

مواد کربنی تجدید پذیر مشتق از زیست توده با نقش اسلحه سبز برای کاربردهای شیمیایی و توسعه محیط زیست

عنوان کوتاه: کاربردهای شیمیایی زیست توده در توسعه محیط زیست

فیروزه علویان^{۱*}

^{۱*} دانشیار، فیزیولوژی پزشکی، گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده

بیوسفر ما شامل پلیمرهای زیستی فراوانی مانند سلولز، کیتین، کیتوزان و ... است که دارای ویژگی های بسیار مطلوب تجزیه زیستی و تجدیدپذیری هستند. حضور گروه های آمینو در کیتین/کیتوزان به این پلی ساکاریدهای اساسی مزایای متعددی برای کمک به تولید ترکیبات شیمیایی با خواص عملکردی منحصر به فرد، می دهد. مواد شیمیایی سنتی مشتق شده از زیست توده به عنوان منابع بالقوه مواد اولیه تجدید پذیر از این مواد مبتنی بر کربن معرفی می شوند که گزینه های متعددی را برای تولید محصولات پایدار ارائه می کنند و بنابراین استفاده سنتی از مواد شیمیایی مشتق شده از سوخت فسیلی را دور می زنند. مقاله پیش رو، از نوع مروری است و بر اساس اطلاعات مقالات وبسایت های پاب مد، گوگل اسکولار و ساینس دایرکت؛ در محدوده زمانی ۲۰۰۷ تا ۲۰۲۲ و با استفاده از کلمات کلیدی مواد کربنی، سلولز، کیتین، کیتوزان و بیوچار انجام شد. تحقیق حاضر بر برخی از چشم اندازهای جذاب انواعی از بیوپلیمرها؛ از کاتالیز سنتی تا محصولات با ارزش در حال ظهور و پیشرفت تأکید می کند و چند مثال برای دگرگونی های شیمیایی پایدار و اصلاح محیطی با بهره برداری از زیست توده (بیومس)، بقایای کشاورزی و ضایعات غذاهای دریایی ارائه می کند.

کلمات کلیدی: مواد کربنی، سلولز، کیتین، کیتوزان، بیوچار

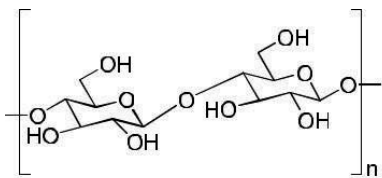
مقدمه

مختلف شرح داده می‌شود. درواقع، مواد مبتنی بر کربن چشم‌اندازهای زیادی را به‌عنوان مواد اولیه تجدیدپذیر برای تولید محصولات پایدار ارائه می‌کنند که در اینجا به برخی از آن‌ها پرداخته می‌شود.

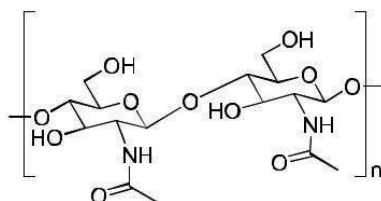
سلولز و نانوسلولز

سلولز، فراوان‌ترین پلیمر زیستی روی زمین؛ شامل مونومرهای β -D-anhydroglucopyranose تکراری است که از طریق پیوندهای ۱ و ۴- β -گلیکوزیدی به هم متصل می‌شوند (شکل ۱) تا زنجیره‌های سلولزی میکروفیبریل‌ها را تشکیل دهند که به‌نوبه خود به‌صورت الیاف سلولزی دسته‌بندی می‌شوند. تحقیقات متعدد گذشته ثابت کرده است که زیست‌کامپوزیت‌ها را می‌توان از طریق ذوب ماتریس‌های پلیمری ترکیبات طبیعی زیست‌توده و ضایعات کشاورزی شبیه‌سازی کرد. هیدرولیز سلولز با اسیدهای قوی، زنجیره‌های گلیکوزیدی که به‌راحتی در دسترس هستند را می‌شکافد و مواد کریستالی نانو ساینز تولید می‌کند که به آن‌ها

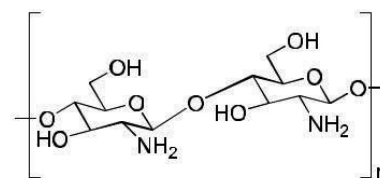
پلیمرهای زیستی فراوانی در بیوسفر ما وجود دارد. مثلاً سلولز از گیاهان چوبی و علف‌ها؛ و کیتین عمدتاً توسط مجموعه‌ای از موجودات زنده مانند بندپایان و قارچ‌ها بیوسنتز می‌شوند [۱]. اکثر این پلی‌ساکاریدها مولکول‌هایی طبیعی هستند و می‌توانند کاربردهای صنعتی متعددی داشته باشند. کیتوزان، کیتین دی‌اسیله^۱ است که پوشش پشتیبان بسیاری از جانوران را تشکیل می‌دهند و از نظر زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن، زیست‌تخریب‌پذیری و مهم‌تر از همه، ماهیت تجدیدپذیری دارای خواص جذابی شبیه سلولز (شکل ۱) و نشاسته است. این ترکیبات در ساخت مواد آرایشی و بهداشتی به کار می‌روند و کاربردهای زیست‌پزشکی و تصفیه آب را نیز دارند. کیتوزان برخلاف سلولز یک گروه آمینو دارد که آن را به پلی‌ساکارید پایه تبدیل می‌کند تا مواد شیمیایی مفید تولید کند [۲، ۳]. مقاله حاضر چشم‌انداز برخی از امکانات فریبنده‌ای را که این بیوپلیمرهای زیستی با توجه به پیشرفت‌های اخیر در حوزه نانو تکنولوژی ارائه می‌دهند را برجسته می‌کند و دگرگونی‌های شیمیایی و اصلاح



سلولز



کیتین



کیتوزان

نانوسلولز می‌گویند. ازجمله نانوسلولزها می‌توان به سلولز نانوکریستال (NCC^۳)، نانوالیاف سلولزی^۴ (CNF)، نانوبلور (CNC^۵)، نانووویل (CNW^۶) و نانوسلولز باکتریایی (BNC^۷) اشاره کرد. ویژگی‌های برجسته نانوسلولزها شامل سطح بالا، طبیعت کریستالی و استحکام مکانیکی عالی، همراه با ویژگی‌های پایدار؛ یعنی قابلیت تجدید، زیست‌تخریب‌پذیری بالا و دسترسی در مقیاس وسیع است [۴]. مور و همکارانش

زیست‌محیطی این ترکیبات که اغلب در زیست‌توده، بقایای کشاورزی و ضایعات غذاهای دریایی وجود دارند را به‌عنوان راه‌حل‌های پایداری برای پیش‌تصفیه و پردازش سبتر مواد معرفی می‌کند. درنهایت، مزایای چندگانه بیوچار^۲ (زغال تهیه‌شده از زیست‌توده‌ها، ضایعات کشاورزی و ضایعات دریایی که به‌عنوان کود استفاده می‌شود. این ماده به شکل جامد سرشار از کربن است که می‌تواند هزاران سال باقی بماند)

⁵ Nanocrystals

⁶ Nanowhiskers

⁷ Bacterial nanocellulose

¹ Deacylated

² Biochar

³ Nanocrystalline cellulose

⁴ Cellulose nanofibers

می‌بخشد، همان‌طور که دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2^{10}) پوشش داده‌شده بر روی CNF های باکتریایی برای تخریب رنگ متیل اورنج مؤثر است [۸].

تثبیت آنزیم روی نانوسلولز: کاربردهای کاتالیزوری مواد سلولزی عامل‌دار (به‌عنوان حسگر زیستی)؛ به‌ویژه با توجه به سمیت کم، زیست‌سازگاری و پایداری بالا، موقعیتی ایدئال برای تثبیت آنزیم‌ها و سایر مواد بر روی سطوح CNC هستند. در تحقیقات قبلی، انواع پروتئین‌های هم (پراکسیداز ترب کوهی، میوگلوبین و هموگلوبین) روی CNF های باکتریایی تزئین شده با طلا (Au) تثبیت‌شده‌اند. چنین حسگرهای زیستی به H_2O_2 با محدودیت‌های تشخیص نزدیک به ۱ میلی‌مولار بسیار حساس هستند و می‌توانند در تحقیقات موردتوجه خاص قرار گیرند [۹].

اخیراً، از رویکرد سبتری برای مونتاژ مواد مبتنی بر سلولز از طریق تیمار با اسیدسیتریک و سیستئین استفاده شده است. این اصلاح شیمیایی با خیساندن سلولز در محلول‌های غلیظ اسیدسیتریک و سیستئین و سپس خشک کردن در دمای بالای ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. فلوروفورهای بعدی، ظرفیت جذب قابل توجه اشعه ماوراءبنفش و فلورسانس عالی با کاربردهای بالقوه محافظت در برابر اشعه UV رادارند. فلوروفور اصلی، تیاژولو پیریدین کربوکسیلیک اسید^{۱۱} است که در توالی پیچیده‌ای از واکنش‌های آبدی تشکیل می‌شود. ویژگی‌های برجسته این استراتژی استفاده از آب به‌عنوان تنها حلال در طول واکنش و پردازش و اصلاح سلولز است. بنابراین مسیری ارزان‌قیمت و بدون آلودگی فراهم می‌شود که از استفاده از حلال‌های فرار آلی جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، کاغذ ضد آب چندمنظوره، بادوام و فوق‌آبگریز از بلوک‌های نانوالیاف سلولز فلئوئوردار موجود در آب تهیه شده است؛ پروتکل از استفاده از حلال‌های آلی اجتناب می‌کند و از CNF های کاربردی فلوروآلکیل برای عملکردهای شیمیایی که در برابر حملات مکانیکی-شیمیایی مقاومت می‌کنند، استفاده می‌کند. ممکن است طیف گسترده‌ای از فناوری‌های مبتنی

کاربردهای مواد نانوسلولزی را به‌عنوان پشتیبان برای نانوذرات در ارتباط با کاربرد کاتالیزوری آن‌ها در قالب ترکیب‌های فلز-نانوذره- نانوسلولز مطرح کرده‌اند. نانوذرات پشتیبانی شده روی نانوسلولز در کاتالیز و محیط نانوبلورهای سلولزی ($CNCs^8$)، مجموعه‌ای از کاربردها را به‌عنوان ابرخازن، لخته‌ساز، کاغذ، پلیمر و هیدروژل؛ به‌ویژه به‌عنوان مواد کایرال (زمانی که در مولکولی ۴ گروه متفاوت به یک اتم کربن وصل شوند، به آن کربن، کایرال می‌گویند. همچنین، ترکیبی که دارای تصویر آینه‌ای غیرقابل انطباق باشد، ماده کایرال است) نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال، CNC ها به‌عنوان القاء کننده کایرال دوبعدی استفاده می‌شوند و با پالادیم رسوب تشکیل می‌دهند ($PdPs@CNCs$). $PdPs@CNC$ ها می‌توانند تا سه مرتبه از طریق جداسازی فاز، بازیافت شوند و بدون از دست دادن ظاهر، مورد استفاده مجدد قرار گیرند [۵]. CNC ها نه تنها سطح بالایی را پشتیبانی می‌کنند، بلکه به‌عنوان احیاکننده سیم‌های نقره‌ای برای ایجاد نانوذرات نقره روی بیوپلیمری که در هیدروژنه کردن ۴-نیتروفنول‌ها، آلکن‌ها، آلکین‌ها و آلدئیدها فعال است، عمل می‌کنند. همچنین، از وجود گروه‌های هیدروکسیل متعدد در سطح آن‌ها برای احیاء نمک‌های فلزی استفاده می‌شود. این یک رویکرد سبز در مونتاژ نانوذرات فلزی (NPs^9)، بدون استفاده از عوامل افزودنی خطرناک است [۶]. توسعه تکنیک‌های شناسایی پیشرفته نانوسلولزها و هیبریدهای اصلاح‌شده آن‌ها، کاربردهای کاتالیزوری بیشتری نسبت به خود نانوسلولزها و کامپوزیت‌های آن‌ها دارند. سوسپانسیون‌های نانوسلولزی دوفازی در آب، نه تنها سیستم مایع یونی برای نمک‌های فلزی و نانوذرات آن‌ها ارائه می‌دهند، بلکه واکنش‌های تبادل لیگاند ناشی از پیش‌سازهای آلی فلزی را در سوسپانسیون‌های آبی CNC تسهیل می‌کنند [۷]. علاوه بر استفاده از نانوکامپوزیت‌های فلزی نانوسلولزی در الکتروکاتالیز، آن‌ها کاربردهایی در فوتوکاتالیز نیز دارند که تجزیه مؤثر رنگ‌ها در سیستم‌های آبی را ممکن می‌سازند. تغلیظ این کاتالیزورها با نیتروژن، فعالیت فوتوکاتالیستی در تصفیه محیطی را بهبود

¹⁰ Titanium dioxide

¹¹ Thiazolo pyridine carboxylic acid

⁸ Cellulose nanocrystals

⁹ Metal nanoparticles

پلیمر زیستی طبیعی را می‌توان به‌طور مستقیم به‌عنوان نوعی کاتالیزور ناهمگن و بدون هیچ‌گونه تغییری مورد استفاده قرار داد. همچنین، کیتین می‌تواند نقش مهمی را به‌عنوان یک پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و طبیعی در وسایل مختلف ایفا کند. کیتین و کیتوزان علاوه بر ویژگی‌های جذاب دیگرشان مانند آب‌دوستی، زیست‌سازگاری، اتصال به سیستم‌های سلولی و سرعت بخشیدن به بهبود زخم‌ها، خواص قابل جذب زیستی برجسته‌ای دارند. جای تعجب نیست که این امر استفاده از آن‌ها را در کاربردهای مختلفی مانند لوازم‌آرایی، تصفیه آب، غشاهای زیستی، هیدروژل‌ها، نرم‌کننده‌های سطحی، چسب-ها، داروها، تولیدات زیست پزشکی و غیره توجیه می‌کند [۱۲].

ظرفیت تولید نانوالیاف از کیتوزان ضایعات غذاهای دریایی دور ریخته شده، ممکن است وسیله‌ای برای رشد اسکلت‌های زیست‌سازگار برای بازیابی بافت‌های شکسته یا ناکارآمد باشد. پیشرفت در این تکنیک‌ها، مسیرهای ایده‌آلی برای تولید نانوالیاف پلیمری با دو ویژگی ضروری و مطلوب، یعنی نسبت سطح به حجم زیاد و تخلخل بالا با اندازه منافذ فوق‌العاده کوچک، فراهم کرده است [۱۳].

کیتوزان به‌عنوان کاتالیزوری زیست‌تخریب‌پذیر کارآمد: کاربردهای کاتالیزوری متعددی برای کیتوزان ثبت شده است. استفاده از کیتوزان تجاری در اسید استیک آبی ۲٪ در دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. مواد اولیه شامل آریالدهیدها، دی‌کربونیل‌ها و ۲-آمینو بنزوتیازول/۳-آمینو-۴،۲،۱-تریازول اوره/تیوره است. ویژگی‌های قابل توجه اساسی این روش‌ها استفاده از کاتالیزور بی-خطر، سهولت عملیات و قابلیت بازیافت و فرآیندهایی است که اغلب فاقد حلال‌های آلی هستند. یک روش دوستدار محیط‌زیست مشابه برای سنتز کارآمد نیتریل‌های آلفا آمینه و ایمین‌ها^{۱۴} نیز گزارش شده است که از بیوپلیمر ناهمگن کیتوزان، بدون هیچ‌گونه تغییری استفاده می‌کند. بارگذاری کم کاتالیزور، قابلیت بازیافت کاتالیزور و سهولت عملیات مجدد، برخی از ویژگی‌های برجسته این روش هستند [۱۴].

بر کاغذ از این پیشرفت که در آن بهبود یکپارچگی بین الیاف با عامل‌دار کردن شیمیایی ساده CNF آب‌دوست در یک محیط آبی که در توالی پیچیده‌ای از واکنش‌های دهیدراسیون حاوی اسیدسیتریک و سیستئین به دست می‌آید، بهره ببرند [۱۰].

عملکرد سطحی نانوبلورهای (CNC) که فاقد فلز هستند در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. سیستم‌های ناهمگن این نانوبلورها، که در آن تبادل آنیونی به‌آسانی امکان‌پذیر است، می‌توانند سیستم‌های کاتالیزوری و تبادل یونی جذابی را ایجاد کنند. همچنین، گروه‌های هیدروکسیل فراوان روی سطوح نانوالیاف سلولزی (CNFs) تیمار شده با اسیدکلریدریک برای هیدرولیز آمیدها، استرها و مونوفسفات-ها استفاده شده است. قدرت هیدرولیتیک چنین سیستم‌هایی تحت تأثیر منبع و اندازه سلولز است. از کاربردهای بالقوه این سیستم‌ها به‌عنوان آنزیم‌های مصنوعی، که سلولزیم^{۱۲} نامیده می‌شوند، می‌توان به تجزیه پروتئین‌های پوششی بدن اشاره کرد [۱۱].

کیتین و کیتوزان، هدیه دریاها و برخی جانوران

کیتین، دومین بیوپلیمر طبیعی فراوان پس از سلولز؛ با ساختاری پلی‌ساکاریدی است (شکل ۱)، این ترکیب در اسکلت بیرونی بندپایانی همچون سخت‌پوستان (به‌عنوان مثال، میگو و خرچنگ) و حشرات یافت می‌شود. کیتین شباهت زیادی به سلولز دارد. این ترکیب، کوپلیمری با زنجیره گسترده از واحدهای ۱ و ۴-β متصل به ۲-استامیدو-۲-دئوکسی-β-D-گلوکز^{۱۳} است. هنگامی که درجه استیلاسیون کیتین به زیر ۵۰٪ می‌رسد، به آن کیتوزان (شکل ۱) می‌گویند. این مشتق دی‌اسیله شده کیتین، یک هتروپلیمر است که هم واحدهای گلوکز آمین و هم واحدهای استیل گلوکز آمین دارد. کیتین، پیکربندی میکروفیبریلار را در ماتریکس پروتئینی سیستم‌های زنده تشکیل می‌دهد که اندازه آن‌ها به ریشه‌های بیولوژیکی آن‌ها بستگی دارد. این

¹⁴ Imines

¹² Cellzyme

¹³ β-(1→4)-linked 2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucose

و سلولز، هیدروژل‌های ساخته‌شده از این بیوپلیمرهای طبیعی توجه زیادی را در زمینه صنعتی به خود جلب می‌کنند و کاربردهای متعددی از تصفیه آب گرفته تا استفاده‌های پزشکی و دارویی و تا حدی کمتر در مورد کاربرد آن‌ها در زمینه‌های الکترونیکی و نوری پیش‌بینی شده است. از هیدروژل تزریقی به داخل بدن برای جراحی غیرتهاجمی با هدف مهندسی بافت یا تحویل کنترل‌شده و ... استفاده می‌شود [۱۷، ۱۸].

باقیمانده‌های لیگنوسلولزی به‌عنوان منبعی ارزشمند و تجدیدپذیر

افزایش مداوم نیاز به نفت به دلیل جمعیت رو به رشد جهانی و کاهش سریع ذخایر، تمایل به جستجوی جایگزین‌های تجدیدپذیر از جمله مواد زیستی، سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی را برانگیخته است. زیست‌توده لیگنوسلولزی، در این زمینه، به‌عنوان یک ماده اولیه تجدیدپذیر، با ارزش بالا برای تولید مواد شیمیایی شناخته شده است. به‌طور مشابه، ارزش-گذاری، اصلاح شیمیایی و تبدیل لیگنین، برای مدتی طولانی با هدف تولید ترکیبات و سوخت‌های ارزشمند دنبال شده است، اما موفقیت برای کاربردهای عملی هنوز حاصل نشده است. تلاش‌های کلی در این زمینه که از فرآیندهای پیش‌تصفیه تا تبدیل بیوکاتالیستی و شیمیایی لیگنین و قندها به مواد شیمیایی شروع می‌شود، به‌طور گسترده موردبررسی قرار گرفته است، اما مقرون به صرفه بودن آن‌ها تاکنون محقق نشده است و این امر مستلزم آن است که هر ذره از اجزای لیگنوسلولزی موردبررسی قرار گیرد و به‌طور مؤثر ارزش گذاری شود؛ از جمله این اجزا می‌توان به **بیوچار**^{۱۷} اشاره کرد [۱۹-۲۱].

پیرولیز^{۱۸} زیست‌توده: ترسیب کربن^{۱۹} و تشکیل بیوچار

تولید میکروبیید^{۱۵} و هیدروژل از کیتین

میکروبیدها ذرات کروی شکلی هستند (با اندازه معمولی ۵ میکرومتر تا ۱ میلی‌متر) که کاربردهای گسترده‌ای در علوم غذایی و تشخیص‌های زیست پزشکی دارند. آن‌ها به‌عنوان ابزاری محبوب برای تقویت فرآیندهای لایه‌برداری در محصولات آرایشی و بهداشتی شناخته‌شده‌اند. ریزدانه‌های مربوط به پلیمرهای مصنوعی مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌متیل متاکریلات و غیره با ورود به زنجیره‌های غذایی دریایی، بدنه‌های آبی اکوسیستم‌ها را آلوده می‌کنند که این موضوع منعکس‌کننده اثرات نامطلوب زیست‌محیطی آن‌ها است [۱۵]. جایگزین پایدار میکروپلاستیک‌ها (پلیمرهای مصنوعی) توسط برخی محققان پیشنهاد شده است که در آن ریزدانه‌های کیتین را با استفاده از مایعی یونی به نام ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات ([OAc]-[C2mim]) تهیه کرده‌اند، که نه تنها کیتین را از پوسته‌های ضایعات میگو استخراج می‌کند، همچنین با فرآیند انعقاد و با استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول دوستدار محیط‌زیست، ریزدانه‌های متخلخل تولید می‌کند. جالب توجه است که در این فرآیند ریزدانه‌هایی با اندازه و شکل باریک همگن تولید می‌شود که از کیتین تجاری قابل‌دستیابی نیست [۱۶].

هیدروژل‌ها شبکه‌های آب‌دوست پلیمری سه‌بعدی متقاطع هستند که می‌توانند از طریق جذب مقادیر زیادی از مایعات بیولوژیکی یا آبی متورم شوند. آن‌ها شامل دانه‌ها، ریزکره‌ها، نانوژل‌ها و غیره هستند که از پلیمرها منشأ می‌گیرند و به اشکال مختلف فیزیکی از جمله غشاها وجود دارند. اصطلاح هیدروژل بسته به حالت خشک کردن که از طریق فرآیند فوق بحرانی یا خشک کردن انجمادی دنبال می‌شود، به ترتیب با آئروژل یا کرایوژن^{۱۶} برچسب‌گذاری می‌شود. با توجه به زیست‌سازگاری، تجدیدپذیری، پردازش‌پذیری و زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرهای زیستی مانند کیتین، کیتوزان

¹⁸ Pyrolysis

¹⁹ Carbon Sequestration

¹⁵ Microbeads

¹⁶ Cryogen

¹⁷ Biochar



شکل ۲. برخی استفاده‌های بیوچار. اعتبار کربن (Carbon credit): مجوز خروج یک تن CO2 یا هر نوع گاز گلخانه‌ای دیگر با حجمی معادل یک تن CO2. فتوولتائیک (Photovoltaics): فناوری تبدیل انرژی نورانی به الکتریسیته.

بیشتر و بهره‌برداری کامل از بیومس)، استفاده می‌شود. در- واقع، میزان گرمایش و دمای تجزیه، مسائل محدودکننده‌ای هستند که بر روی بیوچار اثر می‌گذارند. خواصی مانند مواد فرار، تخلخل، سطح تماس، توزیع و اندازه منافذ، منشأ و وضعیت زیست‌توده، خشک یا مرطوب بودن نیز بر روی ارزیابی بیوچار مؤثر هستند [۲۳، ۲۴].

اساساً، دماهای پایین‌تر پیرولیز (تقریباً ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) با سرعت گرمایش آهسته‌تر، منجر به تولید بیوچار فراوانی می‌شود. از سوی دیگر، دماهای بالاتر (بیش از ۵۵۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) از طریق تجزیه در یک مقطع حرارتی سریع، بیوچار را در مقادیر کمتر؛ اما غنی از کربن آروماتیک، سطح ریز متخلخل و حالت قلیایی بالا تولید می‌کند [۲۵].

کربنیزاسیون هیدروترمال و تولید هیدروچار:
کربونیزاسیون هیدروترمال (HTC^{۲۰}), نوعی فرآیند

پیرولیز (تفکافت یا آذرکافت)، نوعی واکنش تجزیه ترموشیمیایی برگشت‌ناپذیر است که باعث می‌شود مواد آلی در نتیجه گرما تجزیه شوند. ترسیب کربن نیز به ذخیره کربن هوا، خاک یا گیاهان، به‌منظور کاهش میزان گاز گلخانه‌ای CO2 و بهبود کیفیت هوا گفته می‌شود [۲۲]. پیرولیز زیست‌توده و ضایعات کشاورزی و غذاهای دریایی در اثر حرارت می‌تواند بیوچار باارزشی را ایجاد کند که ماده کربنی مقاوم با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی جالب است. این ماده به‌طور گسترده برای کاربردهای متعدد تولید انرژی، اصلاح خاک، کاتالیز، ترسیب کربن، تولید کربن فعال و مواد مرتبط و ... استفاده شده است [۲۳] (شکل ۲).

تبدیل زیست‌توده به بیوچار را می‌توان با روش‌های مختلفی از جمله فرآیندهای شیمیایی، بیولوژیکی و ترموشیمیایی انجام داد. در میان این گزینه‌ها، اغلب از روش ترموشیمیایی؛ با توجه به کارایی انرژی بهتر (مدت‌زمان پردازش کوتاه‌تر، بازده

²⁰ Hydrothermal Carbonization

مدت‌زمان طولانی و مستقل از کانی‌سازی و نوسانات دما به‌طور پایدار در خاک باقی‌ماند. رشد گیاهان به‌وسیله بیوجار در نتیجه افزایش فراهمی زیستی مواد مغذی و تأمین آب موردنیاز گیاهان افزایش می‌یابد. بیوجار، ریزمحیط‌هایی برای رشد میکروارگانیسم‌های ضروری خاک ایجاد می‌کند. با جداسازی فلزات سنگین خطرناک؛ PH خاک را بهینه می‌کند، فسفر و نیتروژن کلی خاک را افزایش می‌دهد، رشد ریشه گیاه را تحریک می‌کند و شرایط مناسب زندگی برای باکتری‌های مفید و قارچ‌های خاک را فراهم می‌کند [۳۱].

هیدروچارها و تولید نانوالیاف کربنی: کاتالیزورهای ناهمگن نقش مهمی در سنتز و دگرگونی‌های شیمیایی ایفا می‌کنند، به‌ویژه زمانی که مواد پشتیبان دارای تخلخل مطلوب و سطح بالایی برای تسریع واکنش‌ها باشند. اگرچه زغال چوب از زمان‌های قدیم به‌عنوان پشتیبان فلزات استفاده می‌شده است، هیدروچارها می‌توانند به شکل نانوالیاف کربنی مورد بهره‌برداری قرار گیرند. از آنجایی که استفاده مجدد و بازیابی نانوکاتالیست‌های گران‌بها به دلایل اکولوژیکی و آگاهی‌های محیطی ضروری است، تلاش‌های عظیمی انجام شده است که با دادن ویژگی مغناطیسی به چنین پشتیبان‌هایی، بیشتر اهداف موردنظر، محقق می‌شود. قسمت فعال کاتالیزور در موقعیت روی تکیه‌گاه‌های متخلخل قرار دارد. علاوه بر این، فعالیت‌های دست‌وپا گیر مرتبط با سانتریفیوژ و فیلتراسیون خسته‌کننده، از طریق یک کاتالیزور مغناطیسی پالادیم (Pd^{23}) با پشتیبانی کربن قابل‌جایگزینی است [۳۲]. کاتالیزور مغناطیسی Pd پوشش داده‌شده با کربن که توسط تولید درجای نانوفریت‌ها و ادغام کربن سلولزی تجدید پذیر ایجاد شده است، می‌تواند برای واکنش‌های آمیناسیون،

ترموشیمیایی فریبنده است که در آن تبدیل زیست‌توده مخلوط شده با آب با ایجاد مواد کربنی، که اغلب به آن‌ها **هیدروچار**^{۲۱} می‌گویند، در شرایط ملایم حرارتی ۱۰۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. مواد کربنی حاصل، کاربردهای متعددی از جداسازی CO₂ و اصلاحات خاک تا تولید محصولات الکتروشیمیایی مانند باتری و خازن را دارند. مزایای برجسته این استراتژی این است که زیست‌توده مرطوب؛ از جمله زباله‌های شهری را می‌توان به‌طور مستقیم پردازش کرد و در نتیجه در مصرف انرژی صرفه‌جویی کرد. علاوه بر این، استفاده از آب به جداسازی برخی از گازهای حاصل از آن کمک می‌کند و در نتیجه تأثیر آلودگی محیطی را نیز کاهش می‌دهد [۲۶، ۲۷].

کاربردهای کربن‌های بیوجار: الکتروشیمیایی، کاتالیز، پاک‌سازی محیطی، ترسیب کربن، ذخیره انرژی، تصفیه گاز و تصفیه آب از جمله عملکردهای بیوجار هستند. علاوه بر این، بیوجار به‌عنوان منبعی عملی برای تولید مواد ویژه نوآرانه متعدد مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن^{۲۲}، ابرخازن‌ها، رنگ‌آمیزی، افزودنی‌های پلیمری در صنعت کامپوزیت کربنی ایجاد شده در دماهای بالا (بیش از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) و کاربردهای کاتالیزوری پیل سوختی ظاهر شده است [۲۸، ۲۹].

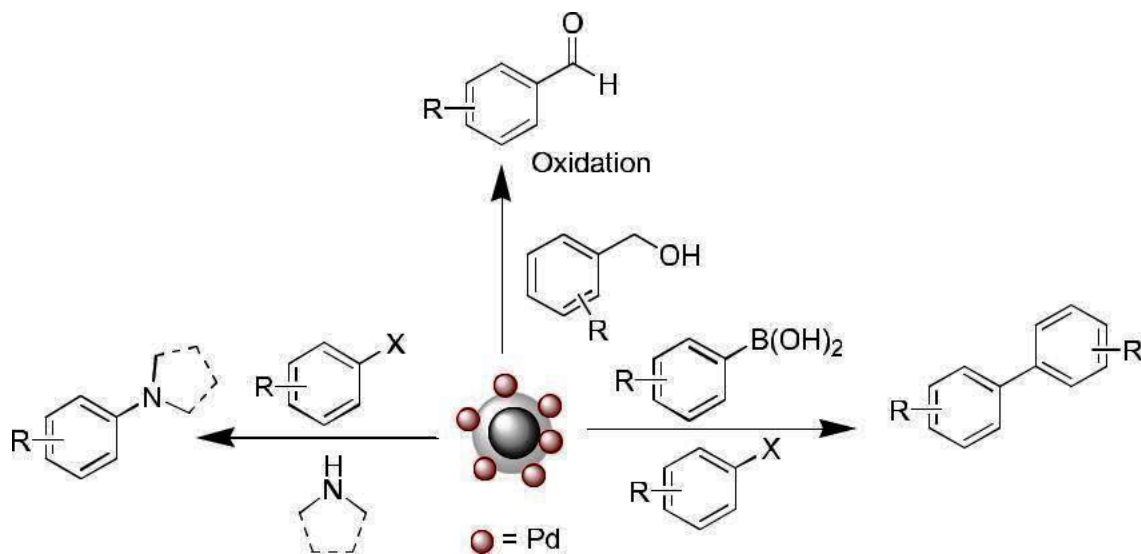
پتانسیل بیوجار برای جایگزینی زغال‌سنگ: گازی شدن بیوجار به دلیل ترکیبات فرار خارج‌شده از آن، کندتر از زیست‌توده است. همچنین، برخی از کاتالیزورهای فلزی، جایگاه‌های فعال روی سطح بیوجار را از طریق جذب ذراتی که تبدیل به گاز می‌شوند، افزایش می‌دهند. بنابراین، پتانسیل بیوجار برای جایگزینی زغال‌سنگ در ایستگاه‌های تولید برق، افزایش می‌یابد [۳۰].

اثرات بیوجارها در حاصلخیزی خاک و رشد گیاهان: از آنجایی که بیوجار دارای مقادیر قابل‌توجهی کربن پایدار نسبت به سایر مواد آلی است، به‌عنوان یک وسیله ترسیب کربن امیدوارکننده عمل می‌کند. بیوجار می‌تواند برای

²³ Palladium

²¹ Hydro-char

²² Graphene



شکل ۳. جفت شدن و واکنش‌های اکسیداتیو با استفاده از کاتالیزهای مغناطیسی Pd با پوشش کربن

زمین، یعنی بیوچار و پیش‌ساز آن، زیست‌توده، در حال افزایش است. ویژگی‌های اصلی و مهم کربن فعال تولیدشده از بیوچار، تخلخل و سطح وسیع آن است. تصفیه آب آشامیدنی و فاضلاب مشکلاتی حیاتی در سراسر جهان هستند، زیرا ترکیبات آلی متعددی مانند رنگ و مواد دارویی یا متابولیت‌های آن‌ها باید حذف شوند. ترجیحاً از هوا یا اکسیژن برای اکسید کردن آلاینده‌ها استفاده می‌شود. کربن فعال متخلخل، به تبدیل اکسیداتیو آلاینده‌های آلی کمک می‌کند. کاتالیزور مس ناهمگن پوشش داده‌شده بر روی کربن فعال بسیار متخلخل نیز به‌عنوان کاتالیزوری کارآمد برای تصفیه پساب چاپ و رنگرزی صنایع نساجی عمل می‌کند، درحالی‌که با پشتیبانی از آهن روی کربن‌های فعال، می‌توان فنل‌ها را با استفاده از H₂O₂ به‌آسانی اکسید کرد [۳۰].

بیوچار به‌دست‌آمده از منابع ضایعاتی که برای انسان یا حیوانات ارزشی ندارند، برای استفاده‌های زیست‌محیطی و حذف برخی آلاینده‌ها ایدئال هستند و باید ترجیح داده شوند. به‌عنوان مثال، حذف یون سرب (Pb²⁺) توسط هیدروچار فعال شده با H₂O₂ به‌دست‌آمده از لیگنین پوست بادام‌زمینی انجام شده است. این موضوع چشم‌انداز امیدوارکننده و بیانگر پتانسیل قوی مواد کربنی تجدید پذیر در ایجاد محیط‌زیست پایدار است.

آریلاسیون‌ها در واکنش‌های جفت متقابل و برای اکسیداسیون الکل‌ها به کار رود [۳۳] (شکل ۳).

هیدروچار به‌عنوان عامل جاذب CO₂: افزایش CO₂
 اتمسفر، به دلیل تأثیر تأیید شده آن بر تغییرات آب‌وهوا از طریق اثر گلخانه‌ای، باید کاهش یابد. در میان استراتژی‌های متنوعی که این روزها مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در دسترس بودن هیدروچار آماده به‌عنوان عامل جاذب CO₂؛ با توجه به تخلخل قابل کنترل و سطح وسیع که در یک فرآیند مصنوعی تک‌مرحله‌ای برای تولید کربن‌های ریز متخلخل با پردازش زیست‌توده تهیه شده است، شایستگی نشان داده است و مطلوب است [۳۴].

کربن فعال متخلخل، محصولی که از فعال‌سازی بیوچار به دست می‌آید: کربن فعال ماده‌ای قدیمی است. این ماده از زیست‌توده لیگنوسلولوزی مانند دانه‌ها، پوسته‌ها، چوب، کاه و پسماندهای کشاورزی و بیوچار متعاقب آن‌ها به دست می‌آید. کاربردهای متعدد کربن فعال از عصر کیمیاگری شروع شده است. از جمله کاربردهای برجسته آن می‌توان به الکترولیت برای باتری‌ها، خازن‌ها، تصفیه آب، تصفیه فاضلاب و البته پشتیبانی کاتالیزوری برای فلزات و کاربردهای خاص زیست پزشکی اشاره کرد. کاربردها و پیشرفت‌های جدیدتر برای کربن فعال با توجه به منابع ارزان‌تر و قابل تجدید فراوان

بحث و نتیجه‌گیری

و تجدیدپذیر برنامه‌ریزی می‌کند. طعنه‌آمیز است که ما بر روی مواد کربن دار غنی‌شده با نیتروژن مانند ترکیب گرافن با نیتروژن سرمایه‌گذاری می‌کنیم (گرافن ساختاری کربن دار بلوری لانه‌زنبوری دوبعدی مصنوعی است که در طبیعت موجود نیست) و درعین‌حال منابع غنی از نیتروژن طبیعی فراوان مانند کیتین و کیتوزان را نادیده می‌گیریم [۳۸].

درنهایت، توانایی اثبات‌شده بیوچار برای افزایش رشد گیاه و حاصلخیزی خاک از طریق میکروارگانیسم‌های مفید خاک واضح است، اما تعاملات اکولوژیکی آن با میکروارگانیسم‌ها و ریشه‌های گیاه هنوز به‌طور دقیق ثابت نشده است [۳۹, ۳۱]. ارزیابی چرخه حیات ممکن است در این زمینه به بررسی مزایای چندگانه بیوچار در برابر هرگونه اشکال پیش‌بینی‌نشده، علاوه بر ترسیم کارایی طولانی‌مدت کربن با منشأ بیوچار، در تثبیت آلاینده‌های معدنی و آلی و گذر به سمت جامعه پایدار کمک کند.

منابع

- [1] Binod, P., S. Raveendran, and A. Pandey, *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biodegradable Polymers and Composites-Process Engineering to Commercialization*. 2021: Elsevier.
- [۲] Zeng, J.-B., et al., *Chitin whiskers: An overview*. *Biomacromolecules*, 2012. **13** (۱): p. 1-11.
- [۳] Morin-Crini, N., et al., *Fundamentals and applications of chitosan*, in *Sustainable Agriculture Reviews 35*. 2019, Springer. p. 49-123.
- [۴] Visakh, P.M. and S. Thomas, *Preparation of bionanomaterials and their polymer nanocomposites from waste and biomass*. *Waste and Biomass Valorization*, 2010. **1**(1): p. 121-134.
- [۵] Den, W., et al., *Lignocellulosic biomass transformations via greener oxidative pretreatment processes:*

علاوه بر در دسترس بودن، ارزیابی پایداری مواد شیمیایی تولیدشده از زیست‌توده و منابع کشاورزی و جانوری؛ با قابلیت تخلخل بالا و سطح وسیع از اهمیت بالایی برخوردار است. اگرچه در حال حاضر این منابع به‌عنوان مواد اولیه ضروری برای انسان‌ها و زنجیره‌های غذایی غیرانسانی به کار گرفته شوند، اما مواد خام مورد کاوش برای فرآوری شیمیایی قابل‌دوام نیستند [۳۵]. کاه گندم از جمله مواردی است که علوفه‌ای رایج برای پرورش حیوانات است و به دلیل افزایش مصرف گوشت در کشورهای در حال توسعه و پرجمعیت آسیا با کمبود مواجه است [۳۶]. بنابراین، ضروری است که تمام اجزای زیست‌توده به‌طور کامل و برای مقاصد بارزش بالا، با بالاترین تبدیل و انتخاب‌پذیری مورد بهره‌برداری مجدد قرار گیرند تا بتوان جایگزین‌هایی باصرفه و برگرفته از خود اکوسیستم‌ها و ترجیحاً در شرایط بدون حلال و در دمای محیط، تا جایی که ممکن است، با استفاده از کاتالیزورهای ایمن‌تر چرخه‌های زیستی را برقرار نمود و جوامع را به‌سوی پایداری زیستی هدایت کرد [۳۵]. علاوه بر هزینه‌های اقتصادی، جمع‌آوری مواد زیست‌توده و هزینه حمل‌ونقل آن‌ها نیاز به تلاش زیاد دارد و انرژی بر است. در نتیجه، توصیه می‌شود دستگاه‌های پردازش مناسبی در دسترس باشد تا به‌راحتی حمل‌مواد صورت گیرد و پردازش اولیه و کاهش وزن در همان محل‌های وجود زیست‌توده انجام شود. در حالت ایدئال، پسماندهای کشاورزی و مواد غذایی دور ریخته شده باید اولین انتخاب باشند [۳۷].

تحقیقات گسترده بر روی مواد لیگنوسلولوزی در چند دهه گذشته انجام‌شده است. با این حال، عملاً دوسوم سیاره ما را آب تشکیل می‌دهد. علاوه بر حشرات، موجودات دریایی زیادی وجود دارند که از پلیمر زیستی بسیار مشابه یا حتی بهتر از گیاهان؛ یعنی کیتین پوشیده شده‌اند (اسکلت خارجی بندپایان بیشتر از جنس کیتین است). مغز متفکر به‌جای دور ریختن این مواد ارزشمند و فراوان در محل‌های دفن زباله، برای بهره‌برداری و سرمایه‌گذاری از این منابع ارزشمند، فراوان

- Perspectives*. . Chem. Rev, 2004. **104**: p. 6017–6084.
- [13] Mahoney, C.M., M. B.; Sankar, J., *Nanofibrous Structure of Chitosan for Biomedical Applications*. Biotherapeu. Discover, 2012. **2**(102).
- [14] Dekamin, M.G., M. Azimoshan, and L. Ramezani, *Chitosan: a highly efficient renewable and recoverable bio-polymer catalyst for the expeditious synthesis of α -amino nitriles and imines under mild conditions*. Green Chemistry, 2013. **15**(3): p. 811-820.
- [15] Cole, M., et al., *Microplastics as contaminants in the marine environment: a review*. Marine pollution bulletin, 2011. **62**(12): p. 2588-2597.
- [16] King, C.A., et al., *Porous chitin microbeads for more sustainable cosmetics*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017. **5**(12): p. 11660-11667.
- [17] Correa, S., et al., *Translational applications of hydrogels*. Chemical Reviews, 2021. **121**(18): p. 11385-11457.
- [18] Manzoor, A., et al., *Recent insights into polysaccharide-based hydrogels and their potential applications in food sector: A review*. International Journal of Biological Macromolecules, 2022. **213**: p. 987-1006.
- [19] Figueiredo, P., et al., *Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications*. Progress in Materials Science, 2018. **93**: p. 233-269.
- [20] Colmenares, J.C., R.S. Varma, and V. Nair, *Selective photocatalysis of lignin-inspired chemicals by integrating hybrid nanocatalysis in microfluidic reactors*. Chemical access to energy and value-added chemicals. Frontiers in chemistry, 2018. **6**: p. ۱۴۱ .
- [۶] Kaushik, M., et al., *Reversing aggregation: direct synthesis of nanocatalysts from bulk metal. Cellulose nanocrystals as active support to access efficient hydrogenation silver nanocatalysts*. Green Chemistry, 2016. **18**(1): p. 129-133.
- [۷] Kaushik ,M., et al., *Cellulose nanocrystals as chiral inducers: enantioselective catalysis and transmission electron microscopy 3D characterization*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(19): p. 6124-6127.
- [۸] Sun, D., J. Yang, and X. Wang, *Bacterial cellulose/TiO₂ hybrid nanofibers prepared by the surface hydrolysis method with molecular precision*. Nanoscale, 2010. **2**(2): p. 287-292.
- [۹] Mahmoud, K.A., et al., *Cellulose nanocrystal/gold nanoparticle composite as a matrix for enzyme immobilization*. ACS applied materials & interfaces, 2009. **1**(7): p. 1383-1386.
- [10] Baidya, A., et al., *Organic solvent-free fabrication of durable and multifunctional superhydrophobic paper from waterborne fluorinated cellulose nanofiber building blocks*. Acs Nano, 2017. **11**(1): p. 11091-11099.
- [11] Serizawa, T., T. Sawada, and M. Wada, *Chirality-specific hydrolysis of amino acid substrates by cellulose nanofibers*. Chemical Communications, 2013. **49**(78): p. 8827-8829.
- [12] Kumar, M.N., et al., *Chitosan Chemistry and Pharmaceutical*

- nanotubes in electrical double layer capacitors*. Carbon, 2007. **45**(13): p. 2511-2518.
- [29] Bolan, N., et al., *Multifunctional applications of biochar beyond carbon storage*. International Materials Reviews, 2022. **67**(2): p. 150-200.
- [30] Varma, R.S., *Biomass-derived renewable carbonaceous materials for sustainable chemical and environmental applications*. ACS sustainable chemistry & engineering, 2019. **7**(7): p. 6458-6470.
- [31] Pathy, A., J. Ray, and B. Paramasivan, *Biochar amendments and its impact on soil biota for sustainable agriculture*. Biochar, 2020. **2**(3): p. 287-305.
- [32] Nasir Baig, R. and R.S. Varma, *Magnetic carbon-supported palladium nanoparticles: an efficient and sustainable catalyst for hydrogenation reactions*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(9): p. 2155-2158.
- [33] Baig, R.N., M.N. Nadagouda, and R.S. Varma, *Carbon-coated magnetic palladium: applications in partial oxidation of alcohols and coupling reactions*. Green Chemistry, 2014. **16**(9): p. 4333-4338.
- [34] Zubbri, N.A., et al., *Low temperature CO₂ capture on biomass-derived KOH-activated hydrochar established through hydrothermal carbonization with water-soaking pre-treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(2): p. 105074.
- [35] Buffi, M., M. Prussi, and N. Scarlat, *Energy and environmental assessment of hydrogen from biomass sources: Challenges and* Society Reviews, 2017. **46**(22): p. 6675-6686.
- [21] Mika, L.T., E. Cséfalvay, and Á. Németh, *Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability*. Chemical reviews, 2018. **118**(2): p. 505-613.
- [22] Nan, H., et al., *Pyrolysis temperature-dependent carbon retention and stability of biochar with participation of calcium: Implications to carbon sequestration*. Environmental Pollution, 2021. **287**: p. 117566.
- [23] Nan, H., et al., *Minerals: A missing role for enhanced biochar carbon sequestration from the thermal conversion of biomass to the application in soil*. Earth-Science Reviews, 2022: p. 104215.
- [24] Verma, V., et al., *Bioenergy Production: Biomass Sources and Applications*, in *Sustainable Biofuel and Biomass*. 2019, Apple Academic Press. p. 245-259.
- [25] Kan, T., V. Strezov, and T.J. Evans, *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters*. Renewable and sustainable energy reviews, 2016. **57**: p. 1126-1140.
- [۲۶] Roy, U.K., T. Radu, and J. Wagner, *Hydrothermal carbonisation of anaerobic digestate for hydro-char production and nutrient recovery*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(1): p. 107027.
- [27] Gao, P., et al., *Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization*. Energy, 2016. **97**: p. 238-245.
- [28] Portet, C., G. Yushin, and Y. Gogotsi, *Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled*

- perspectives. Biomass and Bioenergy*, 202۲ :۱۶۵ .۲p. 106556.
- [36] Shah, T.M., *Agroecological engineering interventions in rice cultivation: Food security and sustainable rural development in South Asia*. 2021, Technische Universität Hamburg.
- [37] Zhang, T., et al., *Economic analysis of a hypothetical bamboo-biochar plant in Zhejiang province, China*. *Waste Management & Research*, 2017. **35**(12): p. 1220-1225.
- [38] Verma, S., M.N. Nadagouda, and R.S. Varma, *Porous nitrogen-enriched carbonaceous material from marine waste: chitosan-derived carbon nitride catalyst for aerial oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2, 5-furandicarboxylic acid*. *Scientific reports*, 2017. **7**(1): p. 1-6.
- [39] Ajiboye, T.O., et al., *Urine: Useless or useful “waste”?* *Results in Engineering*, 2022: p. 100522.