demirbas, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, 171–192.
- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., Melo, ICNAd., Melo, LCA., and Magriotis, Z.M. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLoS ONE*, 12(5), 0176884.
- Downie, A., Munroe, P., and Farrell, C. (2009). Production and characterization of biochar for application in soil and environmental management: A review. *Australian Journal of Soil Research*, 47(6–7), 711–726.

- Elshareef, H., Tursunov, O., Ren, S., Spiewak, K., Mohamed, A. R., Fu, Y., Dong, R., and Zhou, Y. (2025). Investigation of bio-oil and biochar derived from cotton stalk pyrolysis: Effect of different reaction conditions. *Resources*, 14(5), 75.
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., and Lehmann, J. (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, 114, 644–653.
- Frikha, K., Limousy, L., Bouaziz, J., Bennici, S., Chaari, K., and Jeguirim, M. (2019). Elaboration of alumina-based materials by solution combustion synthesis: A review. *Comptes Rendus. Chimie*, 22(2–3), 206–219.
- Gaskin, J. W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C., and Bibens, B. (2008). Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*, 51 (6), 2061–2069.
- Hassan, N. S., Jalil, A. A., Hitam, C. N. C., Vo, D. V. N., and Nabgan, W. (2020). Biofuels and renewable chemicals production by catalytic pyrolysis of cellulose: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 1625–1648.
- Iaccarino, A., Gautam, R., and Sarathy, S. M. (2021). Bio-oil and biochar production from halophyte biomass: Effects of pre-treatment and temperature on *Salicornia bigelovii* pyrolysis. *Sustainable Energy and Fuels*, 5(8), 2234–2248.
- Jahangiri, A., Zilouei, H., and Karimi, K. (2022). Biochar and bioenergy production by pyrolysis of *Conocarpus* and *Eucalyptus* wastes: a case study, Khuzestan province, Iran. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 5839–5848.
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., and Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon. *Environmental Science and Technology*, 44(4), 1247–1253.
- Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M., and Taghavi, M. (2020). Characteristics of *conocarpus* wastes and common reed biochars as a predictor of potential environmental and agronomic applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–18.
- Kim, H., Choi, J., and Lee, J. (2025). Improving bio-oil quality from durian husk pyrolysis: optimization of esterification process using  $K_2CO_3$ /talc catalyst for sustainable biofuel production. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15, 23155–23168.
- Lehmann, J., and Joseph, S. (2015). *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation* (2nd ed.). Routledge.
- Li, X. H., Li, K. Q., Geng, C. L., El Mashad, H., Li, H., and Yin, W. Q. (2019). Biochar from Microwave Pyrolysis of *Artemisia Slenzensis*: Characterization and Methylene Blue Adsorption Capacity. *Applied Sciences*, 9(9), 1813.
- Lin, C. Y., and Ma, L. (2022). Effects of Water Removal from Palm Oil Reactant by Electrolysis on the Fuel Properties of Biodiesel. *Processes*, 10(1), 115.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer.
- Lua, A. C., and Yang, T. (2004). Effects of pyrolysis conditions on properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2), 594–601.
- Mabrouki, J., Guedri, K., Abbassi, M. A., Omri, A., and Jeguirim, M. (2016). International Renewable Energy Congress 2015: Focus on biomass energy, environment and sustainable development. *Comptes Rendus. Chimie*, 19, 466–474.
- Mohan, D., Pittman C. U., and Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889

- Mohan, D., Abhisheka, K., Sarswata, A., Patel, M., Singha, P. and Pittman, Ch. (2018). Biochar production and applications in soil fertility and carbon sequestration – a sustainable solution to crop-residue burning in India. *RSC Advances*, 8, 508-520.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., and Harris, W. G. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Soil Science Society of America Journal*, 75(1), 132-140
- Mukherjee, A., and Lal, R. (2014). Biochar impacts on soil properties and greenhouse gas emissions. *Soil Science Society of America Journal*, 78(1), 1–15.
- Novak, J. M., Warren J B, David, L., Mohamed, A., Don W, W., and Mohamed A, N. (2009). Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science* 174(2), 105-112
- Oasmaa, A., and Czernik, S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils. *Energy and Fuels*, 13(4), 914–921.
- Oasmaa, A and Peacocke, C (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. Espoo. *Technical Research Centre of Finland, VTT Publications* 450, 65-34.
- Oasmaa, A., and Peacocke, C. (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids (VTT Publications No. 450). VTT Technical Research Centre of Finland.
- Oasmaa, A., and Meier, D. (2005). Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), 323–334.
- Oasmaa, A., Sundqvist, T. Kuoppala, E. Garcia-Perez, M. Solantausta, Y. Lindfors, Ch., and Paasikallio, V. (2015). Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy and Fuels*, 29(7), 4373–4381.
- Park, J., Lee, Y., and Kim, S. (2021). Hydrothermal Treatment of Empty Fruit Bunches to Enhance Fuel Characteristics. *Energies*, 14(5), 1467.
- Putun, A. E., Uzun, B. B., Apaydin, E., and Putun, E. (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel processing technology*, 87(1), 25-32.
- Sharma, P., Singh p, S., Parakh, Sh., and Tong W, Y. (2022). Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction. *Bioengineered*, 13(3), 4923–4938.
- Singh, B., Macdonald B, L., Kookana B, R., Zwieten C, L., Butler D, G., Joseph E,F, S., WeatherleyG, A., KaudalG B., ReganH, A., CattleI, J., DijkstraA, F., BoersmaJ, M., Kimber C, S., Keith A, A., and Esfandbod, M. (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*, 48, 516–525.
- Singh, B. P., Cowie, A. L., and Smernik, R. J. (2012). Biochar Carbon Stability in a Clayey Soil As a Function of Feedstock and Pyrolysis Temperature. *Environmental Science & Technology*, 46 (21), 11770–11778.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., and Lehmann, J. (2017). *Biochar: A guide to analytical methods*. CRC Press.
- Spokas, K. A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, 1(2), 289–303.
- Standardization Administration of China. (1988). *Petroleum products—Determination of water soluble acids and alkalis (GB/T 259-1988)*. China Standards Press.
- potentialSpokas, K. A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, 1(2), 289–303.
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19, 191–215.

Wakatuntu, J., Olupot, P. W., Jjagwe, J., Menya, E., and Okure, M. (2024). Optimal Bio-Oil Production Using Triplochiton scleroxylon Sawdust Through Microwave-Assisted Pyrolysis. *BioEnergy Research*, 17, 2362–2373.

Williams, P. T. (2013). Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*, 33(8), 1714–1728.

Yuan, J. H., Xu, R. K., and Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102(3), 3488–3497.

Zhou, S., Wang, Z., and Li, Y. (2022). Investigation of the combination of fractional condensation and water extraction for improving the storage stability of pyrolysis bio-oil. *Fuel*, 314, 123019.

Zhang, X., Gao, B., Zheng, Y., Hu, X., Creamer, A. E., Annable, M. D., and Li, Y. (2017). Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms. *Bioresource Technology*, 245, 606–614.

## Effect of Pyrolysis Temperature on the Properties of Biochar and Bio-oil Derived from Conocarpus and Sugarcane Bagasse

### Introduction

Pyrolysis is an effective thermochemical method for converting biomass into value-added products such as biochar and bio-oil. The yield and physicochemical characteristics of these products are strongly influenced by pyrolysis temperature and biomass type. Therefore, understanding the temperature effect is essential for improving product quality and optimizing pyrolysis performance. Despite numerous studies on the pyrolysis of various wastes, most research has focused on common biomass such as wood or certain agricultural wastes. Limited research has simultaneously investigated both biochar and bio-oil obtained from the pyrolysis of Conocarpus and sugarcane bagasse. Furthermore, comprehensive characterization—including ash content, volatile matter, fixed carbon, elemental analysis, electrical conductivity (EC), pH, cation and anion exchange capacity (CEC/AEC), specific surface area (BET), FE-SEM, and FTIR for biochar, as well as viscosity, density, CH/O elemental analysis, pH, and water content for bio-oil at different temperatures—has not yet been adequately reported. Therefore, this study aims to investigate the effect of three temperatures (250, 400, and 550 °C) on the performance and properties of biochar and bio-oil derived from Conocarpus and sugarcane bagasse. This evaluation can help to better understand the thermal behavior of these biomasses and develop their industrial applications.

### Materials and Methods

In this study, two biomass feedstocks—Conocarpus (CW) and sugarcane bagasse (SB)—were pyrolyzed at 250, 400, and 550 °C. The produced biochars were characterized for specific surface area, morphology (FE-SEM), and surface functional groups (FTIR). In addition, biochar yield, ash content, volatile matter, and fixed carbon were measured. Elemental composition, pH, electrical conductivity (EC), and cation and anion exchange capacities (CEC/AEC) were also determined. For bio-oil, yield, water content, viscosity, density, and pH were evaluated. The experiment was conducted as a factorial experiment in a completely randomized design with two factors: 1) biomass type at two levels (CW and SB) and 2) pyrolysis temperature at three levels (250, 400, and 550 °C), with three replications. Treatments were designated as SB250, SB400, SB550, CW250, CW400, and CW550. Data were statistically analyzed using SPSS 26, and means were compared using Duncan's test at a 5% probability level. Graphs were prepared in Excel.

## Results

FTIR results showed a decrease in oxygen-containing functional groups in biochars produced at higher temperatures. FE-SEM observations confirmed clear morphological changes at high temperatures. Increasing pyrolysis temperature significantly reduced volatile matter, biochar yield, and CEC, while fixed carbon, pH, and specific surface area increased significantly. The highest ash percentage was observed in CW550 (Conocarpus biochar at 550 °C), which was three times higher than that of CW250. The highest volatile matter content was found in SB250 and the lowest in SB550, with a 3.54-fold difference. Fixed carbon content in sugarcane bagasse showed a 3.64-fold increase when the temperature increased from 250 to 400 °C. The highest EC value was recorded for CW250 and the lowest for SB550, with the latter being 2.97 times lower, indicating a statistically significant difference between these two biomass types. The highest CEC was observed in CW250, which decreased by a factor of 1.45 compared to the lowest value (CW550), attributed to the removal of reactive oxygen-containing groups at higher temperatures. At 550 °C, Conocarpus biochar exhibited lower CEC than bagasse biochar, which may be related to differences in mineral composition and primary structure. The highest AEC was recorded for SB550, and the lowest for CW250, representing a 3.87-fold difference. The highest specific surface area was observed for SB550, which was 9.8 times higher than that of CW250. This increase at higher pyrolysis temperatures is attributed to the development of a porous structure and the formation of new pores. Elemental analysis confirmed an increase in carbon and oxygen contents and a decrease in hydrogen content and the atomic O/C ratio in both biochar and bio-oil as temperature increased. Bio-oil yield, water content, and viscosity significantly decreased for both feedstocks. Overall, Conocarpus—due to its higher lignin content—showed a greater tendency to form a stable solid phase (biochar), whereas sugarcane bagasse, due to its higher volatile matter content, produced a more dominant bio-oil fraction.

## Conclusion

This study investigated the effect of pyrolysis temperature on the performance and properties of biochar and bio-oil produced from two lignocellulosic biomasses: Conocarpus and sugarcane bagasse. Surface property analysis showed that increasing temperature increased specific surface area and developed a porous structure. BET results and FE-SEM images indicated the formation of more pores and a more regular surface structure at higher temperatures. Changes in pH and EC showed that biochars produced at higher temperatures were more alkaline and exhibited greater potential for environmental applications and soil remediation. CEC/AEC values indicated improved ion exchange capacity under certain temperature conditions, which plays an important role in agricultural applications and pollutant treatment. Regarding bio-oil, the results showed that pyrolysis temperature directly affected its yield, water content, viscosity, density, and elemental composition. Bio-oils produced at higher temperatures exhibited distinct changes in viscosity, density, and C, H, and O contents, which can influence fuel quality and upgrading potential. The low pH values of bio-oils indicate their acidic nature, necessitating upgrading for fuel applications. Overall, both Conocarpus and sugarcane bagasse demonstrated good potential for biochar and bio-oil production via pyrolysis; however, biomass type and process temperature play decisive roles in final product quality. The appropriate temperature can be optimized according to the target application (biochar vs. bio-oil). The findings indicate that both pyrolysis temperature and biomass type are key factors determining biochar quality and bio-oil physicochemical properties. Higher temperatures improved biochar stability and surface characteristics while reducing bio-oil yield and related properties. Therefore, selecting an appropriate pyrolysis temperature should be based on the intended product and the characteristics of the biomass feedstock.