

نانوذرات معدنی:

تخمیر در تاریکی و افزایش تولید بیوهیدروژن

شیوا سلیمانی¹، الهه کشاورز*²، نسیم پاداشت³، حسنیه کفشدار جلالی³

¹دانشجوی دکترا، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت

²استادیار، گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان

³دانشجوی دکترا، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان

*Email: keshavarz@cfu.ac.ir

چکیده

تخمیر یک نوآوری مهم برای بشر است. از فرایند تخمیر تحت شرایط طبیعی، مانند شرایط نور و تاریکی برای تبدیل مواد اولیه آلی به محصولات مفید استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین نیازهای دنیای صنعتی امروز، سوخت زیستی در شکل تمیز و خالص آن است. بیوهیدروژن کارآمدترین و پاک‌ترین شکل انرژی می‌باشد که با استفاده از تخمیر در تاریکی از مواد اولیه آلی تولید می‌شود. بازده بیوهیدروژن تولید شده از طریق تخمیر در تاریکی کم است. افزایش تولید بیوهیدروژن از طریق استفاده از مکمل‌های نانوذره در محیط، به عنوان یک رویکرد امیدوارکننده شناخته شده است. نانوذرات معدنی طی فرایند تخمیر در تاریکی تولید بیوهیدروژن را افزایش می‌دهند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوذرات در کارایی آن‌ها در تخمیر در تاریکی نقش دارد. نانوذرات معدنی، نانومواد فلزی هستند که با استفاده از روش‌های شیمیایی و فیزیکی سنتز می‌شوند. مطالعه حاضر به بررسی پتانسیل استفاده از نانوذرات معدنی در فرایند تخمیر در تاریکی و افزایش بازده تولید بیوهیدروژن می‌پردازد.

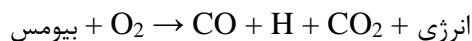
واژگان کلیدی: تخمیر در تاریکی، بیوهیدروژن، نانوذرات معدنی

مقدمه

تغییرات ناگهانی اقتصادی و سیاسی جهانی، کاهش کسری درآمد تجاری و افزایش اشتغال‌زایی، بهینه‌سازی سوخت و وسایل نقلیه و توسعه حمل‌ونقل، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و افزایش بهره‌وری بخش کشاورزی مرتبط دانست [6].

بیوهیدروژن در اوایل دهه 90 از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شد و تولید بیولوژیکی هیدروژن با وجود تلاش‌های اندک بسیاری از کشورها، به کانون حمایت دولت‌ها، به ویژه در آلمان، ایالات متحده و ژاپن تبدیل شد. اما به تدریج تولید بیولوژیکی هیدروژن توجه بسیار زیادی را جلب نمود و بیش از 30 کشور برای سرمایه‌گذاری در تحقیقات مربوطه وارد عمل شدند [7،8].

تحقق فرآیندهای عملی برای تولید بیوهیدروژن باعث می‌شود که این گاز به یک منبع بیولوژیکی مهم و تجدیدپذیر، بدون انتشار گازهای گلخانه‌ای یا آلودگی محیط زیست تبدیل شود. همچنین بیومس² به عنوان منبع انرژی محسوب می‌شود. منابع عمده بیومس شامل محصولات زراعی و زباله‌های جانبی آن‌ها، فرآورده‌های لیگنوسلولزی³ مانند چوب و زباله‌های چوبی، ضایعات حاصل از فرآوری مواد غذایی، گیاهان آبی، جلبک‌ها و پساب‌های تولید شده در زیستگاه انسانی می‌باشند. انرژی حاصل از بیومس به طور عمده توسط تخمیر میکروبی احیا می‌شود. بیومس این پتانسیل را دارد که به منبع قابل توجهی از هیدروژن تجدیدپذیر تبدیل شود [9].



موانع تولید بیوهیدروژن

چالش‌های مهم دستیابی به اقتصاد هیدروژن شامل هزینه‌های تولید، ذخیره‌سازی، تبدیل و کاربرد نهایی می‌باشد. اگرچه هیدروژن فراوان‌ترین عنصر جهان است، اما باید از دیگر ترکیبات حاوی هیدروژن مانند سوخت‌های فسیلی، بیومس یا آب تولید شود. هر روش تولید، به منبع

وضعیت نگران کننده کاهش سوخت‌های فسیلی، جستجو برای یافتن گزینه‌های جایگزین سوخت را افزایش داده است. در این میان به تولید و استفاده از سوخت‌های زیستی مانند بیودیزل، بیواتانول، بیوبوتانول، بیوهیدروژن و غیره تأکید شده است. از میان سوخت‌های زیستی مختلف، هیدروژن یک منبع تمیز است. هیدروژن، امتیاز حضور در فهرست سوخت‌های رویایی را با به همراه داشتن بسیاری از مزایای اجتماعی، اقتصادی و زیست‌محیطی دارد. این پتانسیل، باعث کاهش وابستگی به نفت می‌شود [1،2].

هیدروژن عنصری بی رنگ، بی بو، یک ظرفیتی و در حالت گازی دو اتمی با خاصیت شعله‌وری بالا و فراوان‌ترین عنصر جهان است. اکثر کارشناسان بر این باورند که هیدروژن یکی از مهم‌ترین حامل‌های انرژی در آینده خواهد بود [3]. از هیدروژن می‌توان به عنوان سوخت برای احتراق مستقیم در موتور احتراق داخلی یا به عنوان سوخت سلولی¹ استفاده کرد (شکل 1). با این حال بیشترین کاربران هیدروژن، صنایع کود و نفتی به ترتیب 50 و 37 درصد هستند [4].



شکل 1. روند استفاده از سوخت [5]

بیوهیدروژن به عنوان انرژی تجدیدپذیر

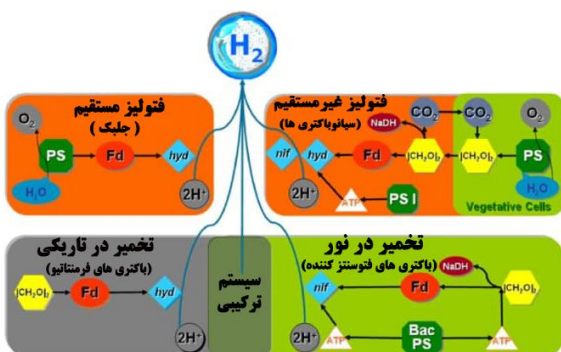
از جمله دلایل ترویج روزافزون مصرف سوخت‌های زیستی در کشورهای توسعه‌یافته را می‌توان به افزایش امنیت تامین انرژی، استقلال تامین انرژی نسبت به

² Biomass

³ Lignocellulose

¹ Cellular Fuel

می‌توان به طور گسترده به دو گروه مجزای وابسته به نور و مستقل از نور طبقه‌بندی کرد (شکل 2) [8].



شکل 2. رویکردهای مختلف تولید بیهیدروژن

فرآیند تولید بیهیدروژن: نوع و حالت

تولید هیدروژن از طریق مسیر بیولوژیکی با کمک فن‌های مختلف انجام می‌شود. بیهیدروژن را می‌توان تحت شرایط مختلف مانند تخمیر در نور، فوتولیز مستقیم⁷ و غیرمستقیم⁸، تخمیر در تاریکی، فوتولیز زیستی⁹، تخمیر هم‌زمان در تاریکی و نور¹⁰ و برق‌کافت میکروبی¹¹ تولید کرد. در بین انواع مختلف تخمیر، تخمیر در تاریکی نیازی به نور از منابع مصنوعی یا طبیعی برای تخمیر مواد اولیه آلی به منظور تولید بیهیدروژن را ندارد [12]. در تخمیر در تاریکی، تولید هیدروژن با کاهش پروتون‌ها به مولکول هیدروژن در حضور آنزیم هیدروژناز در شرایط بهینه دما و PH صورت می‌گیرد. محصول هیدروژن تولید شده در این حالت نسبتاً کم است. دلیل اصلی بازده کم هیدروژن، تشکیل اسیدهای آلی فرار، الکل و سایر متابولیت‌های محلول است. بنابراین هنگام تخمیر در تاریکی، میزان زیادی از انرژی شیمیایی در تولید یا تبدیل فرآورده‌های فرعی از مواد اولیه آلی صرف می‌شود. طی تولید بیهیدروژن از طریق تخمیر در تاریکی، انتخاب پارامترهای مناسب مانند شرایط بهینه دما و PH،

انرژی مانند دما، برق یا نور نیاز دارد [8]. بعلاوه با توجه به نگرانی‌های زیادی که بابت کمبود سوخت فسیلی وجود دارد، تولید بیولوژیکی هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی جایگزین و تجدیدپذیر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فرآیندهای بیولوژیکی برخلاف همتایان شیمیایی یا الکتروشیمیایی خود، توسط میکروارگانیسم‌ها در یک محیط آبی با دما و فشار محیط کاتالیز می‌شوند. بعلاوه، این فن‌ها برای تولید انرژی در تاسیساتی با مقیاس کوچک و در مکان‌هایی که بیومس یا زباله در دسترس هستند مناسب می‌باشد، بنابراین از مصرف انرژی و هزینه حمل و نقل جلوگیری می‌شود [10].

میکروبیولوژی تولید بیهیدروژن

فرآیندهای بیولوژیکی، تا حد زیادی در دما و فشار محیط انجام می‌شوند و از این رو نسبت به مواد شیمیایی یا الکتروشیمیایی به انرژی کمتری نیاز دارند. تعداد زیادی از گونه‌های میکروبی می‌توانند هیدروژن تولید کنند. تولید هیدروژن توسط میکروب‌ها، فرآیندی مهم برای تأمین سهم قابل توجهی از هیدروژن مورد نیاز است. گونه‌های میکروبی شامل انتروباکتر⁴، باسیلوس⁵، سیتروباکتر⁶ و کشت‌های مختلف برای تولید هیدروژن از کربوهیدرات‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این وجود، جستجو برای میکروب‌های ایده‌آل برای تولید میکروبی هیدروژن، پژوهشگران را به غربالگری منابع مختلف سوق داده است [11,9].

فرآیندهای بیولوژیکی از آنزیم هیدروژناز یا نیتروژناز به عنوان پروتئین تولیدکننده هیدروژن استفاده می‌کنند. این آنزیم‌ها، متابولیسم هیدروژن بسیاری از پروکاریوت‌ها و برخی از ارگانیسم‌های یوکاریوتی از جمله جلبک‌های سبز را تنظیم می‌کنند. فرآیندهای تولید هیدروژن بیولوژیکی را

⁸ Indirect Photolysis

⁹ Biophotolysis

¹⁰ Photo-Dark Coupled Fermentation

¹¹ Microbial Electrolysis

⁴ Enterobacter

⁵ Bacillus

⁶ Citrobacter

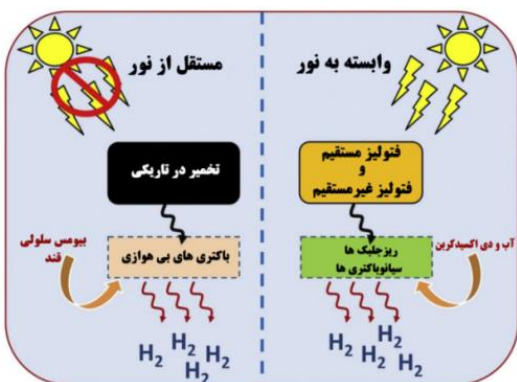
⁷ Direct Photolysis

فرایند تخمیری، واکنش تبدیل گلوکز به کربن دی‌اکسید و اتانول است [21].



تخمیر در نور

به طور کلی طی تولید بیولوژیکی هیدروژن، دو نوع تخمیر انجام می‌شود، که وابسته به نور^{۱۷} و مستقل از نور^{۱۸} است (شکل 3). در تخمیر در نور، از عناصر کلیدی یعنی نور خورشید و آب توسط میکروارگانیسم‌هایی مانند جلبک‌های سبز^{۱۹} و سیانوباکتری‌ها^{۲۰} استفاده می‌شود. تخمیر در نور به دو طریق اتفاق می‌افتد: روش مستقیم، که تبدیل سریع ماده اولیه است و روش غیرمستقیم که ابتدا جذب کربن دی‌اکسید صورت گرفته و سپس ماده اولیه موجود به بیوهیدروژن تبدیل می‌شود [22].



شکل 3. مکانیسم پایه تخمیر در نور و تاریکی برای تولید بیوهیدروژن [23]

تخمیر در تاریکی

تخمیر در تاریکی در شرایط تاریک یعنی شرایط مستقل از نور رخ می‌دهد، که در آن باکتری‌های بی‌هوازی^{۲۱} نقش عمده‌ای دارند. طی تخمیر در تاریکی، میکروارگانیسم از نشاسته یا بیومس آلی به عنوان ماده اولیه برای سنتز پیروات^{۲۲} با استفاده از مسیر گلیکولیز از طریق شکستن گلوکز استفاده می‌کند. سرانجام، پیروات برای تولید

میکروارگانیسم‌ها^{۱۲}، مواد اولیه، ریزمغذی‌ها^{۱۳}، عناصر کمیاب^{۱۴} و یون‌های فلزی حائز اهمیت است [13-15]. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که استفاده از نانوذرات^{۱۵} باعث افزایش میزان تولید بیوهیدروژن می‌شوند [16، 17]. نانوذرات فلزی مانند هماتیت، نیکل اکسید، پالادیوم، نقره، مس و غیره که در تولید بیوهیدروژن استفاده می‌شود، بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد [16-20].

مطالعه حاضر نمایی از انواع و مکانیسم نانوذرات معدنی درگیر در تخمیر در تاریکی برای تولید بیوهیدروژن را ارائه می‌دهد. در این مطالعه مروری، اسناد پژوهشگران در حوزه تولید هیدروژن از طریق تخمیر در تاریکی به عنوان جامعه مطالعه در نظر گرفته شد. مقالات مرتبط با موضوع مطالعه در پایگاه‌های اینترنتی google, Scencedirect, PubMed و google scholar جستجو شدند. هیچ محدودیت زمانی در جستجوی منابع وجود نداشت. در ادامه مقالات به زبان غیر انگلیسی (به استثنای فارسی) و نیز مقالات ارایه شده در همایش‌ها از منابع یافت شده حذف گردید و سپس مطالعه به تفکیک انواع روش‌های تولید بیوهیدروژن و کاربرد نانومواد معدنی در تولید بیوهیدروژن از طریق تخمیر در تاریکی مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

تخمیر

تخمیر فرایند تبدیل مواد اولیه بیولوژیکی به انرژی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها به کمک آنزیم‌هایی همچون هیدروژناز، نیتروژناز و غیره می‌باشد. تخمیر یک فرایند متابولیکی است که از طریق عمل آنزیم‌ها باعث ایجاد تغییرات شیمیایی در مواد اولیه آلی می‌شود. علم تخمیر به عنوان مخمرشناسی^{۱۶} شناخته می‌شود. ساده‌ترین

¹⁸ Light Independent

¹⁹ Green Algae

²⁰ Cyanobacteria

²¹ Anaerobic Bacteria

²² Pyruvate

¹² Microorganisms

¹³ Micronutrient

¹⁴ Rare Element

¹⁵ Nanoparticles

¹⁶ Enzymology

¹⁷ Light dependent

افزایش تولید هیدروژن بیولوژیکی از طریق استفاده از مکمل‌های نانوذره در محیط، به عنوان یک رویکرد امیدوارکننده شناخته شده است. نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی، بهبود قابل توجهی در تولید بیوهیدروژن نشان داده‌اند. تعدادی از ارگانوسم‌ها به عنوان کشت خالص یا مخلوط می‌توانند هیدروژن را در حضور نانوذرات از قندهای خالص و مواد زائد بیولوژیکی به عنوان خوراک تولید کنند. با این حال، مشخص شده است که بازده تولید هیدروژن با توجه به نوع نانوذره و غلظت آن به طور قابل توجهی متفاوت است [33].

نانوذرات در تولید بیوهیدروژن با استفاده از تخمیر در تاریکی

استفاده از نانوذرات در تولید بیوهیدروژن با استفاده از تخمیر در تاریکی در حال رشد است. با توجه به برخی از پژوهش‌ها، نانوذرات معدنی طی فرایند تخمیر در تاریکی تولید بیوهیدروژن را افزایش می‌دهند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوذرات در کارایی آن‌ها در تخمیر در تاریکی نقش دارد. نانوذرات معدنی، نانومواد فلزی هستند که با استفاده از روش‌های شیمیایی و فیزیکی سنتز می‌شوند. استفاده از اکسیدهای فلزی و فلزات آهن، نیکل، نقره، طلا، مس، کبالت، تیتانیوم، پالادیوم و غیره در کاربردهای محیطی و زیست‌پزشکی گزارش شده است [16، 34-36].

نانوذرات آهن و آهن اکسید در تولید بیوهیدروژن

هیدروژناز آنزیمی است که در تولید هیدروژن طی تخمیر در تاریکی تحت شرایط بهینه مورد استفاده قرار می‌گیرد و در اشکال خوشه‌ای، مانند [Fe-Fe]-هیدروژناز یافت می‌شود. برخی از انواع باکتری‌ها شناخته شده‌اند که [Fe-Fe]-هیدروژناز را با استفاده از غلظت‌های مشخصی از نانوذرات آهن تولید می‌کنند. [37، 38]. هان و همکاران^{۲۴} گزارش کردند که 200 mg/L نانوذرات

بیوهیدروژن وارد مسیر اسیدوژن^{۲۳} می‌شود. اگرچه تخمیر در تاریکی یک روش سریع برای تولید هیدروژن است [23، 24]، اما فرآورده‌های جانبی حاصل از تخمیر منجر به مهار تولید مولکول‌های هیدروژن می‌شوند. وقتی تخمیر در تاریکی با استفاده از مواد اولیه بیولوژیکی مانند زباله‌های کشاورزی، بیومس جلبکی و زباله‌های شهری انجام شود، مزایای اقتصادی را فراهم می‌آورد [25-28]. بهینه‌سازی پارامترهای مختلف مانند دما، درصد تلقیح و غلظت ماده اولیه، باعث تولید بیوهیدروژن از طریق تخمیر در تاریکی می‌شود. مهم‌ترین نقص تخمیر در تاریکی، بازده پایین هیدروژن است [29، 30]. با این حال، این نقص را می‌توان با بکارگیری نانومواد برای تولید بیوهیدروژن هنگام تخمیر در تاریکی حل کرد.

نانوذرات و کاربرد آن‌ها

دست‌یابی به فناوری پیشرفته نانو را می‌توان یکی از مهم‌ترین و مدرن‌ترین دستاوردهای بشر دانست. استفاده گسترده از نانوذرات در صنایع و حوزه‌های مختلف، ضرورت پرداختن به اهمیت، کاربرد و ویژگی‌های آن را ضروری می‌کند. این دسته از مواد دارای ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که از نظر خواص شیمیایی و فیزیکی، اندازه و شکل دسته‌بندی می‌شوند. اندازه و مقیاس ذرات در فناوری نانو بسیار مورد توجه است [31]. آنچه که درباره نانوذرات مورد توجه قرار می‌گیرد تفاوت خواص این ذرات با ذرات کلئوئیدی همان ماده است. یکی از انواع نانوذرات، نانوذره فلزی است. این دسته از ذرات می‌توانند از یک نوع فلز و یا آلیاژی از چند نوع فلز باشند و تا حد زیادی خواص وابسته به اندازه دارند. امروزه بررسی‌های گسترده‌ای روی سنتز، اصلاح، خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات فلزی صورت گرفته است [32].

نانوذرات در تولید هیدروژن بیولوژیکی

²³ Acidogen

²⁴ Han

به طور کلی مشخص شده است که نانوذرات نیکل با عملکرد هیدروژناز باعث افزایش محصول هیدروژن می‌شود. مولای²⁷ و همکاران گزارش دادند که $5/67 \text{ mg/L}$ نانوذره نیکل باعث افزایش محصول هیدروژن تا $22/7$ درصد با استفاده از گلوکز می‌شود [20].

همچنین از نانوذرات نیکل اکسید با غلظت 200 mg/L برای تبدیل ملاس²⁸ و تولید $\text{mol H}_2/\text{mol hexose}$ $1/30$ بیوهیدروژن استفاده شده است [17]. در پژوهشی مشابه، ملاس از فاضلاب‌های لبنی برای تولید هیدروژن در حضور نانوذرات نیکل مورد استفاده قرار گرفت و ثابت گردید که نانوذرات نیکل اکسید برای تولید هیدروژن طی تخمیر در تاریکی موثر است [19]. همچنین نتایج تحقیقات وانگ و وان²⁹ نشان داد که در دمای 35 درجه سانتی‌گراد و PH 7 و با افزایش غلظت نیکل از صفر به $0/2 \text{ mg/L}$ ، واکنش قادر به افزایش پتانسیل تولید محصول هیدروژن می‌باشد [40].

نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در تولید بیوهیدروژن
در پژوهشی از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با غلظت 100 mg/L برای افزایش تولید هیدروژن تا $46/1$ درصد استفاده شد. نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، تولید بیوهیدروژن را با تخریب یا تجزیه پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها به قطعات کوچک‌تر ترکیبات آلی افزایش می‌دهند. همچنین باعث افزایش فعالیت نیتروژناز و کاهش جذب هیدروژن توسط آنزیم هیدروژناز می‌شوند [41].

افزودن هم‌زمان نانوذرات معدنی برای تولید بیوهیدروژن

گده و سونوان³⁰ نشان دادند که هم‌افزایی نانوذرات نیکل و هماتیت، بازده فرآیند تولید هیدروژن از پساب‌های لبنیاتی را نسبت به نانوکاتالیزگرهای منفرد، 27 درصد بیشتر افزایش می‌دهد. با استفاده از نانوذرات نیکل اکسید و هماتیت و با افزایش فریدوکسین ردوکتاز، بر گستره

هماتیت اضافه شده در تخمیر ساکارز، $32/6$ درصد میزان هیدروژن را افزایش می‌دهد [16].

گزارش‌ها در خصوص نانوذرات آهن اکسید نشان می‌دهند که ظرفیت صفر نانوذرات آهن اکسید می‌تواند باعث کاهش سطح اکسیژن محلول در محیط کشت شود، که این خود باعث افزایش کارایی آنزیم هیدروژناز حساس به اکسیژن می‌شود. آزمایش‌ها نشان داده است که FeSO_4 با غلظت 150 mg/L در مقایسه با نمونه‌های کنترل، محصول تولید هیدروژن را تا 163 درصد افزایش می‌دهد [38].

از انتروباکتر کلوآکه²⁵ برای تخمیر سیستم تغذیه شده با گلوکز به همراه 125 mg/L نانوذره آهن اکسید در غیاب نور استفاده گردید. نتیجه این آزمایش تولید حدود mL/g 258 VS بیوهیدروژن بود [39].

همچنین تحقیقات انجام شده توسط لین و همکاران²⁶ نشان داد که نانوذرات هماتیت، تولید هیدروژن از انتروباکتر آئروژنز را نسبت به حالت بدون استفاده از نانوذرات، 17 درصد بیشتر افزایش داده است. از نتایج استنباط می‌شود که افزودن 200 mg/L نانوذرات هماتیت، بهبود تولید هیدروژن به روش تخمیر در تاریکی را به واسطه تشکیل کمتر اتانول، تسهیل می‌کند. بنابر نتایج، رسانایی موثر نانوذره آهن اکسید گستره انتقال الکترون را افزایش داده و آن را در تولید هیدروژن مفید می‌سازد [1].

نانوذرات نیکل در تولید بیوهیدروژن

$[\text{NiFe}]$ -هیدروژناز خوشه‌ای است که در فرآیند تخمیر در تاریکی مواد اولیه برای تولید بیوهیدروژن دخالت دارد. باکتری‌های تولیدکننده $[\text{NiFe}]$ -هیدروژناز می‌توانند به طور مؤثر ماده اولیه را با استفاده از نانوذرات نیکل در تخمیر در تاریکی به بیوهیدروژن تبدیل کنند [40,37].

²⁸ Molasses

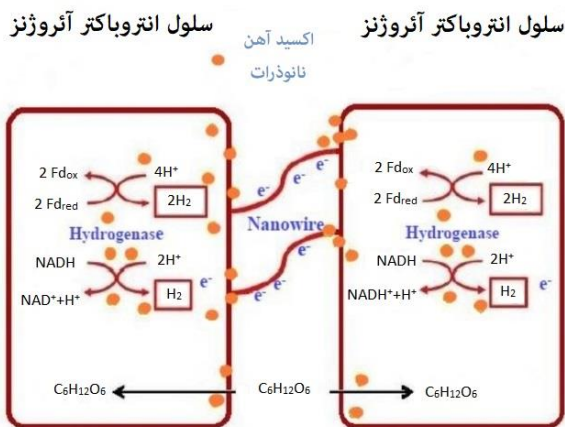
²⁹ Wang & Wan

³⁰ Gadhe & Sonawane

²⁵ Enterobacter cloacae

²⁶ Lin

²⁷ Mullai



شکل 4. مکانیسم کلی تولید بیوهیدروژن با حضور نانوذرات آهن اکسید (مسیر استات بهبود یافته ولی مسیر اتانول تضعیف می‌شود) [1]

معایب نانوذرات در فرایند تخمیر در تاریکی

مکانیسم استفاده از نانوذرات برای افزایش تولید محصول هیدروژن همواره وابسته به غلظت نانوذره و نوع میکروارگانیسم می‌باشد. مطالعات انجام شده بر روی نانوذرات در تولید بیوهیدروژن نشان می‌دهد که mg/L 200 نانوذره هماتیت ممکن است یک غلظت بهینه باشد. غلظت‌های بالاتر باعث ایجاد استرس اکسیداتیو باکتری‌ها و در نهایت منجر به مرگ سلولی شده، که به طور مستقیم بر رشد و عملکرد باکتری‌ها در مخلوط واکنش تأثیر می‌گذارد. در واقع نانوذرات در غلظت‌های بالاتر می‌تواند بر سیستم‌های تنظیم پیچیده میکروبی تأثیر گذاشته، فیزیولوژی باکتری‌ها را تغییر داده و باعث تخریب غشای سلولی و بیرون آمدن اجزای ضروری سلول و در نهایت منجر به مرگ باکتری‌ها شوند (شکل 5) [16,1].

انتقال الکترون افزوده شده و تولید هیدروژن افزایش می‌یابد [19]. ویمونسانگ و همکاران³¹، پتانسیل کاتالیزگر طلا بر پایه هیدروتالکیت‌های مختلف Au/Fe-Zn-Mg-Al-O محافظت شده با طلا را برای تولید بیوهیدروژن در فرایند تخمیر، بکار گرفتند. آنان دریافتند که تولید بیوهیدروژن با استفاده از نانوکاتالیزگر مورد نظر با غلظت 167 mg/L بیشترین بازده هیدروژن را ایجاد می‌کند. نقش کاتالیزی به توزیع فلز طلا که با سطح روی محافظت می‌شود مربوط می‌شود که به عنوان سطح فعال آنزیم هیدروژناز عمل می‌کند [42]. همچنین نانوکامپوزیت نیکل-گرافن با استفاده از فاضلاب صنعتی به عنوان ماده اولیه، تولید هیدروژن را تا 67 درصد افزایش داده است [43].

مکانیسم نانوذرات در تولید بیوهیدروژن با استفاده از تخمیر در تاریکی

نانوذرات دارای گزینش‌پذیری، فعالیت کاتالیزی و مساحت سطح بالا هستند که می‌تواند باعث افزایش کارایی فرایند تخمیر در تاریکی برای تولید بیوهیدروژن شود [20,1]. در برخی از پژوهش‌ها، مکانیسم عملکرد نانوذرات آهن برای تولید هیدروژن در تخمیر در تاریکی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها ارائه گردید. طی تولید بیوهیدروژن، نانوذره از طریق دیواره سلولی وارد سلول باکتری می‌شود و مکانیسم و ویژگی میزان انتقال الکترون را تغییر می‌دهند. این عمل به دلیل افزایش مساحت سطح آن‌ها، فعالیت فردوکسین اکسیدردوکتاز را افزایش می‌دهد. فعالیت فردوکسین اکسیدردوکتاز منجر به افزایش تولید هیدروژن طی تخمیر در تاریکی می‌شود [21,16]. پژوهشگران گزارش کردند که رسانایی کارآمد نانوذرات آهن اکسید به دلیل افزایش میزان انتقال الکترون بوده که آن را در تولید هیدروژن مفید می‌سازد. افزودن نانوذرات آهن اکسید باعث افزایش تولید استات و کاهش میزان اتانول در زمان تخمیر در تاریکی می‌شود (شکل 4) [1].

³¹ Wimonsong

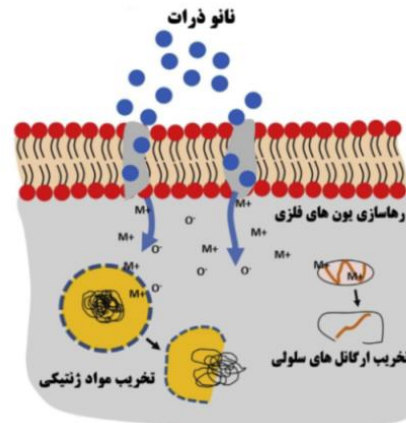
در غلظت‌های بالا، غلظت بهینه نانوذرات می‌تواند بازده تولید هیدرروژن را افزایش دهد.

تقدیر و تشکر

نویسنده شیوا سلیمانی: با سپاس از پدرم عیسی سلیمانی کسی که در این سال‌ها مرا سربلند نگه داشت و راه بزرگ انسان بودن را به من آموخت.

منابع

- [1] Lin. R., Cheng. J., Ding. L., Song. W., Liu. M., Zhou. J., Cen. K. *B. T.* **2016**, 207, 213-219.
- [2] Prabakar. D., Manimudi. V. T., Sampath. S., Mahapatra. D. M., Rajendran. K., Pugazhendhi. A. *R. A. S. E. R.* **2018**, 96, 306-324.
- [3] شفیع‌پور، رامین. تولید بیوهیدروژن و بیوگاز از کاه برنج با استفاده از پیش‌فرآوری قلیایی و فتوکاتالیست نانو تیتانیوم دی-اکسید، پایان نامه کارشناسی‌ارشد مهندسی شیمی. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، 1396.
- [4] Elam. C. C., Padró. C. E. G., Sandrock. G., Luzzi. A., Lindblad. P., Hagen. E. F. *I. J. O. H. E.* **2003**, 6, 601-607.
- [5] Kotay. S. M., Das. D. *I. J. O. H. E.* **2008**, 1, 258-263.
- [6] جعفری، امید. تولید بیوهیدروژن و بیوگاز از باگاس به کمک فتوکاتالیست نانو تیتانیوم دی‌اکسید، پایان نامه کارشناسی‌ارشد مهندسی شیمی. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، 1394.
- [7] Benemann. J. *N. B.* **1996**, 9, 1101-1103.
- [8] Momirlan. M., Veziroglu. T. *N. R. A. S. E. R.* **2002**, 1, 141-179.
- [9] Das. D., Veziroğlu. T. *N. I. J. O. H. E.* **2001**, 1, 13-28.
- [10] Rao. K. K., Hall. D. O. *J. M. B.* **1996**, 4, 10-15.
- [11] Levin. D. B., Pitt. L., Love. M. *I. J. O. H. E.* **2004**, 2, 173-185.
- [12] Srivastava. N., Srivastava. M., Mishra. P. K., Kausar. M. A., Saeed. M., Gupta. V. K., Singh. R. Ramteke. P. *W. B. T.* **2020**, 307, 123094.
- [13] Wang. J., Wan. W. *I. J. O. E.* **2009**, 2, 799-811.



شکل 5. مکانیسم پیشنهادی برای نشان دادن کاهش غلظت تولید بیوهیدروژن در حضور غلظت‌های بالاتری از نانوذرات فلزی [25]

در پژوهشی ثابت شده است که نانوذرات آهن‌اکسید، در غلظت‌های بالاتر از 400 mg/L منجر به کاهش 105/5 درصد از میزان تولید بیوهیدروژن می‌شود [1]. همچنین در غلظت‌های بالا، نانوذرات نیکل‌اکسید نیز سمی در نظر گرفته می‌شود [40]. بنابراین، لازم است افزایش تولید بیوهیدروژن با استفاده از سطح بهینه‌ای از نانوذرات انجام شود تا از مرگ سلولی، استرس محیطی و مهار آنزیم جلوگیری شود.

نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر عمدتاً بر کاربرد نانوذرات فلزی در تولید بیوهیدروژن در شرایط تخمیر در تاریکی متمرکز شده است. تا به امروز نانوذرات در زمینه تولید سوخت‌های زیستی بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است. امروزه، سوخت‌های مایع مانند بیودیزل، بیوبتانول و بیواتانول با استفاده از نانوذرات تولید شده‌اند. با توجه به نقش سودمند نانوذرات در تولید سوخت‌های مایع، محققان در شرایط کنترل‌شده و در مقیاس آزمایشگاهی از نانوذرات برای تولید بیوهیدروژن استفاده می‌کنند. برای استفاده از نانوذرات باید آنان را در اندازه، شکل و نوع مناسب سنتز نمود. بعلاوه، یک تخمیرکننده باید با طراحی مناسب تولید شود تا تولید هیدرروژن کارآمدتر شود. با توجه به تولید موثر هیدرروژن با کمک نانوذرات، علاوه بر نگران‌کننده بودن سمیت نانوذرات

- (31) دارایی تبار، فاطمه؛ هدایتی، علی اکبر. مکانیسم تاثیر نانو ذرات فلزی بر پاسخ های فیزیولوژیکی آبزیان، مجله ایمنی زیستی ۹(۱)، ۱۳۹۵، ۴۰-۳۱.
- (32) طاهرخانی، رابعه. بررسی خواص فیزیکی نانوذرات فلزی به روش محاسباتی. پایان نامه کارشناسی ارشد. گروه فیزیک. دانشکده علوم پایه. دانشگاه آزاد اسلامی، ۱۳۹۱.
- [33] Patel. S. K., Lee. J.- K., Kalia. V. C. *I. J. M.* **2017**, 58, 8-18.
- [34] Zhang. Y., Shen. J. *I. J. O. H. E.* **2007**, 32, 17-23.
- [35] Hsieh. P. H., Lai. Y. C., Chen. K. Y., Hung. C. H. *I. J. O. H. E.* **2016**, 41, 21685-21691.
- [36] Beckers. L., Hiligsmann. S., Lambert. S. D., Heinrichs. B., Thonart. P. *B. T.* **2013**, 133, 109-117.
- [37] Bao. M. D., Su. H. J., Tan. T. W. F. **2013**, 112, 38-44.
- [38] Yang. H., Shen. J. *I. J. O. H. E.* **2006**, 15, 2137-2146.
- [39] Mohanraj. S., Kodhaiyolii. S., Rengasamy. M., Pugalenth. V. *I. J. O. H. E.* **2014**, 23, 11920-11929.
- [40] Wang. J., Wan. W. *B. T.* **2008**, 18, 8864-8868.
- [41] Zhao. Y., Chen. Y. *E. S & T.* **2011**, 45, 8589-8595.
- [42] Wimonsong. P., Nitisoravut. R., Llorca. J. C. *E. J.* **2014**, 253, 148-154.
- [43] Elreedy. A., Ibrahim. E., Hassan. N., El-Dissouky. A., Fujii. M., Yoshimura. C., Tawfik. A. *E. C. A. M.* **2017**, 140, 133-144.
- [14] Zilouei. H., Taherdanak. M. *L-B. B.* **2015**, 253-288.
- [15] Sivagurunathan. P., Anburajan. P., Kumar. G., Kim. S. H. *I. J. O. H. E.* **2016**, 46, 21670-21677.
- [16] Han. H., Cui. M., Wei. L., Yang. H., Shen. J. *B. T.* **2011**, 17, 7903-7909.
- [17] Engliman. N. S., Abdul. P. M., Wu. S. Y., Jahim. J. M. *I. J. O. H. E.* **2017**, 45, 27482-27493.
- [18] Zhao. W., Zhang. Y., Du. B., Wei. D., Wei. Q., Zhao. Y. *B. T.* **2013**, 142, 240-245.
- [19] Gadhe. A., Sonawane. S. S., Varma. M. N. *I. J. O. H. E.* **2015**, 13, 4502-4511.
- [20] Mullai. P., Yogeswari. M. K., Sridevi. K. J. *B. T. B. T.* **2013**, 141, 212-219.
- [21] Hui. Y. H., Evranuz. E. Ö. (Eds.). Handbook of vegetable preservation and processing, CRC press, 2015.
- [22] Hallenbeck. P. C., Benemann. J. R. *I. J. O. H. E.* **2002**, 11-12, 1185-1193.
- [23] Solowski. G., Ziminski. T., Cenian. A. *E. S. P. R.* **2021**, 28, 15556-15564.
- [24] Sim. Y.-B., Jung. J.-H., Park. J.-H., Bakonyi. P., Kim. S.-H. *B. T.* **2020**, 308, 123265.
- [25] Islam, A. K. M. K., Dunlop. P. S. M., Hewitt. N. J., Lenihan. R., Brandoni., C. C. *T.* **2021**, 3, 156-182.
- [26] Kumar, G. Mathimani, T. Rene, E. R. Pugazhendhi, A. *I. J. O. H. E.* **2019**, 44, 13106-13113.
- [27] Kumar. G., Cho. S. K., Sivagurunathan. P., Anburajan. P., Mahapatra. D. M., Park. J. H., Pugazhendhi. A. *I. J. O. H. E.* **2018**, 43, 19885-19901.
- [28] Chon. M. L., Sabaratna. V., Shirai. Y., Hassan. M. A. *I. J. O. H. E.* **2009**, 34, 3277-3287.
- [29] Guo. X. M., Trably. E., Latrille. E., Carrere. H., Steyer. J. P. *I. J. O. H. E.* **2010**, 19, 10660-10673.
- [30] Urbaniec. K., Bakker. R. R. *I. J. O. H. E.* **2015**, 9, 3648-3658.

Inorganic Nanoparticles: Fermentation in Dark and Increased Biohydrogen Production

Shiva Soleimani¹, Elahe Keshavarz^{*2}, Nasim Padasht³, Hosnie Kafshdar Jalali³

¹Ph.D. Student of Microbiology, Rasht branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran

²Assistant Professor, Science Department, Farhangian University, Rasht, Iran

*Corresponding author: keshavarz@cfu.ac.ir

³Ph.D. Student of Microbiology, Lahijan branch, Islamic Azad University, Lahijan, Iran

Abstract

Fermentation is an important innovation for human beings. The fermentation process under natural conditions, such as light and dark conditions, is used to convert organic substrates into useful products. The most important need of today's industrial world is biofuel in its pure form. Biohydrogen is the most efficient and purest form of energy produced by dark fermentation from organic substrates. The efficiency of biohydrogen produced by fermentation in dark is low. Increasing biohydrogen production through the use of nanoparticles in the environment has been recognized as a promising approach. Mineral nanoparticles increase biohydrogen production during the dark fermentation process. The physical and chemical properties of nanoparticles play a role in their efficiency in dark fermentation. Mineral nanoparticles are metal nanomaterials that are synthesized using chemical and physical methods. This study investigates the potential of using inorganic nanoparticles in the dark fermentation process and increasing the efficiency of biohydrogen production.

Keywords: Fermentation in dark, Biohydrogen, Inorganic nanoparticles