

آزمون سمیت فاضلاب حاوی آفت کش تصفیه شده به روش سیستم تلفیقی راکتور رشد ترکیبی چسبیده و معلق-فتوراکتور زیستی جلبکی توسط دافنیا مگنا

زهرا درخشان^۱، فاطمه کازرونی^۲، نیما هوشمند کوچک^{۲*}

^۱ مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، پژوهشکده سلامت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران.

^۲ کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران.

چکیده: حذف آفت‌کش‌های مقاومی مانند آترازین از آب، یکی از چالش‌های اساسی در مهندسی بهداشت محیط است. تصفیه های نوین تلفیقی مانند HIFAS (راکتور زیستی تلفیقی با بستر ثابت یکپارچه) همراه با فتوراکتورهای زیستی جلبکی، راهکارهای امیدوارکننده‌ای برای رفع این مشکل ارائه می‌کنند. هدف این مطالعه، ارزیابی کارایی تصفیه HIFAS-فتوراکتور زیستی جلبکی در حذف آترازین و سمیت‌زدایی واقعی پساب خروجی با استفاده از زیست سنجی دافنیا مگنا بود. فاضلاب مصنوعی حاوی آترازین در غلظت‌های ۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در یک آزمایش تلفیقی تصفیه شد. آزمون سمیت حاد با نوزادان دافنیا مگنا (سن > ۲۴ ساعت) طبق دستورالعمل OECD در بازه‌های زمانی ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت انجام گرفت. شاخص LC₅₀ با تحلیل پروبیت و سپس واحد سمیت حاد (TUa) و بازده کاهش سمیت (R) محاسبه شد. نتایج نشان دادند آترازین به‌تنهایی سمیت قابل‌توجهی ایجاد می‌کند؛ مقادیر LC₅₀ در غلظت‌های ۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر پس از ۴۸ ساعت به‌ترتیب ۱۱/۱۳ و ۱۱۱/۳۱ mg/L بودند. سامانه تلفیقی در مواجهه‌های کوتاه‌مدت (۲۴ و ۴۸ ساعت) عملکرد بسیار مطلوبی در کاهش سمیت داشت و بازدهی ۹۹/۹۹ درصدی (TUa < 0.0001) ایجاد کرد. اما در مواجهه‌های طولانی‌تر (۷۲ و ۹۶ ساعت)، سمیت باقیمانده مشاهده و بازده کاهش سمیت به حدود ۳۲ تا ۳۸ درصد افت کرد. در نتیجه، سیستم HIFAS-فتوراکتور زیستی جلبکی در حذف سمیت حاد ناشی از آترازین مؤثر است، اما تشکیل ترکیبات جانبی پایدار طی تصفیه می‌تواند به بروز سمیت مزمن منجر شود. بنابراین، استفاده از آزمون‌های زیستی مزمن برای ارزیابی جامع‌تر ایمنی پساب‌های تصفیه‌شده ضروری است.

واژگان کلیدی: دافنیا مگنا، آترازین، HIFAS، فتوراکتور زیستی جلبکی، سمیت حاد.

hnima123a@gmail.com

عوامل محیطی به تنهایی یا توأم با یکدیگر را مورد بررسی قرار می‌دهد. با استفاده از در معرض قرار دادن جانداران در مقادیر مختلف آلوده‌کننده، زیست‌آزمونی برای ارزیابی اثرات سمیت آن‌ها انجام می‌گیرد که به وسیله پایش خصوصیات و رفتارهای زیستی

۱- مقدمه

زیست‌آزمونی^۱ روشی است که عکس‌العمل‌های موجودات آبی برای آشکارسازی، اندازه‌گیری یا تأثیر یک یا چند ماده سمی یا

^۱Bioassay

شاخص طلایی شناخته می‌شود [۴] و توانایی ارزیابی اثرات حاد (۴۸ ساعته)، مزمن و حتی اثرات بین‌نسلی را دارد [۱۴-۱۷].

سیستم‌های نوین تصفیه زیستی مانند جلبک-باکتری، از جمله سیستم HIFAS^۴ فتوراکتور زیستی جلبکی مورد استفاده در این پژوهش، پتانسیل بالایی در حذف هم‌زمان مواد مغذی و میکروآلاینده‌ها نشان داده‌اند [۱۸]. با این حال، کارایی این سیستم‌ها در دستیابی به سمیت‌زدایی واقعی در حضور آلاینده‌های پیچیده‌ای مانند آترازین، هنوز به طور کامل شناخته نشده است.

این پژوهش با هدف پر کردن این شکاف علمی، کارایی یک سیستم تلفیقی نوین تصفیه مبتنی بر جلبک و فرآیند HIFAS را در حذف سمیت فاضلاب حاوی آترازین، با استفاده از زیست‌آزمونی دافنیا مگنا در دوره زمانی تا ۹۶ ساعت مورد ارزیابی قرار می‌دهد. با وجود پیشرفت‌ها در زمینه تصفیه، اکثر مطالعات بر کارایی حذف آترازین (از نظر غلظتی) در کوتاه‌مدت (۴۸ ساعت) متمرکز هستند و سمیت‌زدایی نهایی پس‌اب خروجی، به‌ویژه در معرض قرارگیری طولانی‌مدت، اغلب نادیده گرفته می‌شود. آترازین در طول فرآیندهای زیستی می‌تواند به محصولات جانبی تبدیل شود که گاهی اوقات از خود آترازین نیز سمی‌تر هستند. ارزیابی صحیح ایمنی زیست‌محیطی نیازمند آزمون‌های طولانی‌مدت است. نوآوری اصلی این پژوهش در این است که اول، ارزیابی سمیت‌زدایی واقعی پس‌اب حاوی آترازین در بازه زمانی گسترده (۲۴ تا ۹۶ ساعت) و مقایسه آن با نتایج آزمون استاندارد ۴۸ ساعته انجام می‌شود و دوم، بررسی عملکرد یک سامانه تلفیقی مبتنی بر HIFAS همراه با فتوراکتور زیستی جلبکی در حذف سمیت و مقایسه اثرات کوتاه‌مدت و طولانی‌مدت آن انجام می‌شود. مورد سوم اینکه، تلفیق نتایج زیست‌آزمونی دافنیا مگنا با تحلیل پیامدهای احتمالی تشکیل محصولات جانبی به منظور ارائه چشم‌اندازی کاربردی برای بازنگری در روش‌های پایش زیست‌محیطی انجام می‌شود. بررسی‌های اخیر نشان می‌دهد که ارزیابی طولانی‌مدت سمیت و توجه به محصولات تبدیل برای درک کامل خطر بوم‌شناسی ضروری است [۱۹].

این جانداران و مقایسه آن‌ها با جاندارانی که هیچ‌گونه مواجهه‌ای با مواد آلوده‌کننده نداشته‌اند امکان‌پذیر می‌باشد [۱، ۲]. در زیست‌آزمونی از موجودات زبیدی نظیر انواع ماهی، جلبک، باکتری و انواع موجودات آب‌های شیرین و دریا مانند دافنیا استفاده می‌شود. دو گونه اصلی دافنیا، مگنا و پولکس هستند. امروزه استفاده از دافنیا مگنا به دلیل حساسیت بالا و سهولت استفاده از آن برای پایش پس‌اب خروجی و تعیین راندمان تصفیه‌خانه برای کاهش سمیت در کشورهای مختلف پذیرفته شده است. در تحقیقی که از دافنیا مگنا، و بیروفیشری و ریزجلبک‌ها استفاده شده است، نتایج آزمایش‌ها نشان داد از بین این موجودات، دافنیا مگنا حساسیت بیشتری به آلاینده‌های محیط دارد [۳]. دافنیا مگنا بزرگ‌ترین نوع دافنیا است که اندازه بالغ آن به ۵-۲ میلی‌متر می‌رسد. دافنیا مگنا به علت زمان تولید مثل کوتاه، حساسیت بالا، ساده بودن آزمایش و پایین بودن هزینه‌های آزمایشگاهی و از همه مهم‌تر به دلیل بکرزا بودن (هماندی ژنتیکی که از مهم‌ترین عوامل در اعتبار نتایج به دست آمده از آزمایش‌های زیست‌آزمونی است؛ در نوزادانی که از یک جنس ماده متولد می‌شوند، وجود دارد) در اقدامات کنترل آلودگی آب جایگاه ویژه‌ای دارد [۴، ۵].

با وجود این مزایا، چالش اصلی در مدیریت فاضلاب‌های آلوده به ترکیبات نوظهور از جمله آفت‌کش آترازین، فراتر از حذف ترکیب شیمیایی اولیه است [۴، ۶]. در حوزه مهندسی بهداشت محیط، یک تغییر رویکرد اساسی در حال شکل‌گیری است؛ به این معنی که تمرکز از حذف آلاینده به سمت کاهش سمیت تغییر می‌کند [۷، ۸]. مطالعات نشان داده‌اند که فرآیندهای تصفیه زیستی، اگرچه در حذف ترکیب اولیه کارآمد هستند، اما اغلب منجر به تبدیل شیمیایی آن به جای تجزیه کامل می‌شوند [۸، ۹]. این فرآیندها می‌توانند محصولات جانبی حد واسط (TPS)^۵ ایجاد کنند که در بسیاری موارد از نظر پایداری، تجمع زیستی و سمیت، متفاوت و حتی خطرناک‌تر از ترکیب اولیه هستند [۱۰-۱۳]. در نتیجه، ممکن است پس‌ابی که از نظر شیمیایی پاک به نظر می‌رسد، همچنان برای زیست‌بوم‌های آبی خطرناک باشد [۵، ۷]. در چنین شرایطی، اهمیت روش‌های «ارزیابی مبتنی بر اثر» و آزمون‌های بوم‌شناسی^۳ برجسته می‌شود [۷، ۲۲]. در این میان، دافنیا مگنا به عنوان یک گونه

^۴Ecotoxicology

^۵Hybrid-Integrated Fixed Film Activated Sludge

^۶Daphnia magna

^۷Transformation Products

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- کشت و نگهداری دافنیامگنا

دافنیای مورد نیاز از مرکز تکثیر و پرورش ماهی اصفهان تهیه گردید. به منظور تهیه دافنیاهایی با همانندی ژنتیکی یکسان در مرحله اول یکی از دافنیاهای به تنهایی در محیط کشت تهیه شده کشت داده شد. سپس نوزادهای به دنیا آمده نگهداری و تغذیه شدند تا به مرحله بلوغ رسیده و جهت تولید انبوه مورد استفاده قرار گرفتند. محیط کشت مورد نیاز بر اساس روش‌های ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب، استاندارد شماره ۸۷۱۱ و همچنین نشریه شماره EPA-821-R-02-012 آماده گردید. برای آماده‌سازی محیط کشت استاندارد، مواد و عناصر غذایی لازم به آب مقطر افزوده شد. به منظور تهیه محیط کشت طبیعی، ۵ گرم کود گوسفندی خشک، ۲۵ گرم خاک باغچه و یک لیتر آب مقطر مخلوط گردید. محلول حاصل پس از دو روز نگهداری در دمای آزمایشگاه، توسط کاغذ صافی با منافذ ۰/۱۵ میلی‌متر صاف شد و به عنوان محیط پرورش دافنی مورد استفاده قرار گرفت. برای تکثیر دافنی از ظرف شیشه‌ای دهان گشاد به حجم ۵ لیتر که حاوی ۳ لیتر محیط کشت بود، استفاده شد. محیط کشت دافنی به صورت هفتگی عوض شد و دافنیاهای مرده از آن خارج گردید و با پمپ هوای آکوابومی و به صورت ملایم هوادهی شد. برای آزمایش از دافنیاهای چند روزه (سه تا چهار روزه) با اندازه یکسان استفاده شد. برای تغذیه دافنی یک روز بعد از کشت اولیه یک میلی‌گرم مخمر خشک به آب ظرف به طور یک روز در میان اضافه شد. همچنین کنترل دما به طور دائمی با یک دماسنج در داخل محیط کشت انجام می‌گرفت (مناسب‌ترین درجه حرارت برای دافنی مگنا ۲۵ درجه سلسیوس می‌باشد) [۲۰]. مهم‌ترین مرحله برای زیست‌آزمونی با دافنی مگنا مرحله نوزادی است که اندازه نوزادان آن‌ها به ۰/۸-۱ میلی‌متر می‌رسد که با چشم غیرمسلح دیده می‌شوند و در این دوره زندگی اهمیت زیادی در آزمایش‌های زیست‌آزمونی دارد. علت استفاده از نوزاد دافنی به جای دافنیای بالغ این است که در صورت استفاده از دافنیای بالغ امکان تولید مثل و

افزایش تعداد دافنی در نمونه‌های مورد بررسی وجود داشت، که این امر سبب تداخل در نتایج آزمایش‌ها و عدم قطعیت آن‌ها می‌شد.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و آزمایش سمیت

برای تعیین سمیت آترازین در فاضلاب خام ورودی، ابتدا محلول مادر با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. سپس ۹ نمونه با درصدهای حجمی متفاوت شامل ۰ (شاهد)، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد از محلول مادر آماده شد. برای تعیین سمیت پساب خروجی، نمونه‌ها از خروجی سیستم تلفیقی HIFAS-فتوراکتور زیستی جلبکی برداشت شدند که غلظت اولیه آترازین در جریان ورودی آن مقادیر ۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. با توجه به نامشخص بودن غلظت محصولات احتمالی و ترکیبات حدواسط موجود در پساب، نمونه‌های لازم برای آزمون زیستی بر اساس درصد حجمی در ۹ سطح مشابه نمونه‌های ورودی (۰ تا ۱۰۰ درصد حجمی) تهیه شدند. تمامی آزمون‌ها در شرایط pH خنثی انجام گرفتند.

۲-۳- شیوه نامه زیست‌آزمونی و آنالیز آماری

با توجه به حساسیت دافنی و گزارش‌ها موجود در مورد اینکه دافنی مگنا حساس‌ترین بی‌مهره آبی به ترکیبات آلی مختلف است در این پژوهش LC₅₀ (غلظت کشنده ۵۰٪) و واحد سمیت حاد^۲ (TUa) تعیین شد. میزان TUa از طریق رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$TUa = 100 / LC_{50} (v/v) \quad (1)$$

LC₅₀ و حدود بالا و پایین آن با توجه به آنالیز آماری پروبیت^۳ مشخص شدند. برای تعیین میزان سمیت آترازین از نرم‌افزار پروبیت نسخه ۲ استفاده گردید.

در این بررسی پس از تهیه محلول‌های آزمایش، نوزادانی که طی ۲۴ ساعت گذشته و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس از کیسه مادری آزاد شدند، در هر ظرف به یک تعداد (حداقل ۱۰ عدد نوزاد دافنی که در آب رقیق‌سازی شستشو شده‌اند) تلقیح شدند و مشاهدات بطور منظم انجام می‌گرفت. از یک پیپت شیشه‌ای ۱۰ میلی‌متری جهت جمع‌آوری و انتقال دافنی‌ها استفاده شد.

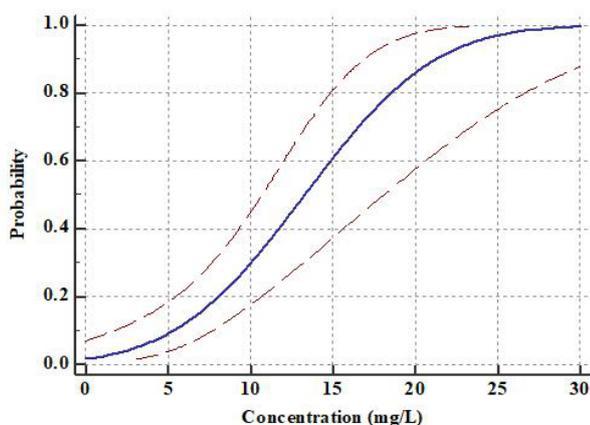
^۳Probit Analysis

Lethal Concentration 50%

^۲Toxicity Unit acute

توانسته است آترازین و محصولات جانبی احتمالی را تا حد زیادی بی‌اثر کند.

نتایج حاصل از محاسبه LC_{50} و TUa برای فاضلاب خام و پساب در جدول ۳ آورده شده است. در هر دو سطح ورودی آترازین (۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار LC_{50} پساب به طور معنی‌داری افزایش یافته است که نشان‌دهنده کاهش سمیت پس از عبور از سیستم تصفیه است. مقادیر TUa برای فاضلاب خام نسبت به پساب به شکل چشمگیری بالاتر بود و این اختلاف در زمان‌های تماس



شکل ۱. احتمال مرگ در دافنیای تماس یافته با آترازین.

جدول ۱. اطلاعات آزمون سمیت پساب تصفیه شده برای فاضلاب دارای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر.

درصد حجمی	تعداد دافنیای زنده در هر رقت	غلظت	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
۰ (شاهد)	۱۰	۰	۰	۰	۰	۰
۵	۱۰	۰/۵	۰	۰	۰	۰
۱۰	۱۰	۱	۰	۰	۰	۱
۲۰	۱۰	۲	۰	۰	۱	۲
۳۰	۱۰	۳	۰	۰	۱	۲
۴۰	۱۰	۴	۰	۰	۲	۳
۵۰	۱۰	۵	۰	۰	۲	۳
۷۵	۱۰	۷/۵	۱	۱	۲	۲
۱۰۰	۱۰	۱۰	۱	۲	۳	۳

جهت تعیین سمیت حاد با استفاده از دافنیا مواجهه ۴۸ ساعته یک مدت زمان قابل قبول است، اما در این مطالعه جهت بررسی اثر زمان، مواجهه ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعته مورد ارزیابی قرار گرفت. بعد از تماس دافنیای با غلظت‌های مورد نظر، دافنیای غیر متحرک به عنوان دافنیای مرده شمارش شدند. گفتنی است موجوداتی بدون حرکت در نظر گرفته می‌شدند که حتی پس از تحریک به وسیله پیپت نیز هیچ تحرکی نداشتند.

۲-۴- محاسبه بازده کاهش سمیت

در پایان آزمایش‌ها، واحد سمیت حاد و بازده حذف سمیت (R) برای شرایط مختلف عملکرد سیستم تعیین شد. بازده کاهش سمیت از رابطه ۲ محاسبه گردید:

$$R = \left[\frac{(TUa_i - TUa_e)}{TUa_i} \right] \times 100 \quad (2)$$

که در آن R بازده کاهش سمیت بر حسب درصد، TUa_i واحد سمیت حاد در فاضلاب خام (ورودی) و TUa_e واحد سمیت حاد در پساب خروجی است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- یافته‌ها

نتایج بدست آمده از آزمون سمیت نمونه‌های فاضلاب مصنوعی خام و تصفیه شده دارای غلظت‌های مختلف آترازین بر روی دافنیا مگنا در شکل ۱ آورده شده است و اطلاعات آزمون سمیت پساب تصفیه شده برای فاضلاب در دو غلظت ۱ و ۱۰ در جداول ۱ و ۲ آورده شده است و جدول ۳ نیز بازده حذف سمیت برای شرایط مختلف نشان داده شده است. برای ورودی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، تنها در رقت‌های بالا (۷۵ و ۱۰۰ درصد) و پس از گذشت بیش از ۴۸ ساعت تماس، مرگ دافنیا مشاهده گردید. این موضوع نشان می‌دهد که بخش عمده ترکیبات سمی اولیه در پساب خروجی حذف یا غیرفعال شده‌اند.

در نمونه‌هایی با غلظت ورودی ۱ میلی‌گرم بر لیتر نیز الگوی مشابهی مشاهده شد و مرگ‌ومیر تنها در رقت‌های بالا و در زمان‌های طولانی‌تر بروز یافت. عدم مشاهده مرگ در غلظت‌های پایین‌تر و زمان‌های کوتاه‌تر حاکی از این است که سیستم تلفیقی

جدول ۲. اطلاعات آزمون سمیت پساب تصفیه شده برای فاضلاب دارای غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر.

درصد حجمی	تعداد دافنیای زنده در هر رقت	غلظت	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
۰ (شاهد)	۱۰	۰	۰	۰	۰	۰
۵	۱۰	۰/۵	۰	۰	۰	۰
۱۰	۱۰	۰/۱	۰	۰	۰	۰
۲۰	۱۰	۰/۲	۰	۰	۰	۰
۳۰	۱۰	۰/۳	۰	۰	۰	۰
۴۰	۱۰	۰/۴	۰	۰	۰	۰
۵۰	۱۰	۰/۵	۰	۰	۰	۱
۷۵	۱۰	۰/۷۵	۰	۰	۱	۱
۱۰۰	۱۰	۱	۰	۰	۱	۱

کوتاه مدت (۲۴ و ۴۸ ساعت) برجسته تر است. این مشاهده نشان می دهد که سمیت حاد در ساعات اولیه پس از تصفیه تقریباً به طور کامل حذف شده است.

بازده کاهش سمیت محاسبه شده برای هر دو غلظت ورودی آترازین در جدول ۳ نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهند که سیستم تلفیقی HIFAS-فتوراکتور زیستی جلبکی قادر بوده است بیش از ۹۹ درصد سمیت حاد را در زمان های ۲۴ و ۴۸ ساعت حذف کند. با افزایش زمان مواجهه (۷۲ و ۹۶ ساعت)، بازده حذف سمیت کاهش نسبی یافت و در محدوده ۳۲ تا ۳۸ درصد قرار گرفت. این الگو نشان دهنده احتمال حضور مقادیر کمی از محصولات حدواسط با تاثیرات مزمن تر است که با تماس طولانی فعال می شوند.

به طور کلی، عملکرد سیستم نشان دهنده دستیابی به سمیت زدایی واقعی و نه صرفاً حذف فیزیکی یا شیمیایی ماده آلاینده است، که اهمیت استفاده از زیست آزمونی در کنار تحلیل های شیمیایی را برجسته می کند.

۲-۳- بحث

نتایج به دست آمده در این پژوهش، چشم اندازی روشن از عملکرد

جدول ۳. بازده حذف سمیت برای فاضلاب تصفیه شده دارای غلظت های مختلف آترازین ورودی.

غلظت آترازین ورودی	بازده کاهش سمیت	TUa خروجی	TUa ورودی	LC50 پساب	LC50 فاضلاب	زمان
۱ میلی گرم بر لیتر	۹۹/۹۹۹	< ۰/۰۰۰۱	۸/۷۵	> ۱۰۰۰۰۰۰	۱۱/۴۲	۲۴
	۹۹/۹۹۹	< ۰/۰۰۰۱	۸/۹۷	> ۱۰۰۰۰۰۰	۱۱/۱۳	۴۸
	۳۸/۰۷	۶/۲۸	۱۰/۱۴	۱۵/۹۱	۹/۸۶	۷۲
	۳۲/۲۰	۶/۹۹	۱۰/۳۱	۱۴/۲۹	۹/۶۹	۹۶
۱۰ میلی گرم بر لیتر	۹۹/۹۹۹	< ۰/۰۰۰۱	۰/۸۷	> ۱۰۰۰۰۰۰	۱۱۴/۲۱	۲۴
	۹۹/۹۹۹	< ۰/۰۰۰۱	۰/۸۹	> ۱۰۰۰۰۰۰	۱۱۱/۳۱	۴۸
	۳۸/۱۷	۰/۶۲	۱/۰۱	۱۵۹/۱۲	۹۸/۳۷	۷۲
	۳۲/۲۰	۰/۶۹	۱/۰۳	۱۴۲/۹۳	۹۶/۹۰	۹۶

سیستم‌های تصفیه زیستی پیشرفته در حذف سمیت پساب‌های آلوده به آترازین ارائه می‌دهد و به طور مستقیم به خلأهای مطرح‌شده در مطالعات اخیر در زمینه پایداری سمیت و نقش محصولات جانبی حد واسط اشاره می‌کند [۷, ۹, ۱۶]. تحلیل حاضر بر سه محور اصلی، کارایی جمعی و قابل توجه سیستم تلفیقی - HIFAS فتوراكتور زیستی جلبکی در حذف سمیت حاد، تاثیر زمان بر میزان سمیت در مواجهه‌های طولانی مدت و پیامدهای اساسی این نتایج در بازنگری ارزیابی ریسک و تدوین رویکردهای دقیق‌تر پایش زیست‌محیطی، متمرکز است.

۲-۳-۱- کارایی سیستم تلفیقی HIFAS-فتوراكتور زیستی جلبکی

نتایج جدول ۳ به وضوح نشان می‌دهد که سیستم تلفیقی HIFAS-فتوراكتور زیستی جلبکی در حذف سمیت حاد (۲۴ و ۴۸ ساعته) آترازین، کارایی فوق‌العاده‌ای (۹۹/۹٪) دارد. این یافته با توجه به مطالعات قبلی که اثربخشی سیستم‌های زیستی نوین را تأیید می‌کنند، همسو است. سیستم‌های هیبریدی مانند HIFAS (بستر ثابت) و سیستم‌های همزیست جلبک-باکتری، با ایجاد زیست‌توده متراکم و متنوع و بهره‌گیری از مسیرهای متابولیکی ترکیبی (جذب، تخریب زیستی و فتوتخریب)، قادر به شکستن ساختار آلاینده‌های مقاوم مانند آترازین هستند [۱۸, ۲۱, ۲۲]. کاهش TUa به مقادیر ناچیز (کمتر از ۱) در ۴۸ ساعت نشان می‌دهد که ترکیب مادر (آترازین) و محصولات جانبی اولیه آن که مسئول سمیت حاد هستند، به طور مؤثری از پساب حذف شده‌اند.

داده‌های ارائه‌شده در جداول ۲ و ۳ الگوی زمانی مهمی را در رفتار سمیت پساب تصفیه‌شده آشکار می‌کنند. در مواجهه‌های کوتاه‌مدت ۲۴ و ۴۸ ساعته، افزایش قابل توجه LC₅₀ و کاهش چشمگیر واحدهای سمیت حاد (TUa) نشان می‌دهد که سیستم تلفیقی HIFAS همراه با فتوراكتور زیستی جلبکی توانسته است بخش عمده ترکیبات سمی اولیه را حذف یا غیرفعال کند. این کاهش سریع سمیت در ساعات ابتدایی پس از تماس دافنیا با پساب، بازتاب‌دهنده تجزیه مؤثر آترازین و حذف محصولات حدواسط بسیار واکنش‌پذیر است. با این حال، روند مشاهده‌شده در مواجهه‌های ۷۲ و ۹۶ ساعته، تصویری متفاوت و پیچیده‌تر ارائه می‌دهد. کاهش LC₅₀ نسبت به ۴۸ ساعت، همراه با افزایش نسبی

TUa، بیانگر این است که با گذشت زمان، برخی ترکیبات پایدارتر یا محصولات تبدیل آترازین که در مراحل اولیه تأثیر حاد ندارند، می‌توانند در تماس طولانی‌مدت اثرات زیان‌آور ایجاد کنند. این پدیده در مطالعات جدید نیز گزارش شده است که نشان می‌دهد برخی محصولات تبدیل آترازین از جمله مشتقات کلردار، دهیدروکلراترازین و برخی متابولیت‌های فتوترانسفورمد علی‌رغم کاهش سمیت حاد اولیه، قادرند سمیت مزمن یا تأخیری ایجاد کنند [۲۳].

همچنین، مشاهده افزایش مرگ‌ومیر دافنیا در رقت‌های بالاتر در زمان‌های ۷۲ و ۹۶ ساعت نشان می‌دهد که اثرات دیررس این محصولات حدواسط ممکن است تجمعی یا وابسته به زمان باشد. مطالعات اخیر بر روی راکتورهای جلبکی-باکتری نیز تأیید کرده‌اند که تجزیه ترکیبات مقاوم در سیستم‌های زیستی می‌تواند به تشکیل ترکیبات ثانویه‌ای منجر شود که رفتار بوم‌شناسی متفاوتی نسبت به ترکیب مادر دارند و اثر واقعی آن‌ها تنها در آزمون‌های طولانی‌مدت آشکار می‌شود [۱۹, ۲۴].

به‌طور کلی، تحلیل جداول ۲ و ۳ نشان می‌دهد که اگرچه سیستم تلفیقی مورد مطالعه در کاهش سمیت حاد آترازین بسیار موفق عمل می‌کند، ارزیابی کیفیت پساب بر اساس آزمون‌های کوتاه‌مدت می‌تواند گمراه‌کننده باشد. زیرا محصولات تبدیل پایدارتر می‌توانند در بازه‌های زمانی طولانی‌تر موجب بروز اثرات زیست‌محیطی شوند. بنابراین، استفاده از آزمون‌های مزمن، چندنسلی و همچنین شناسایی دقیق ترکیبات تبدیل‌شده برای ارزیابی جامع‌تر ریسک بوم‌شناسی ضروری است.

۲-۳-۲- تاثیر زمان بر میزان سمیت در مواجهه‌های طولانی مدت

مهم‌ترین یافته این پژوهش، بازگشت قابل توجه سمیت در زمان‌های ۷۲ و ۹۶ ساعت است، پدیده‌ای که ماهیت برخی محصولات جانبی آترازین را آشکار می‌سازد. در حالی که استاندارد آزمون ۴۸ ساعته پساب را ایمن ارزیابی می‌کند، افزایش زمان مواجهه منجر به افت شدید بازده سمیت‌زدایی به محدوده ۳۲ تا ۳۸ درصد شد که نشان‌دهنده حضور محصولات پایدارتر و بالقوه سمی‌تر است. نتایج مشاهده شده بیانگر آن است که در ساعات

است. این موضوع احتمال تشکیل محصولات جانبی را مطرح می‌کند که می‌توانند در آزمون‌های کوتاه‌مدت قابل تشخیص نباشند، اما در دوره‌های زمانی بلندتر اثرات زیستی قابل توجهی ایجاد کنند. بنابراین، نتایج به‌روشنی بیانگر آن است که ارزیابی کارایی تصفیه تنها براساس شاخص‌های شیمیایی یا آزمون‌های کوتاه‌مدت نمی‌تواند تصویر کاملی از ایمنی خروجی سیستم ارائه دهد. بر این اساس، انجام آزمون‌های مزمن، شناسایی دقیق ترکیبات جانبی با استفاده از روش‌های تحلیلی پیشرفته و بررسی تغییرات زمانی سمیت برای تکمیل ارزیابی سیستم تصفیه ضروری است. این اقدامات می‌تواند به روشن شدن مسیرهای تبدیل آترازین و نقش احتمالی محصولات جانبی در پایداری سمیت کمک کند و در عین حال، زمینه را برای بهینه‌سازی مراحل تکمیلی تصفیه فراهم سازد.

در مجموع، اگرچه سیستم مورد مطالعه پتانسیل قابل توجهی در حذف سمیت حاد آترازین دارد، نتایج نشان می‌دهد که دستیابی به سمیت‌زدایی کامل نیازمند رویکردی چندمرحله‌ای و ارزیابی‌های زمان‌محور است. توجه به این ملاحظات می‌تواند ضمن پاسخ‌گویی به چالش‌های مطرح‌شده، مسیر توسعه و ارتقای سیستم‌های نوین تصفیه را برای کاربری‌های عملی و پایدار هموار سازد.

ملاحظات اخلاقی

این مطالعه با تایید کمیته اخلاق در پژوهش‌های پزشکی با کد اخلاق: IR.SSU.SPH.REC.1394.102.1 و با شماره گونت ۶۴۷۰ انجام گردید.

مراجع

1. A. Pacheco, A. Martins, L. Guilhermino, Sci. Total Environ. 628-629, 474(2018).
2. S. R. Qasim, G. Zhu, Wastewater Treatment and Reuse, Theory and Design Examples, Volume 1: Principles and Basic Treatment, CRC Press, Boca Raton, 2017.
3. M. D. Hernando. A. R. Fernández-Alba. R. Tauler, D. Barceló, Talanta 65, 358(2005).

اولیه، ساختار اصلی آترازین تجزیه شده و سمیت آن کاهش یافته است؛ اما در مراحل بعدی، محصولات جانبی که در زمان‌های ابتدایی اثر کشنده حاد نداشتند، با گذر زمان بر دافنیا اثر سو داشتند. افزایش مرگ‌ومیر در نمونه پساب خالص طی ۷۲ تا ۹۶ ساعت بیانگر تجمع یا فعال‌سازی تدریجی این مواد است.

این یافته با پژوهش‌هایی همسو است که گزارش می‌کنند محصولات جانبی برخی فرایندهای تصفیه می‌توانند نسبت به ترکیب اولیه سمی‌تر باشند [۱۰، ۱۱] یا اثرات مزمن مانند اختلال در رشد و تولیدمثل ایجاد کنند [۲۵]. بنابراین، نتایج حاضر نقش حیاتی زمان مواجهه در آشکارسازی سمیت واقعی را برجسته می‌کند.

۲-۳-۳- پیامدهای اساسی این نتایج در بازنگری ارزیابی ریسک و تدوین رویکردهای دقیق‌تر پایش زیست‌محیطی

این نتایج چالشی اساسی برای روش‌های متداول ارزیابی سمیت پساب به ویژه آزمون استاندارد ۴۸ ساعته LC₅₀ ایجاد می‌کند. اگر این پایش فقط بر اساس دستورالعمل استاندارد ۴۸ ساعته انجام می‌شد، این نتیجه بدست می‌آمد که سیستم با بازده ۹۹/۹٪ کار می‌کند و پساب آن برای رهاسازی در محیط زیست کاملاً ایمن است. اما نتایج ۹۶ ساعته نشان می‌دهد که این پساب در واقعیت سمی است و پتانسیل ایجاد اثرات مزمن در اکوسیستم پذیرنده را دارد. این دقیقاً همان شکافی است که مطالعات اخیر بر آن تأکید دارند که تست‌های حاد، اثرات تجمعی و تأخیری را که در تست‌های مزمن و چندنسلی آشکار می‌شوند، نادیده می‌گیرند [۱۴-۱۷]. مطالعه حاضر به صورت تجربی ثابت می‌کند که برای سیستم‌های تصفیه پیشرفته که محصولات جانبی تولید می‌کنند، ارزیابی سمیت حاد ۴۸ ساعته نه تنها کافی نیست، بلکه می‌تواند خطرناک باشد.

۴- نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که سیستم تصفیه تلفیقی HIFAS – فتوراکتور زیستی جلبکی قادر است در مراحل اولیه تصفیه، سمیت حاد آترازین را به‌طور قابل توجهی کاهش دهد و در دوره‌های ۲۴ تا ۴۸ ساعته عملکرد مطلوبی ارائه کند. با این حال، بررسی مواجهه‌های طولانی‌تر نشان داد که با وجود کاهش اولیه سمیت، روند کلی فرآیند همواره با پایداری یا بازگشت نسبی سمیت همراه

17. F. Alonzo, M. Trijau, D. Plaire, E. Billoir, *Sci. Total Environ.*, 914 (2024).
18. S. Saravanabhupathy, S. Santra, M. Das, S. Dey, S. Banerjee, R. Mahle, R. Banerjee, *Industrial Wastewater Reuse: Applications, Prospects and Challenges*, Springer Nature 2023.
19. N. R. Akmukhanova, S. N. Seiilbek, B. K. Zayadan, K. Bolatkhan, R. A. Bakytzhan, G. S. Domash, B. D. Bruce, *Microorganisms* 13, 2404(2025).
20. M. Asadi, A. Mahvi, *Tolooebehdasht* 12, 40(2014).
21. R. Tormo-Budowski, J. C. Cambronero-Heinrichs, J. E. Durán, M. Masís-Mora, D. Ramírez-Morales, J. P. Quirós-Fournier, C. E. Rodríguez-Rodríguez, *Chem. Eng. J.* 410 (2021).
22. M. Chen, N. Yu, Y. Chen, Q. Tong, Y. Guo, *Biodegradation* 32, 377(2021).
23. J. Hong, M. Revel, N. Boussetta, G. Enderlin, F. Nadaud, C. Roig, L. Nguimapi Tsague, S. Firmin, N. Grimi, F. Merlier, *Ecotoxicol Environ Saf* 302, 118706(2025).
24. A. Moreira, G. Marques, K. Araújo, A. Moraes, L. Mascaro, E. Pereira, *Catalysts* 15, 643(2025).
25. L. D. Brunelle, B. Szczygiel, L. S. Running, L. Su, K. M. Naas, N. Dai, A. Pérez-Fuentetaja, D. S. Aga, *ACS. EST.* 3, 438(2023).
4. A. I. Kakka, M. D. Herlekar, S. Awale, *Nat. Environ. Pollut. Technol.* 20, 695(2021).
5. H. J. Kim, D. Lee, C. H. Won, H. W. Kim, *Environ. Geochem. Health* 42, 1671(2020).
6. J. J. Rueda-Márquez, I. Levchuk, M. Manzano, M. Sillanpää, *Catalysts* 10 (2020).
7. E. R. B. Dantas, E. J. Silva, W. S. Lopes, M. R. do Nascimento, V. D. Leite, J. T. de Sousa, *Environ. Technol.* 41, 2637(2020).
8. A. Kravos, A.Z. Gotvajn, U.L. Stangar, B. N. Malinovic, H. Prosen, *Molecules*, 20(2022)
9. T. Fotiou, T. M. Triantis, A. E. Hiskia, D. Dziga, S. Merel, C. Edwards, M. G. Antoniou, *Water Treatment for Purification from Cyanobacteria and Cyanotoxins*, wiley 2020.
10. F. Di, D. Han, J. Wan, G. Wang, Y. Wang, *J. Water Process Eng.* 70 (2025).
11. F. Di, D. Han, J. Wan, G. Wang, Y. Wang, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024).
12. A. J. Moreira, G. N. Marques, K. C. D. Araújo, A. S. D. Moraes, L. H. Mascaro, E. C. Pereira, *Catalysts* 15 (2025).
13. M. V. D. C. Albuquerque, R. D. O. Ramos, V. D. Leite, J. T. de Sousa, M. C. U. de Araújo, B. S. O. de Ceballos, W. S. Lopes, *Aquat. Toxicol.*, 245 (2022).
14. A. Olkova, *Environ. Res. Eng. Manage.* 78 31(2022).
15. E. G. Padilla Suarez, S. Pugliese, E. Galdiero, M. Guida, G. Libralato, L. Saviano, M. Spampinato, C. Pappalardo, A. Siciliano, *Environ. Pollut.* 337 (2023).
16. S. Li, Y. Cui, M. Wen, G. Ji, *Toxics* 11 (2023).



Toxicity assessment of atrazine-containing wastewater treated by an integrated HIFAS–algal photobioreactor system using *Daphnia Magna* bioassay

Zahra Derakhshan¹, Fatemeh Kazeruni², Nima Hooshmand Kouchak^{2*}

¹ Research Center for Health Sciences, Institute of Health, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran.

² Student Research Committee, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran.

Abstract: The removal of persistent pesticides such as atrazine from wastewater remains a major challenge in environmental health engineering. Innovative hybrid systems like the Hybrid Integrated Fixed-bed Algal System (HIFAS), combining biofilm-based reactors with algal photobioreactors, offer promising solutions. This study evaluated the performance of the HIFAS–algal photobioreactor in atrazine removal and, more importantly, in assessing real detoxification efficiency using the sensitive bioassay organism *Daphnia magna*. Synthetic wastewater containing atrazine at 1 and 10 mg/L was treated in a pilot-scale integrated HIFAS–algal photobioreactor. Acute toxicity tests were conducted with *D. magna* neonates (<24 h old) following OECD guidelines at exposure times of 24, 48, 72, and 96 hours. LC₅₀ values were determined using Probit analysis, and acute toxicity units (TUa) and reduction efficiency (R) were calculated. Results indicated that atrazine alone exhibited considerable toxicity, with LC₅₀ values of 11.13 and 111.31 mg/L after 48 hours for 1 and 10 mg/L, respectively. The integrated system showed excellent performance in short-term exposures (24–48 h), achieving 99.99% toxicity reduction (TUa < 0.0001). However, during prolonged exposures (72–96 h), residual toxicity appeared, and detoxification efficiency declined to about 32–38%. Overall, the HIFAS–algal photobioreactor effectively removed acute toxicity caused by atrazine, but reduced efficiency at longer exposure durations suggests the formation of stable by-products with potential chronic toxicity. These findings emphasize the need for chronic bioassays to ensure comprehensive assessment of treated effluent safety.

Keywords: *Daphnia magna*, Atrazine, HIFAS, Algal photobioreactor, Acute toxicity.

سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های شمعدانی عطری و ارزیابی خواص ضد اکسیدانی و ضد باکتریایی آن

خلیل پورشمسیان*، شهاب اوجانی

گروه شیمی، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران.

چکیده: نانوذرات کاربرد قابل توجهی در زمینه‌های مختلف، از جمله تحقیقات ضد میکروبی، سرطان، سیستم‌های دارورسانی و زیست‌پزشکی دارند. در میان این موارد، نانوذرات نقره، از جمله نانوذرات پرکاربرد در حوزه نانوفناوری هستند. شمعدانی عطری از خانواده شمعدانی‌ها به دلیل استفاده سنتی خود به عنوان یک گیاه طعم‌دهنده، زینتی و دارویی مشهور است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ شمعدانی عطری و بررسی خواص ضد اکسیدانی و ضد باکتریایی آن است. در این راستا، نانوذرات نقره با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های شمعدانی عطری با روش مایکروویو سنتز شدند. از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی عبوری برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد. سپس، فعالیت ضد باکتریایی نانوذرات نقره سنتز شده بر روی استافیلوکوکوس اورئوس و اشریشیاکلی انجام شد. در ادامه نیز، فعالیت ضد اکسیدانی با روش سنجه مهار رادیکال‌های آزاد DPPH⁰ سنجیده شد. طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، رزونانس پلاسمون سطحی را برای نانوذرات نقره سنتز شده در طول موج ۴۴۵ نانومتر نشان داد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که نانوذرات نقره با مولکول‌های زیستی، عامل‌دار شده‌اند. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس پیک‌های براگ (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ساختار بلوری مکعبی مرکز پر را تایید کرد. تصاویر میکروسکوپ عبوری ساختار کروی و اندازه نانوذرات نقره را ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر نشان دادند. نانوذرات نقره تهیه شده، فعالیت ضد باکتریایی قوی‌تری نسبت به آنتی‌بیوتیک جنتامایسین نشان دادند. همچنین درصد مهار رادیکال آزاد و مقدار IC₅₀ آن به ترتیب برابر با ۷۴/۸۶ ± ۰/۱٪ و ۰/۱۹ μg/mL گزارش گردید. بنابراین از این نانوذرات می‌توان در حوزه‌های پزشکی و داروسازی استفاده کرد.

واژگان کلیدی: شمعدانی عطری، نانوذرات نقره، پراش اشعه ایکس، فعالیت ضد باکتریایی، DPPH⁰.

kshams49@gmail.com, K.pourshamsian@iau.ac.ir

باکتری‌های مقاوم به دارو، نیاز فوری به درمان‌های جایگزین مانند مواد نوآرانه برای مبارزه با بیماری‌های میکروبی را برجسته می‌کند [۲]. علاوه بر این، بیماری‌های مزمن اغلب به وسیله رادیکال‌های آزاد از گونه‌های فعال اکسیژن ایجاد می‌شوند، مانند یون‌های پراکسید هیدروژن و سوپراکسید. ضد اکسیدان‌ها با اهدای الکترون یا هیدروژن به این رادیکال‌های مضر، از

۱- مقدمه

عفونت‌های باکتریایی همچنان یک نگرانی جهانی قابل توجه هستند. از طرفی نیز، افزایش میکروارگانیزم‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، تلاش‌ها برای توسعه درمان‌های مؤثر را پیچیده کرده و نیاز به راهکارهای جدید را ضروری ساخته است [۱]. ظهور

ماکرومولکول‌های زیستی در برابر آسیب اکسیداتیو محافظت می‌کنند و به جلوگیری از بیماری‌هایی مانند دیابت، سرطان و اختلالات عصبی کمک می‌کنند [۳]. اگرچه بدن ضد اکسیدان تولید می‌کند، اما منابع خارجی اغلب ضروری هستند. درمان‌های مبتنی بر نانوذرات و سامانه‌های ضد عفونی کننده، در سال‌های اخیر بسیار امیدبخش بوده‌اند. این مواد به دلیل برخورداری از خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و زیستی منحصر به فرد، می‌توانند به طور قابل توجهی قابلیت‌های تشخیص و مداوا را ارتقا دهند [۴]. همزمان، پیدایش نانوفناوری (شامل دستکاری و ساخت مواد در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) انقلابی را در پژوهش‌های علمی و نوآوری‌های زیستی ایجاد کرده است. در این مقیاس بسیار کوچک، مواد خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی استثنایی از خود نشان می‌دهند که آن‌ها را از معادل‌های حجمی خود متمایز می‌کند، که عمدتاً به دلیل نسبت سطح به حجم افزایش یافته و اثرات کوانتومی آن‌هاست [۵]. این ویژگی‌های متمایز نانوذرات، راه را برای استفاده از آن‌ها در طیف وسیعی از کاربردها، از جمله مواد ضد میکروبی، ضد اکسیدان‌ها، مواد مغناطیسی در مقیاس نانو، پوشش‌های محافظ سطح، عوامل تصفیه آب، اجزای حسگر زیستی، روش‌های درمان سرطان، سیستم‌های دارورسانی، فرمولاسیون‌های آرایشی، مواد کاتالیزگری و عناصر دستگاه‌های الکترونیکی هموار کرده است [۶، ۷]. فلزات نوآورانه مختلفی از جمله نقره، پلاتین، طلا، مس و پالادیوم برای تولید نانوذرات استفاده شده‌اند [۸]. فلز نقره به دلیل خواص شیمیایی، الکترونیکی، نوری و کاتالیزگری منحصر به فرد خود به طور گسترده در سنتز نانوذرات به کار گرفته شده است [۹]. سنتز نانوذرات نقره (Ag^0 -NPs) به دلیل ویژگی‌های استثنایی آن‌ها، مانند نسبت سطح به حجم بالا و توانایی برهمکنش زیستی، توجه زیادی از سوی محققان را به خود جلب کرده است [۱۰]. در نتیجه Ag^0 -NPs، به دلیل طیف وسیع کاربردهایشان، از جمله در تولید پوشش‌های ضد میکروبی [۱۱]، سیستم‌های دارورسانی [۱۲]، محصولات آرایشی و بهداشتی [۱۳]، صنایع غذایی [۱۴]، حوزه بهداشت محیط [۱۵] و کشاورزی [۱۶]، اهمیت بالایی دارند. این نانوذرات همان طور که در مطالعات انجام شده توسط راجپوت و همکاران [۱۷]، هاناچی و همکاران [۱۸] و مالک و همکاران [۱۹]

نشان داده شده است، به واسطه دارا بودن خواص چشم‌گیر ضد میکروبی، ضد اکسیدانی، ضد سرطانی و ضد التهابی، به شکل گسترده‌ای در کاربردهای زیست‌پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در نتیجه، سنتز Ag^0 -NPs به یک حوزه تحقیقاتی جذاب و سریع تبدیل شده است. محققان روش‌های مختلفی را برای سنتز Ag^0 -NPs، از جمله رویکردهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی، توسعه داده‌اند [۲۰]. با این حال، هر دو روش فیزیکی و شیمیایی محدودیت‌های قابل توجهی دارند. روش‌های فیزیکی معمولاً به دما، فشار و انرژی بالا نیاز دارند؛ شامل تجهیزات گران‌قیمت هستند؛ و اغلب زمان‌بر هستند [۲۱]. مشابه روش‌های فیزیکی، رویکردهای شیمیایی برای سنتز نانوذرات، معایب متعددی از جمله سمیت، آسیب‌های زیست‌محیطی، هزینه‌های بالا و تولید محصولات جانبی مضر را ارائه می‌دهند [۲۲]. در مقابل، روش‌های سنتز سبز رویکرد پایدارتری ارائه می‌دهند. این روش‌ها با سادگی، مقرون‌به‌صرفه بودن، سمیت کم، سازگاری با محیط زیست، حداقل نیاز به انرژی و کاهش انتشار مواد مضر به محیط زیست مشخص می‌شوند [۲۳]، در نتیجه، علاقه علمی به سمت سنتز سبز Ag^0 -NPs با استفاده از عصاره‌های خام از قسمت‌های مختلف گیاه مانند برگ‌ها [۲۴]، دانه‌ها [۲۵]، گل‌ها [۲۶]، میوه‌ها [۲۷]، جلبک‌ها [۲۸] و همچنین میکروارگانیسم‌ها [۲۹] تغییر یافته است. این عصاره‌ها حاوی ترکیبات فیتوشیمیایی (متابولیت‌های ثانویه) هستند [۳۰] که نقش مهمی در کاهش یون‌های فلزی در طول واکنش‌های اکسایش-کاهش دارند و تولید Ag^0 -NPs را با تبدیل Ag^+ به Ag^0 تسهیل می‌کنند. علاوه بر این، این عصاره‌ها به عنوان عوامل پوشش‌دهنده و تثبیت‌کننده برای Ag^0 -NPs سنتز شده به روش سبز عمل می‌کنند [۳۱]. در سال‌های اخیر، سنتز سبز Ag^0 -NPs با بهره‌گیری از عصاره‌های گیاهی، به دلیل مزایایی مانند سهولت اجرا، غیرسمی بودن، مقرون‌به‌صرفه بودن و دسترسی آسان، توجه بسیاری از پژوهشگران و محققان را به خود جلب کرده است [۳۲]. در میان روش‌های سنتز سبز، رویکردهای مبتنی بر گیاه بر روش‌های میکروبی و جلبکی که شامل فرآیندهای پیچیده‌ای هستند که به محیط کشت گران‌قیمت نیاز دارند و مستعد آلودگی هستند، ترجیح داده می‌شوند [۳۳]. در نتیجه، محققان فناوری نانو به طور فزاینده‌ای برای سنتز Ag^0 -NPs به گیاهان و محصولات

¹ Ag Nanoparticles

۲۰۲۴ با استفاده از عصاره‌های ریشه، ساقه و برگ گیاه *P. radens* که نوع خاصی از شمعدانی است، توانستند نانوذرات نقره را با اندازه ای در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر و به شکل بلوری سنتز کنند. این نانوذرات اثرات ضد سرطانی فوق‌العاده‌ای بر روی رده‌های سلولی سرطان سینه (MCF7)، دهانه رحم و ریه نشان دادند؛ به طوری که نانوذرات حاصل از عصاره برگ با شاخص IC₅₀ معادل ۴۹/۷۱±۱/۵۷ میکروگرم بر میلی‌لیتر، بیشترین کارایی را در مهار سلول‌های سرطانی داشت. همچنین این مطالعه تایید کرد که نانوذرات سنتز شده بر روی سلول‌های معمولی (HEK-293) سمیت کمی داشته و پتانسیل بالایی برای استفاده در درمان‌های نوین ضد سرطان دارند [۳۹]. با بررسی مطالعات مذکور، مشخص می‌شود که گونه‌های مختلف جنس شمعدانی به دلیل دارا بودن ترکیبات فیتوشیمیایی غنی، پتانسیل بالایی در سنتز سبز نانوذرات با ویژگی‌های ریخت‌شناسی و زیستی متنوع دارند. در حالی که پژوهش‌های پیشین عمدتاً بر عصاره‌های آبی یا اتانولی ریشه و برگ گونه‌هایی نظیر *P. sidoides* و *P. radens* جهت بررسی خواص ضد قارچی و ضد سرطانی تمرکز داشته‌اند، لزوم بررسی دقیق‌تر پتانسیل سایر گونه‌ها و استفاده از حلال‌های بهینه برای استخراج حداکثری عوامل کاهنده و تثبیت‌کننده همچنان احساس می‌شود. بنابراین، با توجه به توانمندی‌های اثبات شده این جنس گیاهی و به منظور تکمیل مطالعات گذشته، این پژوهش با هدف انجام سنتز سازگار با محیط زیست نانوذرات نقره با استفاده از عصاره هیدروئاتانولی برگ‌های گیاه *P. graveolens* به عنوان عوامل کاهنده، پوشش دهنده و یا تثبیت کننده و ارزیابی فعالیت‌های ضد اکسیدانی و ضد میکروبی آن‌ها در برابر سویه‌های باکتریایی منتخب، انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- بخش تجربی

مواد آزمایشگاهی و حلال‌های مورد نیاز در این پژوهش از شرکت سیگماآلدریج آلمان خریداری شدند.

جانبی آن‌ها روی می‌آورند. در این میان، گیاه شمعدانی عطری از خانواده شمعدانی‌آبه دلیل استفاده سنتی خود به عنوان یک گیاه طعم‌دهنده، زینتی و دارویی مشهور است [۳۴]. برگ‌های شمعدانی عطری از نظر اتنوفارماکولوژیکی به عنوان یک عامل التیام‌بخش زخم، قابض، ضد دیابت، محرک سیستم ایمنی و تسکین دهنده درد استفاده شده‌اند [۳۵]. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی گونه‌های مختلف جنس شمعدانی عطری انجام شده که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. محمدلو و همکاران در سال ۲۰۱۷ در طی پژوهشی که داشتند، با استفاده از روش هیدروترمال و بهره‌گیری از عصاره آبی برگ گیاه شمعدانی توانستند نانوذرات نقره را با اندازه متوسط ۲۹ نانومتر و به شکل کروی سنتز کنند. این نانوذرات اثرات ضد قارچی قابل توجهی بر روی قارچ بیماری‌زای کاندیدا آلبیکس نشان دادند [۳۶]. گتشی و همکاران در سال ۲۰۱۹ در طی پژوهشی با استفاده از عصاره اتانولی ریشه گیاه دارویی *P. sidoides* که نوع خاصی از شمعدانی است، توانستند نانوذرات نقره را با اندازه‌ای در محدوده ۱۱ تا ۹۰ نانومتر و به شکل کروی و بیضی سنتز کنند. این نانوذرات بر روی باکتری‌های گرم مثبت مانند استرپتوکوکوس پنومونیه و باسیلوس سرئوس و باکتری‌های گرم منفی (مانند اشیریشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و موراکسلا کاتارالیس) اثرات ضد باکتریایی قابل توجهی نشان دادند که در تمامی موارد عملکرد آن‌ها قوی‌تر از عصاره خالص گیاه بود [۳۷]. ترمن و همکاران در سال ۲۰۲۴ در طی مطالعه‌ای که داشتند، با استفاده از روش سبز به کمک ریزموج و با بهره‌گیری از عصاره ریشه گیاه *P. sidoides* موفق شدند نانوذرات نقره را با اندازه متوسط ۱۷/۱ نانومتر و به شکل تقریباً کروی سنتز کنند. این نانوذرات بر روی باکتری‌های گرم مثبت مانند استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی مانند اشیریشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و گونه مقاوم به دارو کلبسیلا پنومونیه اثرات ضد باکتریایی قابل توجهی داشتند که بسیار قوی‌تر از عصاره خالص گیاه عمل کردند. همچنین این پژوهش نشان داد که نانوذرات سنتز شده دارای پایداری بالا و زیست‌سازگاری مناسب هستند که پتانسیل بالایی را برای کاربردهای درمانی و مقابله با باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک فراهم می‌کند [۳۸]. هماوتی و همکاران در سال

¹ Pelargonium graveolens L'Hér

² Geraniaceae

۲-۲- نمونه‌های میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در پژوهش

مشخصات میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در این پژوهش که از مرکز کلکسیون‌های میکروبی صنعتی ایران تهیه شدند در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. فهرست سوش‌های باکتریایی مورد استفاده در این پژوهش.

ردیف	میکروارگانیسم‌ها	طبقه‌بندی	کد سوش
۱	استافیلوکوکوس اورئوس	گرم مثبت	ATCC 29737
۲	اشریشیاکلی	گرم منفی	ATCC 25922

۲-۳- مشخصات منطقه برداشت نمونه گیاهی

چشمه وقف امامزادگان شهسوران از مناطق شهرستان کاشان در استان اصفهان است. این منطقه در جاده میمه - کاشان بین جاده معدن و جاده شهسواران قرار دارد. مشخصات منطقه مورد پژوهش در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. مشخصات جغرافیایی منطقه برداشت نمونه گیاهی.

مختصات جغرافیایی	ارتفاع از سطح دریا
N° 33 43' 31.36" E° 51 31' 39.62"	۲۱۸۰

۲-۴- تهیه ماده خام گیاهان مورد پژوهش

گیاه *P. graveolens* از منطقه مذکور جمع‌آوری و توسط متخصص گیاه‌شناس شناسایی شد. تصویر گیاه در شکل ۱ ارائه شده است. پس از شناسایی و تعیین نام علمی گیاه، تحت نظارت گروه تحقیقاتی جناب آقای دکتر خلیل پورشمسیان با انتقال نمونه‌های جمع‌آوری شده به دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تنکابن،



شکل ۱. گیاه شمعدانی عطری (*Pelargonium graveolens* L'Hér.).

نسبت به جدا کردن اندام‌های دارویی (برگ‌ها) آن اقدام و خشک کردن آن‌ها در شرایط سایه و دمای محیط به انجام رسید. سپس برگ‌های خشک شده به وسیله دستگاه آسیاب برقی (Moulinex مدل AR1066Q) پودر شد تا سطح تماس بیشتری با حلال مربوطه داشته باشد.

۲-۵- تهیه عصاره هیدروآتانولی گیاه با استفاده از روش ریزموج

مقدار ۲۰ گرم از پودر آسیاب شده گیاه به همراه ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال (بانسبت آب مقطر ۱۵: ۸۵ اتانول) داخل ارلن اضافه گردید و سپس دهانه آن پوشانده شد. بدین منظور، ظرف حاوی پودر گیاه و حلال، در مدت زمان معین در دستگاه ریزموج (Samsung مدل GE280S) با توان ۱۰۰ وات به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. پس از صاف کردن عصاره بدست آمده به کمک کاغذ واتمن شماره ۱، به وسیله دستگاه روتاری (Efficient مدل Laborota 4001) تغلیظ گردید. عصاره خشک گیاهی توزین شده و تا پیش از انجام آزمایش‌ها، در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال (Samsung مدل RT790 Baew) نگهداری شد.

۲-۶- ارزیابی ترکیبات فیتوشیمیایی (روش کمی)

۲-۶-۱- سنجش مقدار فنول کل به روش رنگ-سنجی فولین - سیوکالتیو

به منظور تعیین محتوای کل ترکیبات فنولی، از روش رنگ‌سنجی فولین - سیوکالتیو استفاده گردید. برای این کار، محلولی از عصاره با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر آماده شد. مقدار ۰/۲۵ میلی‌لیتر از این عصاره با ۲/۵ میلی‌لیتر معرف فولین - سیوکالتیو (۰/۲ نرمال) مخلوط شد و پس از ۵ دقیقه، ۲ میلی‌لیتر محلول سدیم کربنات به آن افزوده گردید. پس از گذشت ۱۵ دقیقه، میزان جذب نمونه در طول موج ۷۶۵ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Rayleigh مدل 1601) در برابر شاهد اندازه‌گیری شد. برای رسم منحنی کالیبراسیون از گالیک اسید به عنوان استاندارد استفاده شد و نتایج بر حسب میلی‌گرم معادل گالیک اسید در هر گرم عصاره گزارش گردید [۴۰].

۲-۶-۲- سنجش مقدار فلاونوئید کل به روش رنگ-سنجی آلومینیوم کلراید

محتوای کل ترکیبات فلاونوئیدی عصاره نیز با استفاده از روش رنگ‌سنجی آلومینیوم کلرید ارزیابی شد. ابتدا به ۰/۵ میلی‌لیتر از عصاره (با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر)، ۱/۵ میلی‌لیتر متانول و سپس ۰/۱ میلی‌لیتر آلومینیوم کلرید ۱۰ درصد اضافه شد. در مرحله بعد، ۰/۱ میلی‌لیتر پتاسیم استات ۱ مولار و ۲/۸ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق نگهداری گردید. سپس جذب نمونه در طول موج ۴۱۵ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر (Rayleigh مدل 1601) در مقابل شاهد قرائت شد. مقادیر فلاونوئید کل با استفاده از منحنی استاندارد کوئرستین محاسبه و بر حسب میلی‌گرم معادل کوئرستین در گرم عصاره گزارش شد [۴۱].

۲-۶-۳- تعیین خواص ضد اکسیدانی به روش DPPH⁰

فعالیت ضد اکسیدانی از طریق اندازه‌گیری ظرفیت مهار رادیکالی DPPH⁰ مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، ۱ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ میلی‌مولار DPPH⁰ به ۱ میلی‌لیتر از نمونه اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک قرار داده شد. سپس جذب مخلوط به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر (Rayleigh مدل 1601) در طول موج ۵۱۷ نانومتر با شاهد متانول قرائت گردید. همچنین، از آسکوربیک اسید به عنوان کنترل مثبت استفاده شد [۴۲]. در نهایت، مقدار به دام‌اندازی رادیکال DPPH⁰ با معادله ۱ محاسبه شد.

$$RSA = (A_B - A_S) / A_B \times 100 \quad (1)$$

که در آن A_B ، میزان جذب نوری کنترل منفی، A_S ، میزان جذب نوری نمونه‌های مورد آزمایش و RSA ، درصد مهار رادیکال DPPH⁰ می‌باشد.

فعالیت ضد اکسیدانی معمولاً با شاخص IC₅₀ بیان می‌شود؛ IC₅₀ نشان‌دهنده غلظتی از نمونه است که می‌تواند ۵۰ درصد از رادیکال‌های آزاد را مهار کند.

۲-۶-۴- سویه‌های باکتریایی و شرایط رشد

در این پژوهش سویه‌های باکتری‌های استاندارد عامل ایجاد کننده عفونت‌های زخم‌های پوستی و ادراری انتخاب گردید که شامل یک باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس، یک باکتری گرم منفی اشریشیاکلی است. این سویه‌ها از سازمان پژوهش‌های علمی و فناوری ایران تهیه شد. سپس برای بررسی خواص ضدباکتریایی، سویه‌های باکتری ابتدا در محیط کشت آگار مغذی کشت داده شده و بعد در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انکوبه داده شدند.

۲-۶-۵- روش انتشار در چاهک آگار

آزمایش به روش انتشار در چاهک آگار و مطابق با استانداردهای CLSI انجام گرفت. پلیت‌های حاوی محیط مولر هینتون آگار تهیه و چاهک‌هایی با قطر ۶ میلی‌متر در آن‌ها ایجاد شد. ۱۰۰ میکرولیتر از سوسپانسیون باکتریایی (با کدورت نیم مک‌فارلند) به طور یکنواخت روی سطح محیط کشت داده شد. نمونه‌ها در دی‌متیل سولفوکسید حل شده تا به غلظت ۶۰ میلی‌گرم در میلی‌لیتر برسند و سپس ۱۰ میکرولیتر (معادل ۶۰۰ میکروگرم) از نمونه داخل چاهک‌ها ریخته شد. پلیت‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه انکوبه شدند و فعالیت ضدباکتریایی با اندازه‌گیری قطر حاله عدم رشد تعیین گردید. در این آزمایش، دیسک جنتامایسین (۱۰ میکروگرم) به عنوان کنترل مثبت و دی‌متیل سولفوکسید به عنوان کنترل منفی استفاده شدند. در نهایت، قطر حاله عدم رشد بر حسب میانگین \pm انحراف معیار گزارش گردید [۴۳].

۲-۷-۲- فیتوستنز نانوذرات نقره

۲-۷-۲-۱- سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره هیدروآتانولی

محلول ۱ - مطابق با بخش ۲-۵ از عصاره هیدروآتانولی تهیه شده به روش ریزموج استفاده می‌شود.

محلول ۲ - محلول نقره نیترات ۰/۱ میلی مولار تهیه شد.

در ادامه، مقادیر مشخصی از محلول‌های ۱ و ۲ با یکدیگر مخلوط شدند و برای کامل شدن واکنش، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای

از آن است که مقدار ترکیبات فنولی موجود در عصاره مورد مطالعه، به طور قابل توجهی بیشتر از ترکیبات فلاونوئیدی آن است.

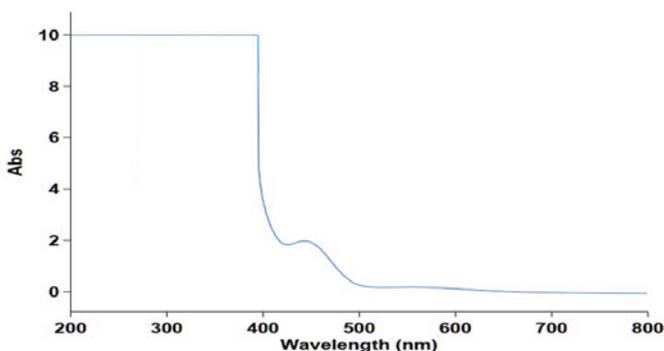
جدول ۳. مقادیر کل ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens*

مقدار کل ترکیبات فنولی (mg GAE/g)	مقدار کل ترکیبات فلاونوئیدی (mg QUE/g)
۱۸۵/۴۹±۳	۶۹/۲۸±۲

۲-۳-۲- مشخصه‌یابی نانوذرات نقره سنتز شده

۳-۲-۱- بررسی طیف‌سنجی مرئی - ماوراء بنفش

در این پژوهش نظارت بر فرآیند احیا زیستی یون نقره به Ag-NPs به وسیله روش طیف‌سنجی مرئی - ماوراء بنفش انجام شد. در این روش از طیف‌سنجی، زمانی که اندازه ذرات به مرتبه نانومتر می‌رسند، جذب مشاهده می‌شود که منشأ آن تشدید پلاسمون سطحی است. بر این اساس، مطابق با شکل ۲ پیک جذب ناشی از پلاسمون سطحی Ag-NPs حداکثر پیکی در طول موج ۴۴۵ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۲. طیف‌سنجی مرئی - ماوراء بنفش Ag-NPs سنتز شده با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. Graveolens*

۳-۲-۲- بررسی طیف‌سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه

طیف مربوط به مادون قرمز تبدیل فوریه، عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* قبل و بعد از انجام واکنش با نقره نیترات در شکل ۳ نشان داده شده است. مقایسه این دو طیف

اتاق سانتریفوژ شد تا Ag-NPs رسوب کنند. زمانی که مقادیر مشخصی از عصاره با مقادیر مشخصی از نقره نیترات در دمای محیط با یکدیگر ترکیب شدند، Ag-NPs تشکیل می‌شوند [۴۴].

۲-۷-۲- مشخصه‌یابی نانوذرات نقره

شناسایی Ag-NPs سنتز شده با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens*، با کمک روش‌های طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش (UV-Vis)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد [۴۵-۴۷].

۲-۷-۳- بررسی خواص زیستی نانوذرات نقره

مطابق با بخش‌های ۲-۶-۳ و ۲-۶-۵ فعالیت ضد اکسیدانی و فعالیت ضد باکتریایی Ag-NPs سنتز شده با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* مورد ارزیابی قرار گرفت [۴۸-۵۰].

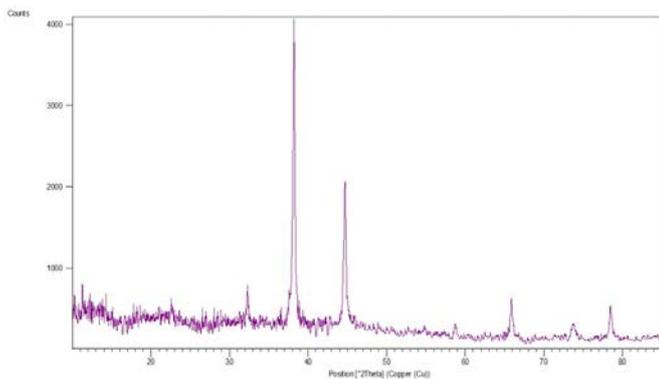
۲-۸- محاسبات آماری

داده‌های بدست‌آمده از این پژوهش حاصل سه بار تکرار آزمایش بوده و به صورت (میانگین ± انحراف معیار) گزارش شده‌اند. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها نیز با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۶ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مقادیر فنول و فلاونوئید کل عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens*

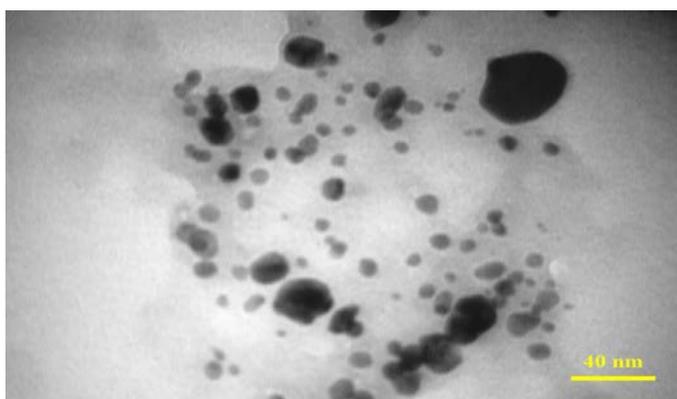
با توجه به جدول ۳ نتایج نشان داد که مقدار کل ترکیبات فنولی در عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens*، بر اساس معادله خط منحنی استاندارد گالیک اسید، برابر با $49/185 \pm 3$ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (با سطح معناداری ۰.۵٪) محاسبه شد. همچنین، مقدار کل ترکیبات فلاونوئیدی این عصاره بر اساس معادله خط منحنی استاندارد کوئرستین، برابر با $28/69 \pm 2$ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر تعیین گردید ($P < 0.05$). این یافته‌ها حاکی



شکل ۴. الگوی پراش پرتو اشعه ایکس Ag-NPs سنتز شده با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens*

۳-۲-۳- بررسی میکروسکوپ الکترونی عبوری

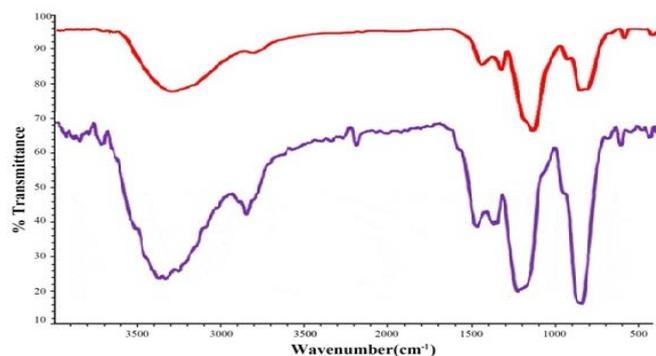
تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به طور خاص برای تعیین شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده به کار می‌روند. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری بدست آمده سنتز نانوذرات را با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* نشان می‌دهد که ساختار نانوذرات کروی است و اندازه نانوذرات ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. همچنین میانگین اندازه ذرات 70 ± 15 نانومتر گزارش گردید که با نتایج بخش پراش اشعه ایکس مطابقت دارد. شایان ذکر است که هاله ابرمانندی که در تصاویر حول نانوذرات مشاهده می‌شود، بافت گیاهی است که در سایر روش‌های سنتز نانوذرات مشاهده نمی‌شود.



شکل ۵. تصویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی عبوری Ag-NPs سنتز شده با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. Graveolens*

۳-۲-۵- بررسی خواص ضد اکسیدانی به روش DPPH^o

توان عصاره عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* در سنتز نانوذرات نقره را نشان می‌دهد. همان طوری که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پیک‌هایی مربوط به گروه‌های عاملی فعال در نواحی مختلف وجود دارند که بیانگر این است که نانوذرات نقره به وسیله مواد موثره (متابولیت‌های ثانویه) موجود در عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* عامل‌دار شده‌اند (رنگ قرمز: Ag-NPs و رنگ بنفش: عصاره هیدروآتانولی). در واقع این تغییرات در پیک‌ها نشان‌دهنده مشارکت متابولیت‌های ثانویه مانند ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، ترپنوئیدها و غیره است که در فرآیند کاهش یون‌های نقره و سپس عمل کردن به عنوان عامل پوشش‌دهنده برای جلوگیری از تجمع Ag-NPs نقش دارند.



شکل ۳. طیف‌سنجی مادون قرمز- تبدیل فوریه Ag-NPs سنتز شده با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. Graveolens* (قرمز) و عصاره آتانولی برگ‌های *P. Graveolens* (بنفش).

۳-۳-۲- بررسی الگوی پراش پرتو اشعه ایکس

برای اطمینان از سنتز Ag-NPs با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens*، ساختار نانوذرات با دستگاه پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به شکل ۴ حضور پیک‌های ظاهر شده مربوط به صفحات کریستالی از قبیل (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در نمونه سنتز شده مشاهده می‌شود که با الگوی پراش پرتوی ایکس کتابخانه دستگاه پراش پرتوی ایکس فاز مربوط به نقره مطابقت دارد. شایان توجه است که در الگوی پراش پرتو ایکس، پیک‌های اضافی مربوط به فازهای آمورف و همین طور ناخالصی‌هایی می‌باشد که در بافت گیاه وجود داشته است.

بدین منظور، حرف a مربوط به Ag-NPs است که بیشترین هاله عدم رشد (بیشترین اثر) را داشته و حرف b نیز مربوط به کنترل مثبت (آنتی‌بیوتیک جنتامایسین) است و در نهایت حرف c که مربوط به عصاره می باشد کمترین اثر را داشته است.

۴- نتیجه گیری

پژوهش حاضر با موفقیت روشی سازگار با محیط زیست برای سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* ارائه می‌دهد که نیاز به مواد شیمیایی سمی و پر هزینه را مرتفع می‌سازد. همچنین نتایج مشخصه‌یابی نشان داد که نانوذرات سنتز شده دارای ساختار مکعبی مرکز پر (FCC) و با شکل تقریباً کروی با اندازه ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که با موفقیت با استفاده از مواد موثره موجود در عصاره گیاه عامل‌دار و تثبیت شده‌اند. مهم‌تر این که، ارزیابی‌های زیستی، برتری نانوذرات نقره سنتز شده با IC_{50} برابر ۰/۱۹ میکروگرم بر میلی‌لیتر نسبت به عصاره خام با IC_{50} برابر ۰/۴۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر را در فعالیت ضد اکسیدانی مهار رادیکال ($DPPH^0$) و علاوه بر این فعالیت ضد باکتریایی قوی‌تر به ویژه در برابر باکتری‌های گرم مثبت و منفی مورد پژوهش از قبیل استافیلوکوکوس اورئوس و اشیریشیاکلی نسبت به آنتی‌بیوتیک کنترل مثبت (جنتامایسین) تایید کرد. در مجموع نتایج حاکی از این است که روش سنتز سبز با استفاده از عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* نه تنها یک مسیر عملی برای تولید Ag-NPs فراهم می‌کند، بلکه می‌تواند محصولاتی با پتانسیل کاربردی بالا در صنایع دارویی و پزشکی به عنوان عوامل ضد میکروبی و ضد اکسیدانی مؤثر را ایجاد کند.

مراجع

1. T.G. Amabye, Nat. Prod. Chem. Res. 3 (6), 198 (2015).
2. G. Nigussie, M. Alemu, F. Ibrahim, Y. Werede, M. Tegegn, S. Neway, M.E. Annisa, Int. J. Second. Metab. 8 (2), 136–151 (2021).

نتایج خواص ضد اکسیدانی به روش $DPPH^0$ بر اساس معادله خط منحنی استاندارد ($Y=44/42 X, R^2=0/998$) محاسبه شد. در این سنجش از آسکوربیک اسید به عنوان کنترل مثبت استفاده گردید که مقدار IC_{50} آن ۰/۱۱۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر گزارش گردید. از این رو، جدول ۴ نتایج درصد مهار رادیکال آزاد و مقدار IC_{50} مربوط به عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* و Ag-NPs سنتز شده با استفاده از آن به ترتیب (۵۱/۲۵ ± ۰/۳) و (۷۴/۰ ± ۸۶/۱) میکروگرم بر میلی‌لیتر با سطح معناداری ۵٪ تعیین و محاسبه گردید ($P<0.05$).

جدول ۴. درصد مهار رادیکال آزاد و مقدار IC_{50} .

نمونه	مهار رادیکال آزاد (%)	IC_{50} (μg/ml)
عصاره هیدروآتانولی	۵۱/۲۵ ± ۰/۳	۰/۴۵
نانوذرات نقره	۷۴/۰ ± ۸۶/۱	۰/۱۹

۳-۲-۶- بررسی فعالیت ضد باکتریایی به روش دیسک دیفیوژن

سنجش فعالیت ضد باکتریایی عصاره هیدروآتانولی برگ‌های *P. graveolens* و Ag-NPs سنتز شده با استفاده از آن، مطابق با دستورالعمل موجود در بخش تجربی انجام شد. از این رو جدول ۵، قطر هاله عدم رشد را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که نانوذرات نقره سنتز شده فعالیت ضد باکتریایی قوی‌تری نسبت به آنتی‌بیوتیک جنتامایسین نشان دادند، در حالی که عصاره خالص ضعیف‌تر از آنتی‌بیوتیک مذکور بود. مطابق با جدول ۵ حروف متفاوت a، b و c در هر ستون نشان‌دهنده وجود اختلاف آماری معنی‌دار بین گروه‌های مورد مطالعه در سطح احتمال ۵ درصد ($P<0.05$) بر اساس آزمون چند دامنه ای Duncan's می باشد.

جدول ۵. فعالیت ضد باکتریایی به روش دیسک دیفیوژن (قطر هاله عدم رشد).

استافیلوکوکوس اورئوس (mm)	اشیریشیاکلی (mm)	
۲۹ ± ۰/۵ ^a	۲۳ ± ۰/۳ ^a	نانوذرات نقره
۲۷ ± ۰/۰ ^b	۲۰ ± ۰/۰ ^b	آنتی‌بیوتیک جنتامایسین
۱۸ ± ۰/۱ ^c	۱۵ ± ۰/۳ ^c	عصاره هیدروآتانولی

- L. Gomez-Gomez, E. Niza, *Molecules* 26 (15), 4696 (2021).
14. A.K. Biswal, P.K. Misra, *Mater. Chem. Phys.* 250, 123014 (2020).
15. S. Dawadi, S. Katuwal, A. Gupta, U. Lamichhane, R. Thapa, S. Jaisi, G. Lamichhane, D.P. Bhattarai, N. Parajuli, *J. Nanomater.* 2021 (1), 6687290 (2021).
16. M. Tariq, K.N. Mohammad, B. Ahmed, M.A. Siddiqui, J. Lee, *Molecules* 27 (15), 4754 (2022).
17. S. Rajput, D. Kumar, V. Agrawal, *Plant Cell Rep.* 39, 921–939 (2020).
18. P. Hanachi, Z. Gharari, H. Sadeghinia, T.R. Walker, *J. Mol. Struct.* 1265, 133325 (2022).
19. M. Malik, M.A. Iqbal, Y. Iqbal, M. Malik, S. Bakhsh, S. Irfan, R. Ahmad, P.V. Pham, *Inorg. Chem. Commun.* 145, 109980 (2022).
20. K. Selvam, C. Sudhakar, A.R. Prasath, *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 57, 103094 (2024).
21. H.M. Abuzeid, C.M. Julien, L. Zhu, A.M. Hashem, *Crystals* 13 (11), 1576 (2023).
22. P.K. Dikshit, J. Kumar, A.K. Das, S. Sadhu, S. Sharma, S. Singh, P.K. Gupta, B.S. Kim, *Catalysts* 11 (8), 902 (2021).
23. J.A. Kumar, T. Krithiga, S. Manigandan, S. Sathish, A.A. Renita, P. Prakash, B.N. Prasad, T.P. Kumar, M. Rajasimman, A. Hosseini-Bandegharai, D. Prabu, *J. Clean. Prod.* 324, 129198 (2021).
24. K.T. Tadele, T.O. Abire, T.Y. Feyisa, *J. Nanomed.* 4, 1040 (2021).
25. D. Gupta, A. Boora, A. Thakur, T.K. Gupta, *Environ. Res.* 231, 116316 (2023).
3. N. Fareed, S. Nisa, Y. Bibi, A. Fareed, W. Ahmed, M. Sabir, S. Alam, A. Sajjad, S. Kumar, M. Hussain, A. Syed, *J. King Saud. Univ. Sci.* 35 (2), 102477 (2023).
4. H. Fongang, A.T. Mbaveng, V. Kuete, *Adv. Bot. Res.* 106, 1–20 (2023).
5. R.D. Prasad, P.D. Sarvalkar, N. Prasad, R.S. Prasad, R.B. Prasad, R.R. Prasad, S. Prasad, B. Gour, S.U. Barade, R.N. Deshmukh, B.G. Karhu, *ES Food Agrofor.* (2024).
6. D. Suhag, P. Thakur, A. Thakur, in *Integrative Nanomaterials and Their Applications*, ed. By D. Suhag, A. Thakur (Elsevier, 2023), pp. 1–17.
7. C. Sudhakar, M. Poonkothai, T. Selvankumar, K. Selvam, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (14), 11434–11445 (2022).
8. K. Selvam, C. Sudhakar, B. Senthilkumar, V. Sakthivel, A. Ragu Prasath, V. Sangameshwaran, *Waste Biomass Valoriz.* (2024).
9. S. Hemmati, A. Rashtiani, M.M. Zangeneh, P. Mohammadi, A. Zangeneh, H. Veisi, *Polyhedron* 158, 8–14 (2019).
10. D. Sharma, S.S. Gulati, N. Sharma, A. Chaudhary, *Emergent Mater.* 5 (6), 1649–1678 (2022).
11. N. Konappa, A.C. Udayashankar, N. Dhamodaran, S. Krishnamurthy, S. Jagannath, F. Uzma, C.K. Pradeep, S. De Britto, S. Chowdappa, S. Jogaiah, *Biomolecules* 11 (4), 535 (2021).
12. A.R. Gul, F. Shaheen, R. Rafique, J. Bal, S. Waseem, T.J. Park, *Chem. Eng. J.* 407, 127202 (2021).
13. M. Mondéjar-Lopez, A.J. Lopez-Jiménez, M. Abad-Jorda, A. Rubio-Moraga, O. Ahrazem,

38. R.P.I. Tormena, M.M.S. Santos, A.O. Silva, F.M. Félix, J.A. Chaker, D.O. Freire, S.E. Moya, I.C.R. Silva, M.H. Sousa, RSC Adv., 14(30), 22035-22043. (2024).
39. R.V. Hemavathy, R. Kattupalli, V. Sridevi, H.T. Hamzah, K.S.N.V. Prasad, P.R. Yaashikaa, Mater. Lett., 372, 137075 (2024).
40. A. Asgharian, S. Ojani, J. Phytochem. Biochem. 1 (1), 1-5 (2017).
41. S. Ojani, N. Montazeri, M. Mohammadi Zeydi, M. Ghane, Iran. J. Biol. Sci. 18, 49-62 (2023). (In Persian)
42. S. Ojani, N. Montazeri, M.M. Mohammadi Zeydi, M. Ghane, NCMBJ 14 (56), 83-9 (2024).
43. S. Ojani, Evaluation of Antibacterial Effect and Toxicity of Synthesized Selenium Nanoparticles using Polylophium involucreatum (Pall.) Boiss. Seed Hydroalcoholic Extract on K562 & 8305 C Cancer Cell Lines, Ph.D. Thesis. (Islamic Azad University, Tonekabon Branch, 2024). (In Persian)
44. S. Ojani, Quantitative and qualitative study of the essential oil and alcoholic extract of the Polylophium involucreatum (Pall.) Boiss. harvested in the highlands of Ramsar using microwave irradiation and its use to synthesis of silver nanoparticles, M.Sc. Thesis. (Islamic Azad University, Tonekabon Branch, 2015). (In Persian)
45. B. Azari, A. Pourahmad, B. Sadeghi, M. Mokhtary, J. Coord. Chem., 76(2), 219-231 (2023).
46. M. Pourjafari, M. Ghane, H. Kaboosi, B. Sadeghi, A. Rezaei, J. Biomed. Nanotechnol., 18(4), 1196-1204 (2022).
47. B. Sadeghi, R.A.R. Vahdati, Appl. Surf. Sci., 258(8), 3415-3419 (2012).
26. W.W. Melkamu, L.T. Bitew, Heliyon 7 (11), e08459 (2021).
27. P. Kanniah, P. Chelliah, J.R. Thangapandi, G. Gnanadhas, V. Mahendran, M. Robert, Int. J. Biol. Macromol. 189, 18-33 (2021).
28. S. Ojani, F. Gholamreza Fahimi, M. Mohammadi, M. Pashaei, J. Nat. Environ., 78, 87 (2025).
29. R. Kaliammal, G. Parvathy, G. Maheshwaran, K. Velsankar, V.K. Devi, M. Krishnakumar, S. Sudhahar, Adv. Powder Technol. 32 (11), 4408-4419 (2021).
30. K. Pourshamsian, S. Ojani, Planta Med. 82 (5), 62 (2016).
31. D. Chugh, V.S. Viswamalya, B. Das, J. Genet. Eng. Biotechnol. 19 (1), 126 (2021).
32. S. Ojani, N. Montazeri, M. Mohammadi Zeydi, M. Ghane, Pharm. Chem. J., 58(11), 1659-1668 (2025).
33. N.N. Saifuddin, S.N. Matussin, Q. Fariduddin, M.M. Khan, Bioprocess Biosyst. Eng., 47(8), 1119-1137 (2024).
34. A.H.A. Kamel, H. Meriem, F. Abdelkader, K. Trop. J. Nat. Prod. Res. 6, 1547-1569 (2022).
35. R. Gevrenova, G. Zengin, V. Balabanova, A. Szakiel, D. Zheleva-Dimitrova, Plants (Basel) 13 (18), 2612 (2024).
36. M. Mohammadlou, H. Jafarizadeh-Malmiri, H. Maghsoudi, Green Process. Synth., 6(1), 31-42 (2017).
37. M. Kgatshe, O.S. Aremu, L. Katata-Seru, R. Gopane, J. Nanomater., 2019(1), 3501234 (2019).

48. A. Nazemi, M. Hashemi, M.R. Khataminejad, K. Pourshamsian, Med. Sci. J. Islamic Azad Univ. Tehran Med. Branch. (2005).
49. K. Pourshamsian, N. Montazeri, Z. Barami, Asian J. Chem., 24, 3019 (2012).
50. A. Nasrollahi, KH. Pourshamsian, P. Mansourkiaee, Int. J. Nano Dimens., 191 (2011)



Synthesis of Ag-NPs using the hydroethanolic extract of *pelargonium graveolens* L'Hèr. leaves and the evaluation of its antioxidant and antibacterial activities

Khalil Pourshmasian*, Shahab Ojani

Department of Chemistry, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran.

Abstract: Nanoparticles have significant applications in various fields, including antimicrobial research, cancer, drug delivery systems, and biomedical applications. Among these, silver nanoparticles (Ag-NPs) are among the most widely used nanoparticles in the field of nanotechnology. *Pelargonium graveolens* L'Hèr. from the family (Geraniaceae) is famous for its traditional use as a flavoring, ornamental, and medicinal plant. Therefore, the aim of the present study was to synthesize Ag-NPs using hydroethanolic extract of *P. graveolens* leaves and investigate its antioxidant and antibacterial properties. In this regard, Ag-NPs were synthesized using hydroethanolic extract of *P. graveolens* leaves by microwave method. Ultraviolet-visible UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, and transmission electron microscopy were employed for analysis. Subsequently, the antibacterial activity of the synthesized Ag-NPs was evaluated against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Next, the antioxidant activity was measured using the DPPH⁰ free radical scavenging assay. UV-Vis spectroscopy showed surface plasmon resonance for the synthesized Ag-NPs at a wavelength of 445 nm. Fourier transform infrared spectroscopy showed that the Ag-NPs were functionalized with biomolecules. The X-ray diffraction pattern of Bragg peaks (111), (200), (220) and (311) confirmed the face-centered cubic crystal structure. Transmission microscope images revealed a spherical structure and a size of 40 to 100 nm for the Ag-NPs. The Ag-NPs exhibited stronger antibacterial activity compared to the antibiotic Gentamicin. Additionally, the free radical inhibition percentage and its IC₅₀ value were reported as 74.86 ± 0.1% and 0.19 µg/mL, respectively. Consequently, these nanoparticles can be utilized in the fields of medicine and pharmacy.

Keywords: *Pelargonium graveolens* L'Hèr., Silver nanoparticles, X-ray diffraction, Antibacterial activity, DPPH⁰.

زغال زیستی: مروری جامع بر فرآیندهای تولید، اصلاح و کاربردها

محسن نکویی نیا^{*}، سید حسین بنی طباطبائی، علیرضا آل ابراهیم

بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی اصفهان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران.

چکیده: زغال زیستی (بیوچار) به عنوان یک ماده جامد غنی از کربن، پایدار و متخلخل، در سال های اخیر به دلیل ویژگی های منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی خود، توجه گسترده ای در حوزه های مختلف همچون کشاورزی، محیط زیست و شیمی به خود جلب کرده است. این ماده از پیرولیز زیست توده در شرایط محدود اکسیژن تولید می شود و بسته به نوع ماده اولیه و فرآیند تولید، دارای خواص متفاوتی از جمله تخلخل، مساحت سطح، گروه های عاملی و پایداری شیمیایی است. هدف از نگارش این مقاله مروری، ارائه تصویری جامع از فرآیندهای تولید، ویژگی های فیزیکی-شیمیایی، روش های اصلاح و کاربردهای متنوع زغال زیستی و همچنین تبیین نقش آن در مدیریت پایدار منابع و کاهش آلودگی های زیست محیطی است. در این مقاله، ابتدا فرآیندهای گرمایشیمیایی اصلی شامل پیرولیز، گازی سازی، برشته سازی و کربنی شدن هیدروترمال معرفی شده و سپس تأثیر شرایط عملیاتی و ترکیب زیست توده اولیه بر کیفیت زغال زیستی بررسی گردیده است. همچنین روش های اصلاح و فعال سازی فیزیکی، شیمیایی و زیستی مرور شده که می توانند ویژگی های سطحی و ظرفیت جذب زغال زیستی را بهبود بخشند. در ادامه، کاربردهای گسترده زغال زیستی در حذف آلاینده های آلی و معدنی، ترسیب کربن، اصلاح خاک، استفاده به عنوان کاتالیزگر و ذخیره انرژی مورد بحث قرار گرفته است.

واژگان کلیدی: زغال زیستی، پیرولیز، حذف آلاینده ها، ترسیب کربن.

mohsen.nnia@gmail.com, m_nekoeinia@areeo.ac.ir

زغال زیستی توسط آن تولید می شود، تأثیر قابل توجهی بر ویژگی های زغال زیستی، از جمله غلظت اجزای عنصری، چگالی، تخلخل و pH دارد که در مجموع بر مناسب بودن زغال زیستی برای کاربردهای مختلف تأثیر می گذارند [۲]. این ماده در سال های اخیر به دلیل ویژگی های خاصی نظیر گروه های عاملی سطحی، مساحت سطح بزرگ، تخلخل زیاد، ظرفیت جذب قابل توجه، قابلیت تبادل یونی، مقاومت در برابر تجزیه و رفتار کاتالیزگری به طور گسترده در اصلاح خاک، ترسیب کربن، تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است [۳-۵].

۱- مقدمه

زغال زیستی (بیوچار) یک محصول جامد و غنی از کربن است که از عملیات حرارتی پیرولیز زیست توده تحت اتمسفر با اکسیژن محدود به دست می آید [۱]. زغال زیستی به دلیل طیف وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی، کاربردهای بالقوه ای در بخش های مختلف از کشاورزی تا صنعتی در سال های اخیر پیدا کرده است. شواهد اخیر نشان می دهد که ماده اولیه و روشی که

¹ Biochar
² Biomass

است. علاوه بر این، تحقیقات تأیید کرد که مواد آلی کربنی شده در تراپرتا ناشی از احتراق ناقص بدست آمده است که امروزه به عنوان زغال زیستی شناخته می‌شود. از آنجا که تقریباً هر شکلی از مواد آلی طبیعی را می‌توان به زغال زیستی تبدیل کرد، اکنون تحقیقات قابل توجهی به تشکیل زغال زیستی از طریق فرآیندهای مختلف گرمایش بقایای گیاهی در غیاب اکسیژن اختصاص داده شده است [۷].

۲- فرآیندهای گرمایشیمیایی تولید زغال زیستی

مطالعات گسترده ای نشان می‌دهد که مواد و فرآیند تولید زغال زیستی به طور قابل توجهی برخواص زغال زیستی، مانند غلظت عناصر تشکیل دهنده، چگالی، تخلخل و pH تأثیرگذار است که همه این موارد بر کاربردهای متنوع زغال زیستی تأثیرگذار است [۳]. زغال زیستی می‌تواند توسط فرآیندهای گرمایشیمیایی با اکسیژن محدود نظیر پیرولیز، گازی‌سازی^۹؛ برشته سازی^{۱۰} و کربنی شدن هیدروترمال^{۱۱} تولید شود [۹]. این فرآیندها از گرمای شدید برای تجزیه پیوندهای مواد آلی استفاده می‌کنند و محصولات حاصل این فرآیندها می‌تواند مایع (روغن زیستی)، جامد (زغال زیستی) و گاز (گاز سنتز)^{۱۲} باشد [۱۰]. میزان بازده محصولات (مایع، جامد و گاز) به طرز چشمگیری به نوع فرآیندهای گرمایشیمیایی، شرایط فرآیند از جمله نرخ گرمایش، دما، زمان ماندگاری و همچنین مواد اولیه بکاررفته وابسته است که در ادامه به تفصیل به آنها پرداخته خواهد شد. فرآیندهای تبدیل گرمایشیمیایی و شرایط فرآیندی آنها در شکل ۱ آورده شده است.

۲-۱- پیرولیز

فرآیند تجزیه حرارتی مواد آلی در یک محیط عاری از اکسیژن در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد، پیرولیز نامیده می‌شود. این فرآیند یک راهکار جایگزین برای تبدیل زیست‌توده زائد به محصولات با ارزش افزوده مانند زغال زیستی، روغن

اصطلاح زغال زیستی علی‌رغم کاربرد چند هزار ساله یک مفهوم نسبتاً جدید است که در رابطه با مدیریت خاک و مسائل مربوط به ترسیب کربن^۱ پدیدار شده است و این اصطلاح برای مواردی که ماده آلی زغال‌شده^۲ به صورت عمدی و با هدف بهبود خواص خاک به آن اضافه شود وضع و استفاده می‌شود. این امر، زغال زیستی را از زغال چوب^۳ که به عنوان سوخت، صافی، عامل احیاکننده در فولادسازی یا به عنوان عامل رنگ‌آمیزی در صنعت یا هنر استفاده می‌شود، متمایز می‌کند [۶].

پاسخ به این سوال که زغال زیستی از دیدگاه شیمیایی و نه از دیدگاه تولید چیست، به دلیل طیف گسترده‌ای از زیست‌توده‌ها و شرایط پیرولیز مورد استفاده، بسیار دشوار است ولی ویژگی تعیین‌کننده زغال زیستی در این است که بخش آلی زغال زیستی دارای محتوای کربن بالایی است که عمدتاً شامل ترکیبات به اصطلاح آروماتیک است و برخلاف گرافیت، حلقه‌های آروماتیک در زغال زیستی به صورت صفحات کاملاً روی هم چیده شده و هم‌تراز قرار ندارند [۷]. در ساختار آروماتیک متراکم زغال‌های زیستی اشکال مختلفی از جمله کربن آمورف (که در دماهای پایین‌تر پیرولیز غالب است)، کربن توربوآستراتیک^۴ (که در دماهای بالاتر تشکیل می‌شود) و کربن گرافیتی^۵ وجود دارد [۸].

منشأ اولیه زغال زیستی به رودخانه آمازون برمی‌گردد، جایی که هزاران سکوی مرتفع از خاک سیاه و بسیار حاصلخیز برای اولین بار توسط کاوشگر هربرت اسمیت در سال ۱۸۷۹ کشف شد. با توجه به رنگ تیره و منشأ آن، این خاک تراپرتا^۶ (خاک سیاه سرخپوستان) نامگذاری شد. این خاک‌ها با محتوای کربن بالا، تا ۱۵۰ گرم کربن بر کیلوگرم خاک، در مقایسه با خاک‌های سایر مناطق (۲۰ تا ۳۰ گرم کربن بر کیلوگرم خاک) متمایز می‌شوند. محتوای کربن زیاد این نوع خاک، حتی صدها سال پس از رها شدن، پایداری این نوع مواد آلی در این خاک‌های تیره را اثبات می‌کند. مطالعات میدانی شواهدی را ارائه داده‌اند که نشان می‌دهد تراپرتا از طریق روش بریدن و سوختن ایجاد شده

¹ Carbon sequestration

² Charred organic matter

³ Charcoal

⁴ Turbostratic

⁵ Graphite

⁶ Terra preta

⁷ Black earth of the Indian

⁸ Slash and char

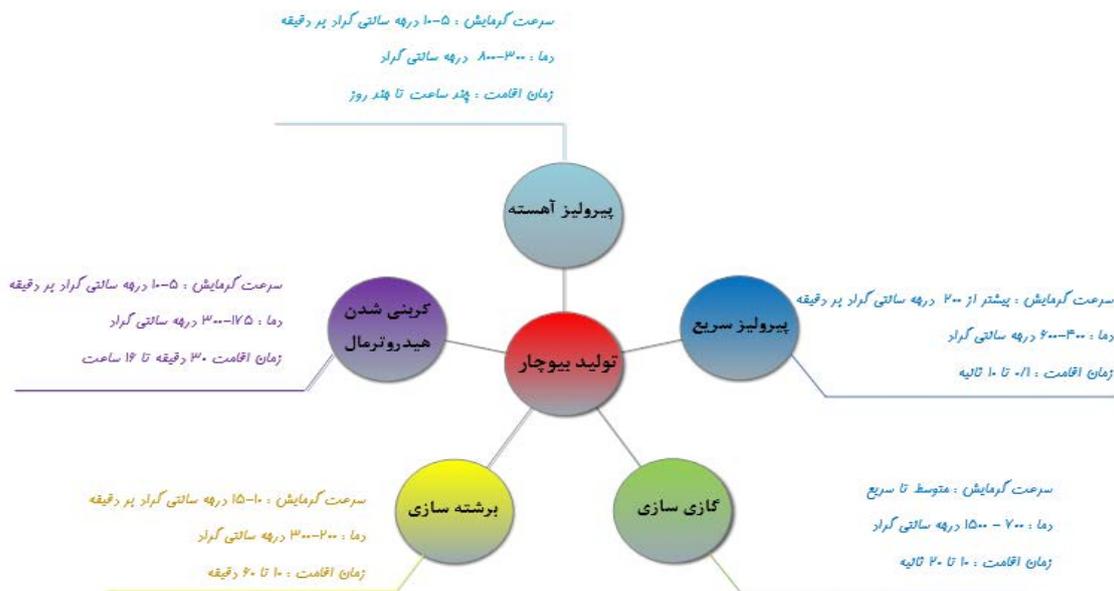
⁹ Gasification

¹ Torrefaction

¹ Hydrothermal carbonization

¹ Bio-oil

¹ Syngas



شکل ۱. مقایسه روش‌های اصلی تولید زغال زیستی [۵ و ۱۲].

تا ۱۰ ثانیه) انجام می‌شود [۵]. این فرآیند، زیست‌توده را به روغن زیستی، گاز سنتز و زغال تبدیل می‌کند و روغن زیستی محصول اصلی آن است. پیرولیز سریع به دلیل توانایی‌اش در تبدیل طیف وسیعی از مواد اولیه زیست‌توده به محصولات ارزشمند، یک فناوری امیدوارکننده برای تولید انرژی پایدار محسوب می‌شود. پیرولیز سریع می‌تواند تولید روغن زیستی را تا ۷۵ درصد افزایش دهد، زمانی که در دمای ۸۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ حرارت ۲۰۰ درجه سانتیگراد در دقیقه و حداکثر به مدت ۱۰ ثانیه انجام شود [۱۲].

۲-۲- گازی سازی

گازسازی یک روش گرمایشیمیایی برای تجزیه مواد کربنی به محصولات گازی یعنی گاز سنتز در حضور عوامل گازسازی مانند اکسیژن، هوا، بخار در دمای بالا (بالتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد) است [۹]. وقتی هوا به عنوان محیط اکسیدکننده استفاده می‌شود، گاز حاصل تقریباً حاوی ۸۵٪ گاز سنتز است که شامل H_2 ، CO ، CH_4 ، N_2 و C_2H_2 است [۹]. دمای واکنش بیشترین تأثیر را بر میزان و نوع گاز سنتز دارد. دماهای بالاتر تولید مونوکسید کربن و هیدروژن را افزایش اما تولید متان، دی‌اکسید کربن و هیدروکربن را کاهش می‌دهد [۱۲]. بازده تولید زغال زیستی در

زیستی و گاز سنتز است. در طول این فرآیند، اجزای لیگنوسلولزی مانند سلولز، همی‌سلولز و لیگنین تحت فرآیندهای از قبیل تجزیه پلیمری^۱، قطعه قطعه شدن^۲ و تشکیل اتصالات عرضی قرار می‌گیرند که منجر به حالت‌های مختلفی از محصولات جامد، مایع و گاز می‌شود [۹]. محصولات گازی مانند CO_2 ، CO ، H_2 ، CH_4 و رطوبت در طول این فرآیند آزاد می‌شوند [۱۱].

شرایط پیرولیز مانند دما، فشار و سرعت گرمایش، میزان تولید زغال زیستی را تعیین می‌کنند. به طور کلی، با افزایش دما در طول فرآیند پیرولیز، خروجی زغال زیستی کاهش و تولید گاز سنتز افزایش می‌یابد. پیرولیز را می‌توان بسته به نرخ گرمایش، دما، زمان ماند و فشار، به دو دسته پیرولیز آهسته و سریع طبقه‌بندی کرد [۱۲]. محدوده دمایی پیرولیز آهسته ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ گرمایش حدود ۱۰-۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه و طی زمان ماند طولانی (چند ساعت تا چند روز) است [۵]. کاهش دمای پیرولیز و افزایش زمان ماند پلیمریزاسیون را افزایش می‌دهد و منجر به تولید زغال زیستی بیشتر می‌شود [۱۳].

پیرولیز سریع زیست‌توده یک فرآیند تجزیه حرارتی است که در دماهای بالا (معمولاً ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد) در غیاب اکسیژن، با نرخ گرمایش سریع و زمان ماندگاری کوتاه (بین ۰/۱

¹ Depolymerization

² Fragmentation

³ Cross-linking

۲-۴- کربنی شدن هیدروترمال

هرگاه زیست‌توده های بکار رفته در تولید زغال زیستی رطوبتی بیش از ۳۰ درصد وزنی داشته باشد، قبل از پیرولیز نیاز به خشک شدن دارند [۲]. با توجه به اینکه اغلب زیست‌توده های موجود جهت تولید زغال زیستی مرطوب هستند (گاهی تا ۹۵ درصد وزنی)، از این ویژگی جهت تولید زغال زیستی به روش کربنی شدن هیدروترمال می توان استفاده کرد.

در طول این فرآیند، زیست‌توده مرطوب در یک راکتور بسته قرار می‌گیرد. برای حفظ پایداری، دما به تدریج افزایش می‌یابد و در دماهای مختلف، محصولات مختلفی تولید می‌شود. زغال زیستی در دمای زیر ۲۵۰ درجه سانتیگراد بدست می‌آید و به آن کربنی شدن هیدروترمال می‌گویند. روغن زیستی بین ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد تولید و به آن مایع‌سازی هیدروترمال می‌گویند و محصولات گازی مانند CO_2 ، CO ، H_2 و CH_4 که در دمای بالای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تولید می‌شود که به آن گازی‌سازی هیدروترمال می‌گویند [۹]. علاوه بر آن، محصول واسطه، ۵- هیدروکسی متیل فورفورال و مشتقات آن از طریق فرآیندهای آبگیری، قطعه قطعه شدن و ایزومریزاسیون تولید می‌شوند. این شیوه تولید زغال زیستی به عنوان یک روش مقرون به صرفه برای تولید زغال زیستی در نظر گرفته می‌شود، زیرا این فرآیند را می‌توان در دمای پایین حدود ۱۷۵ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد انجام داد. محصولی که از فرآیند هیدروترمال استفاده می‌کند، هیدروچار نامیده می‌شود تا محصول تولید شده از فرآیندهای خشک مانند پیرولیز و گازی‌سازی متمایز شود [۹].

فرآیند کربنی شدن هیدروترمال نسبتاً کم انتشار و بدون زباله‌های خطرناک است، زیرا از آب به عنوان تنها محیط واکنش تحت فشار و گرما استفاده می‌کند [۱۵]. در مقایسه با پیرولیز حرارتی خشک، این فرآیند باعث کربنیزاسیون و تجزیه لیگنین، سلولز و همی‌سلولزها در دماهای پایین می‌شود. بنابراین این شیوه به ویژه برای فرآوری مواد اولیه یا پسماندهای با رطوبت بالا، مانند جلبک‌ها و گیاهان آبی، مناسب است [۱۲].

۳- ویژگی های زغال زیستی

این روش به اندازه کافی قابل توجه نیست تا بتوان آن را به عنوان یک فناوری تولید زغال زیستی مناسب در نظر گرفت [۹].

۲-۳- برشته سازی

برشته سازی (تورفکشن)، نوعی از پیرولیز است که در دمای متوسط رخ می‌دهد و مستلزم گرم کردن تدریجی ماده تا دمای بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد (کمتر از ۱۱ درجه سانتیگراد بر ثانیه) در غیاب هوا و در فشار اتمسفر است. فرآیند برشته سازی آب و مواد فرار اضافی را خارج و با آزاد کردن مواد فرار آلی، پلیمرهای زیستی، سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین را تا حدی تجزیه می‌کند. این فرآیند به احتمال زیاد مواد جامد بیشتری نسبت به محصولات مایع یا گازی تولید می‌کند [۱۳].

کمیسیون زغال زیستی اروپا براساس تحقیقات به عمل آمده نسبت مولی اکسیژن به کربن در زغال زیستی را کمتر از ۰/۴ در نظر گرفته و بر این اساس مواد برشته شده که معمولاً نسبت مولی اکسیژن به کربن بسیار بیشتری دارند را نمی‌توان به عنوان زغال زیستی در نظر گرفت [۱۴].

زیست‌توده‌ی برشته‌شده دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی است که حد واسط بین مواد اولیه‌ی زیست‌توده و زغال است. برشته سازی عموماً یک فرآیند پیش‌فرآوری است که برای حذف رطوبت از زیست‌توده و متراکم کردن آن به کار می‌رود، از این رو هزینه‌ی انتقال را کاهش و ارزش حرارتی زیست‌توده را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، فرآیند برشته سازی، آبگریزی، قابلیت خردایش و زیست‌تخریب‌پذیری مواد زیست‌توده در مقایسه با منابع زیست‌توده اصلاح‌نشده را افزایش می‌دهد [۱۳].

برشته سازی می‌تواند به روش‌های برشته سازی بخار، مرطوب و اکسیداتیو انجام شود. در برشته سازی با بخار زیست‌توده با استفاده از بخار با دمای حداکثر ۲۶۰ درجه سانتیگراد و زمان ماند حدود ۱۰ دقیقه فرآوری می‌شود. در برشته سازی مرطوب که به آن کربنیزاسیون هیدروترمال نیز گفته می‌شود زیست‌توده با آب در دمای ۱۸۰ تا ۲۶۰ درجه سانتیگراد و زمان ماند ۲۴۰-۵ دقیقه فرآوری می‌شود. در برشته سازی اکسیداتیو زیست‌توده با عوامل اکسیدکننده مانند گازهایی که برای فرآیند احتراق برای تولید انرژی گرمایی استفاده می‌شوند، انجام می‌شود [۹].

زیستی است [۸]. افزایش درصد خاکستر طی افزایش دمای پیرولیز ناشی از افزایش غلظت اجزای معدنی حین احتراق ماده آلی و باقی ماندن مواد معدنی پس از کربنیزاسیون در زغال زیستی است [۱۸]. همچنین دلایل افزایش pH با افزایش دما به عوامل مختلفی نظیر افزایش محتوای خاکستر و گروه‌های عاملی اکسیژن دار در طول پیرولیز [۱۹] و کاهش گروه‌های عاملی اسیدی و ظهور گروه‌های عاملی بازی [۲۰] نسبت داده شده است. با این حال، افزایش pH عمدتاً به دلیل جداسازی نمک‌های قلیایی از مواد آلی به دلیل افزایش دمای پیرولیز رخ می‌دهد [۲۱]. بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد، نمک‌های قلیایی شروع به جدا شدن از بافت آلی می‌کنند و pH محصول را افزایش می‌دهند. در مقابل، سلولز و همی‌سلولزها در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه می‌شوند و اسیدهای آلی و مواد فنلی تولید می‌کنند که pH محصولات را کاهش می‌دهند. pH در دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتیگراد، زمانی که تمام نمک‌های قلیایی از ساختار پیرولیتیک آزاد می‌شوند ثابت می‌شود [۸].

افزایش دمای پیرولیز باعث افزایش در مساحت سطح و تخلخل زغال زیستی می‌شود. این امر به احتمال زیاد به دلیل تجزیه مواد آلی و تشکیل ریزمنافذ است [۲۲]. علاوه بر این، تخریب آلکیل‌های آلیفاتیک و گروه‌های استری و همچنین قرار گرفتن هسته لیگنین آروماتیک در معرض دماهای بالاتر پیرولیز ممکن است منجر به افزایش مساحت سطح شود [۲۳].

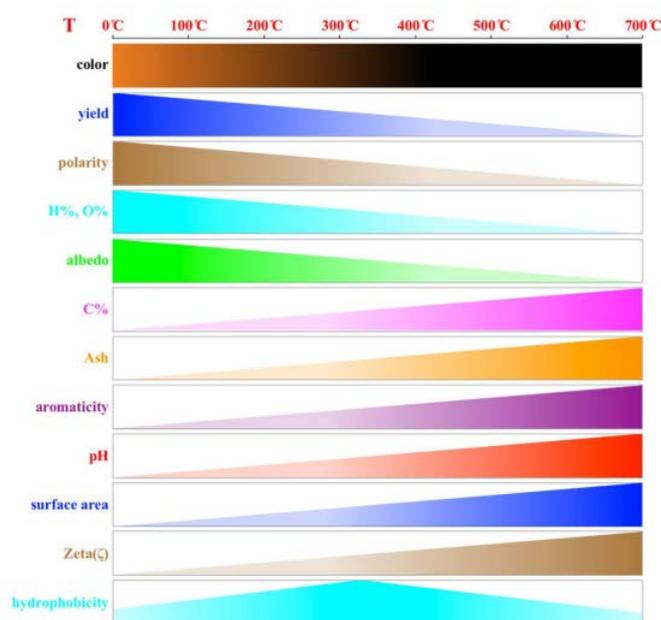
تغییرات آبگریزی زغال زیستی با افزایش دمای پیرولیز در شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش دمای پیرولیز، آبگریزی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که سطوح آروماتیک بطور ذاتی آب‌دوستی ملایمی دارند، اما جذب هیدروکربن‌ها روی سطح آروماتیک زغال زیستی در محدوده دمایی متوسط آب‌گریزی سطح زغال زیستی را افزایش می‌دهد [۸].

۴- مواد اولیه تولید زغال زیستی

زغال زیستی یک ماده جامد متخلخل است که با انواع مختلفی از زیست توده‌ها ساخته می‌شود. زیست توده یک ماده جامد زیستی، آلی یا غیرآلی پیچیده است که از موجودات زنده یا اخیراً زنده

در مقایسه با زیست توده اولیه که ماده‌ای زنده، رنگارنگ و غنی از آب با مساحت سطح کم است، زغال زیستی محصولی سیاه و غنی از کربن با مساحت سطح بالا و بدون ساختار سلولی است. در طول پیرولیز، ساختار زیست توده به روش‌های مختلف تغییر می‌کند و بر خواص زغال زیستی تأثیر می‌گذارد. صرف‌نظر از نوع فرایند گرمایشی، برخی ویژگی‌های زغال زیستی در حین تبدیل زیست توده به زغال زیستی بصورت کامل تغییر می‌کند که برخی از آنها در شکل ۲ فهرست شده‌اند [۱].

با افزایش دمای پیرولیز به ۱۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد، رنگ زیست توده از رنگ اصلی خود به سیاه تغییر می‌کند و قطبیت، محتوای هیدروژن، محتوای اکسیژن و میزان بازتابش نور زغال‌های زیستی کاهش می‌یابد. در مقابل، محتوای کربن، درصد خاکستر، آروماتیک بودن، pH، مساحت سطح و پتانسیل زتا با افزایش دمای پیرولیز افزایش می‌یابد [۱، ۸]. دلیل کاهش میزان اکسیژن و هیدروژن با افزایش دمای پیرولیز، دهیدراتاسیون و اکسیژن‌زدایی زیست توده در دماهای بالا و کاهش مقدار گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن و هیدروژن است [۱۶]. این کاهش (کاهش میزان اکسیژن و هیدروژن) و افزایش آروماتیسیت در طی پیرولیز منجر به کاهش میزان قطبیت زغال زیستی می‌شود [۱۷]. افزایش محتوای کربن با افزایش دمای پیرولیز به دلیل افزایش درجه پلیمریزاسیون و تشکیل ساختار کربنی متراکم‌تر در زغال



شکل ۲. تغییرات ویژگی‌های زغال زیستی با افزایش دمای پیرولیز [۱].

زغال زیستی است، در حالی که زیست‌توده با محتوی بالای لیگنین منجر به افزایش بازده زغال زیستی می‌شود. از سوی دیگر، سلولز تأثیر قابل توجهی در به حداکثر رساندن تولید روغن زیستی دارد، اما منجر به تولید زغال و گاز کمی می‌شود. به طور کلی سلولز موجود در زیست‌توده به تشکیل قطران کمک می‌کند، در حالی که محتوای بالای لیگنین برای تولید زغال مطلوب است [۸]. جدول ۱ میزان اجزای لیگنوسلولزی برخی از زیست‌توده‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱. ترکیب زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی مختلف از نظر میزان سلولز، همی‌سلولز و لیگنین [۳۰].

درصد اجزا		مواد اولیه	
سلولز	همی سلولز	لیگنین	
<u>مواد اولیه جنگلی (چوب‌های سخت و نرم)</u>			
۶۸	۲۰	۱۲	خمیر بامبو
۴۱/۶	۱۹/۶	۲۷/۰	چوب اکالیپتوس
۴۱/۷	۲۴/۸	۲۷/۴	بلوط
۴۲/۱	۳۲/۲	۲۶/۰	صنوبر
<u>مواد اولیه کشاورزی</u>			
۳۵/۰	۱۹/۰	۲۲/۰	سبوس برنج
۵۰-۴۰	۳۰-۲۰	۱۸-۱۰	کاه برنج
۵۲/۴	۱۸/۲	۱۸/۸	کاه گندم
۴۴-۳۲	۳۰-۲۴	۳۶-۱۲	کاه نیشکر
۴۵-۳۵	۱۰-۵	۵-۳	ساقه‌های آفتابگردان
۵۰-۲۵	۴۰-۲۰	۳۵-۱۰	پوست گردو
۵۸/۵	۱۴/۴	۲۱/۵	ساقه‌های پنبه

۵- اصلاح زغال زیستی

بر اساس نوع ماده اولیه زیست‌توده و طی تجزیه حرارتی، زغال‌های زیستی حاوی اکسیدهای دیرگداز مختلفی از قبیل Fe_2O_3 ، SiO_2 ، KCl ، Al_2O_3 ، $CaSO_4$ و $CaCO_3$ خواهند بود [۱۲].

مشتق شده است [۱۳]. زیست‌توده‌ای که اغلب به گیاهان یا مواد گیاهی اشاره دارد زیست‌توده لیگنوسلولزی نامیده می‌شود و از یک پلیمر آروماتیک (لیگنین) و پلیمرهای کربوهیدراتی (سلولز، همی‌سلولز) تشکیل شده است. زیست‌توده علاوه بر گیاهان و مشتقات آنها، شامل حیوانات، میکروارگانیسم‌ها، بخشی از گیاهان و مواد مشتق شده آنها است و به عنوان زیست‌توده غیر لیگنوسلولزی تعریف می‌شود. اجزای این نوع زیست‌توده عمدتاً شامل پروتئین‌ها، لیپیدها، ساکاریدها، مواد معدنی و همچنین بخشی از لیگنین و سلولز است [۲۴].

زیست‌توده‌های غیر لیگنوسلولزی مانند لجن فاضلاب، فضولات حیوانی، جلبک، خزه و اسکلت در مقایسه با زیست‌توده لیگنوسلولزی، به دلیل محتوای بالاتر فلزات سنگین و هتروآتم‌هایی مانند نیتروژن، فسفر و گوگرد، تهدیدات بیشتری برای محیط زیست دارند. فلزات سنگین موجود در آن می‌توانند در سیستم‌های آب حل شوند و منجر به آلودگی آب و تجمع در زنجیره‌های غذایی شوند. همچنین، حضور عناصر مغذی برای گیاهان نظیر نیتروژن و فسفر نیز در صورت وجود بیش از حد می‌توانند منجر به پر غذایی 'پهنه آبی' شوند [۲۵].

تولید زغال زیستی از طریق پیرولیز عموماً از سه مرحله پیش پیرولیز، پیرولیز اصلی و تشکیل محصولات کربنی تشکیل می‌شود [۲۶]. مرحله اول (از دمای محیط تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد) شامل تبخیر رطوبت و مواد فرار است. مرحله دوم (از ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد) شامل تبخیر و تجزیه سریع همی سلولزها و سلولز است و آخرین مرحله (بالای ۵۰۰ درجه سانتیگراد) شامل تخریب لیگنین و سایر مواد آلی با پیوندهای شیمیایی قوی‌تر است [۲۷]. بنابراین، علاوه بر شرایط پیرولیز از قبیل دما و سرعت گرمایش، تفاوت در محتوی لیگنین، سلولز و همی سلولز سه پلیمر اصلی تشکیل دهنده زیست‌توده لیگنوسلولزی بر پیچیدگی محصول نهایی تأثیرگذار است [۸].

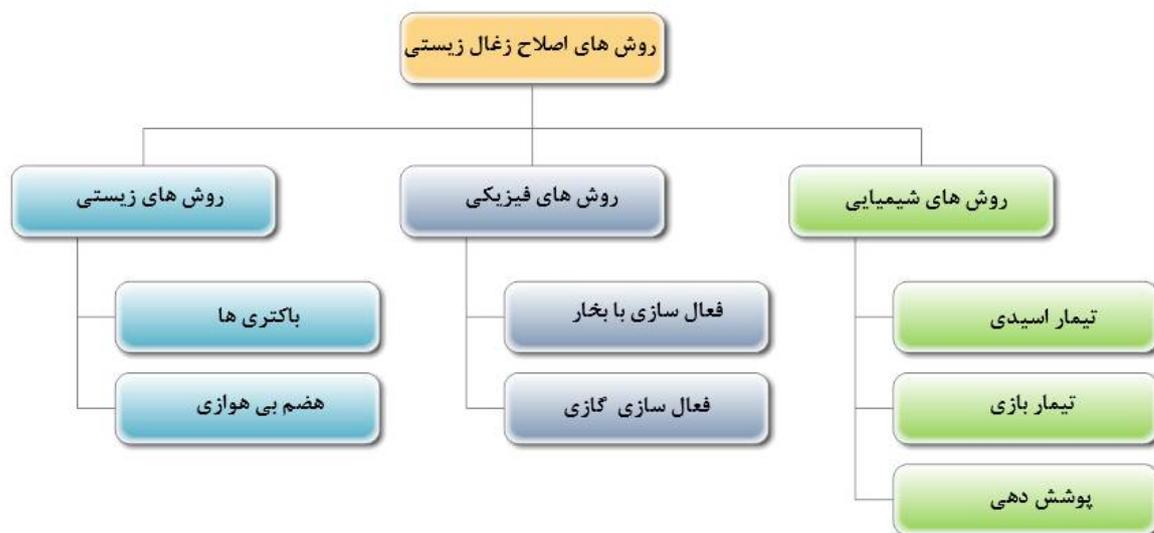
از میان ترکیب زیست‌توده، همی‌سلولز معمولاً اولین ماده‌ای است که تجزیه می‌شود، سپس سلولز و در نهایت لیگنین که به دمای بسیار بالایی نیاز دارد [۲۸]. نتیجه زیست‌توده با ترکیب همی‌سلولز بالا، تولید گاز سنتز بیشتر با کاهش بازده تولید روغن زیستی و

² Tar

¹ Eutrophication

در فعال‌سازی شیمیایی زغال زیستی از معرف‌های شیمیایی نظیر اسیدها (مانند HNO_3 ، HCl ، H_2SO_4 و H_3PO_4)، بازها (مانند $NaOH$ ، KOH و K_2CO_3)، اکسیدکننده‌ها (مانند H_2O_2 و $KMnO_4$) برای بهبود ویژگی‌های زغال زیستی استفاده می‌شود [۳۰]. دمای عملیاتی فعال‌سازی شیمیایی نسبتاً پایین است و زمان مورد نیاز در مقایسه با فعال‌سازی فیزیکی کوتاه است. با این حال، هزینه‌های اقتصادی برای فعال‌سازی شیمیایی بالا است [۹]. در میان روش‌های فعال‌سازی شیمیایی، تیمار اسیدی به این دلیل حذف برخی از ناخالصی‌های سطحی و بهبود ویژگی‌های منافذ زغال زیستی از جمله تخلخل و مساحت سطح بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، تیمار اسیدی می‌تواند گروه‌های عاملی اسیدی روی سطح زغال زیستی را افزایش دهد [۳۱]. اصلاح با استفاده از نمک‌های فلزی یا اکسیدهای فلزی می‌تواند ویژگی‌های جذبی، کاتالیزگری و مغناطیسی زغال زیستی را تغییر دهد [۳]. به عنوان مثال، زغال زیستی به دلیل بار منفی روی سطح زغال زیستی، ظرفیت جذب بسیار کمی برای رنگ‌های آنیونی دارد، اما اصلاح فلزی می‌تواند خواص سطحی زغال زیستی را تغییر دهد و ظرفیت جذب رنگ‌های آنیونی را بیشتر بهبود بخشد [۳]. زغال‌های زیستی مغناطیسی با ترکیب نانوذرات مغناطیسی، مانند Fe_2O_3 و Fe_3O_4 ، بر روی سطح زغال زیستی ایجاد می‌شوند. این عامل‌دار کردن، امکان حذف آسان زغال

علاوه بر این، سطح اکثر زغال‌های زیستی به دلیل حضور گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، دارای بار منفی هستند که باعث جذب کاتیون‌ها (مانند یون‌های فلزات سنگین) می‌شود [۲]. ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی زغال زیستی از جمله مساحت سطح، حجم منافذ، عرض منافذ و گروه‌های اکسیژن‌دار سطحی تولید شده از پیرولیز زیست توده به شیوه سنتی تحت تأثیر انواع مواد اولیه مورد استفاده و شرایط تولید قرار دارد و ممکن است کمتر از حد متوسط باشد [۱۲]. با توجه به کاربردهای متنوع زغال زیستی، محققان با استفاده از روش‌های مختلفی که در شکل ۳ نشان داده شده است ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی زغال زیستی را تغییر می‌دهند [۱۱]. در فعال‌سازی فیزیکی ساختار منافذ و حجم زغال زیستی بهبود می‌یابد. فعال‌سازی فیزیکی زغال زیستی عمدتاً شامل فعال‌سازی با بخار و فعال‌سازی گازی است [۹]. در طول فعال‌سازی با بخار، اکسیژن موجود در مولکول‌های آب با کربن روی سطح زغال زیستی مبادله می‌شود تا اکسیدهای سطحی تشکیل شود [۱۱]. در فعال‌سازی گازی، ترکیبات فرار حذف و منافذ بزرگ می‌شوند. علاوه بر این، خواص شیمیایی سطح مانند قطبیت، گروه‌های عاملی و آبگریزی توسط فعال‌سازی فیزیکی افزایش می‌یابد. از ویژگی‌های فعال‌سازی فیزیکی می‌توان به سادگی فرآیند، عدم نیاز به واکنشگرهای شیمیایی و هزینه پایین آن اشاره کرد [۹].



شکل ۳. روش‌های مختلف اصلاح زغال زیستی [۱۱].

زیستی از خاک و آب را با استفاده از میدان مغناطیسی فراهم می‌کند [۴].

اصلاح زیستی می‌تواند با استفاده از پیش‌تیمار زیستی زیست‌توده با استفاده از باکتری‌ها یا هضم بی‌هوازی انجام شود [۱۱]. این دو روش، مؤثرترین روش‌ها برای مهندسی زیستی زغال زیستی هستند. هضم بی‌هوازی زیست‌توده شامل استفاده از باکتری‌های بی‌هوازی برای تبدیل مواد آلی موجود در مواد اولیه است. سویه *اشریشیا کلی* برای تولید سوخت‌های زیستی و سایر محصولات با استفاده از مواد اولیه سلولزی استفاده می‌شود [۱۱]. همچنین، به عنوان مثال، پتانسیل زتا روی سطح زغال زیستی تولید شده پس از هضم بی‌هوازی به مقدار منفی بالاتری می‌رسد و بنابراین جذب کاتیون‌ها توسط گروه‌های عاملی افزایش می‌یابد [۳۲].

اخیراً یک مطالعه مروری به نقش روش‌های پیش‌آماده‌سازی مکانیکی، حرارتی، شیمیایی و زیستی بر ساختار زیست‌توده و تاثیر آنها در بازدهی و کیفیت محصولات مختلف پیرولیز (بیوگاز، روغن زیستی و زغال زیستی) پرداخته است [۳۳].

۶- کاربردهای زغال زیستی

سازگاری با محیط زیست، ارزان بودن، سهولت تهیه از زیست‌توده‌های مختلف با استفاده از روش‌های گرمایشیمیایی و کاربردهای وسیع در زمینه‌های کاهش تغییرات اقلیمی و کشاورزی پایدار، زغال زیستی را به حوزه‌ای مورد توجه در بین محققان تبدیل کرده است [۳۴]. از سوی دیگر این ماده به دلیل فراوانی مواد اولیه، مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد و ظرفیت تبادل یونی بالا به ماده جاذب مناسبی برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها تبدیل شده است [۱۱]. زغال زیستی همچنین می‌تواند برای کاربردهای دیگری مانند کاتالیزورها، کمپوست، ذخیره انرژی، ترسیب کربن و اصلاح خاک مورد استفاده قرار گیرد [۳].

۶-۱- پاکسازی آلاینده‌ها

آلاینده‌های معمول در محیط زیست شامل آلاینده‌های آلی غیرقطبی، آلاینده‌های آلی قطبی، آلاینده‌های آلی یونیزه شونده، یون‌های معدنی، فلزات سنگین و گازها هستند [۱]. مواد غنی از

¹ Escherichia coli

کربن به طور مؤثر آلاینده‌های آلی و معدنی را حذف می‌کنند و تفاوت در خواص فیزیکی-شیمیایی زغال زیستی مانند pH، مساحت سطح، تخلخل و وجود گروه‌های عاملی متنوع، آن را به ماده جاذب مناسبی برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها تبدیل کرده است [۱۱].

مکانیسم جذب آلاینده‌های آلی توسط زغال زیستی می‌تواند به صورت جذب و برهمکنش الکترواستاتیکی، برهمکنش‌های آبگریز و پیوند هیدروژنی باشد [۱۱]. تبادل یون، کمپلکس شدن سطح و ترسیب عمده‌ترین مکانیسم جذب آلاینده‌های معدنی توسط زغال زیستی است [۳۵]. میزان جذب آلاینده‌ها توسط زغال زیستی با افزایش گروه‌های عاملی، به ویژه گروه‌های عاملی اکسیژن دار افزایش می‌یابد. این گروه‌ها مانند کتون، کربوکسیلیک اسید و نیترو به عنوان گیرنده الکترون در برهمکنش با مولکول‌های آروماتیک عمل می‌کنند و سبب افزایش جذب خواهند شد. سطح زغال زیستی معمولاً دارای بار منفی است که با آلاینده‌های باردار مثبت برهمکنش دارد [۱۱].

مطالعات متعددی نشان داده که زغال زیستی توانایی خاک را در جذب آلاینده‌های آلی افزایش می‌دهد، که برای حفاظت و مدیریت محیط زیست مهم است [۳۸]. زغال‌های زیستی می‌توانند از طریق گروه‌های عاملی سطحی حاوی اکسیژن نظیر گروه‌های کربوکسیلیک، فنلی، هیدروکسیل و لاکتونیک با آلاینده‌های خاک برهمکنش داشته باشند [۸، ۳۶]. اثربخشی حذف آلودگی به مساحت سطح ویژه، ظرفیت تبادل کاتیونی زغال زیستی و همچنین نوع زغال زیستی، مقدار زغال زیستی اعمال شده، نوع خاک، pH خاک، زمان تماس، غلظت فلز و دما بستگی دارد [۸]. در جدول ۲ جذب برخی آلاینده‌های آلی موجود در خاک توسط زغال زیستی فهرست شده اند.

همچنین، بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که زغال زیستی جاذبی مقرون به صرفه و قابل استفاده مجدد برای حذف بسیاری از آلاینده‌های آلی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و فاضلاب است [۳، ۱۲]. جدول ۳ جذب برخی آلاینده‌های آلی موجود در آب و فاضلاب توسط زغال زیستی را نشان می‌دهد.

زغال زیستی علاوه بر آلاینده‌های آلی به طور مؤثری یون‌های فلزات سنگین را در خاک و آب جذب می‌کند. فلزات سنگین

حذف برخی فلزات سنگین در محیط های آبی توسط زغال زیستی فهرست شده اند.

جدول ۴. حذف برخی فلزات سنگین از آب و پساب توسط زغال زیستی.

مرجع	درصد حذف	دمای پیرولیز	مواد اولیه	غلظت اولیه (mg/kg)	آلاینده
[۵۲]	۹۹/۲	۴۰۰	کاه ذرت	۲۰	Cd ²⁺
	۹۸/۶			۲۰	Pb ²⁺
[۵۳]	۸۰	۵۰۰	ماکروجلبک	۱۰	Cu ²⁺
[۵۴]	۸۹	۳۰۰	لجن	۰/۱۶	Cr ⁶⁺
[۵۵]	۱۰۰	۵۰۰-۴۵۰	سبوس برنج	۱۰۰	Cr ⁶⁺
[۵۶]	۹۷/۷	۵۰۰	کرفس	۴۰۰	Pb ²⁺
[۵۷]	۱۰۰	۷۰۰-۶۵۰	کاه گندم	۱۰۰	Cu ²⁺
	۱۰۰			۱۰۰	Zn ²⁺
	۹۵/۵			۳۰	Cd ²⁺
[۵۸]	۷۰-۱۰	۶۵۰-۴۵	پوست بادام	۲۰۰	Cr ⁶⁺
[۵۹]	۳۵	۶۰۰	چوب کاج	۵۰	As ⁵⁺
[۴۸]	۸۰	۸۰۰	منگوستین	۵۰	Cd ²⁺
[۶۰]	۸۰	۵۰۰	باگاس نیشکر	۱۰۰	Pb ²⁺
[۶۱]	۹۷/۵	۴۷۰	تفاله قهوه	۵۰	Pb ²⁺

۶-۲- اصلاح و بهبود خاک

خواص فیزیکی-شیمیایی زغال زیستی می تواند به طور مستقیم و غیرمستقیم بر ویژگی های خاک تأثیر بگذارد [۶]. pH، کربن آلی خاک و پایداری خاکدانه ها، شاخص های اساسی برای سلامت و کیفیت خاک هستند و اصلاح زغال زیستی تأثیر مثبتی بر سلامت خاک، حاصلخیزی، احیای خاک های تخریب شده و عملکرد تولید محصولات کشاورزی دارد [۶۳]. پس از افزودن زغال زیستی به خاک، خواص فیزیکی خاک مانند پایداری خاکدانه، تخلخل، هدایت هیدرولیکی اشباع، ظرفیت نگهداری آب، چگالی ظاهری و چگالی ذرات، خواص شیمیایی (نگهداری مواد مغذی، ظرفیت تبادل کاتیونی، هدایت الکتریکی و pH و خواص زیستی) جمعیت میکروبی در ریزوسفر، زیست توده میکروبی و فعالیت های آنزیمی تأثیر می پذیرد [۶۴، ۶۵].

مکانیسم های مختلفی در مورد تأثیر زغال زیستی بر سلامت و حاصلخیزی خاک پیشنهاد شده است. زغال زیستی به عنوان یک ماده فعال الکتروشیمیایی در نظر گرفته می شود که می تواند

عناصری با چگالی بیش از ۴ تا ۵ گرم بر سانتی متر مکعب هستند که اکثراً برای موجودات زنده خطرناک هستند [۱۲]. رایج ترین فلزات سنگین Fe, Cu, Ag, As, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Pd, Pt هستند که می توانند توسط فعالیت های انسانی مانند معدن کاری، صنایع یا توسط فعالیت های طبیعی مانند آتشفشان ها در محیط زیست آزاد شوند [۵۰]. بزرگترین مساله فلزات سنگین در عدم تجزیه زیستی و تجمع در محیط زیست و سپس نفوذ به زنجیره غذایی می باشد [۱۲، ۵۱]. مکانیسم جذب فلزات سنگین روی زغال زیستی عمدتاً شامل تشکیل کمپلکس سطحی، رسوب، تبادل کاتیونی، کاهش شیمیایی و جذب الکترواستاتیکی است [۳]. زغال های زیستی ظرفیت جذب متفاوتی را برای این نوع آلاینده نشان می دهند و بنابراین، انتخاب مناسب ماده اولیه، تغییر دمای پیرولیز و یا اصلاح خواص سطحی زغال زیستی در تغییر خواص فیزیکی-شیمیایی و در نتیجه میزان و نوع جذب آلاینده های زیست محیطی بسیار اثرگذار است [۳]. در جدول ۴

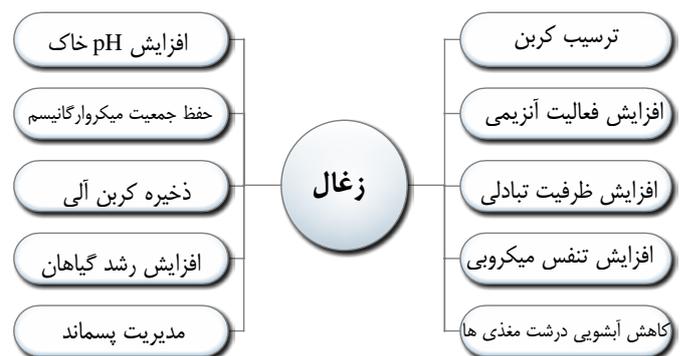
جدول ۲. جذب برخی آلاینده های آلی در خاک توسط زغال زیستی.

مرجع	درصد حذف	دمای پیرولیز	مواد اولیه	غلظت اولیه (mg/kg)	آلاینده
[۳۷]	۸۷/۵	۶۵۰	بامبو	۱۰۰	دی بوتیل فتالات
[۳۸]	۱۰۰	۶۰۰	کاج	۱۵۰	فنانترن
[۳۸]	۱۰۰	۶۰۰	صنوبر	۱۵۰	پنتاکلروفلن
[۳۹]	۷۱/۸	۷۰۰	سرگین خوک	۲۰	کارباریل
[۴۰]	۶۶	۴۵۰	سرگین گاو	۵۰	آترازین
[۴۱]	۶۶	۸۵۰	چوب های جنگلی	۵۰	تایلوژین
[۴۲]	۳۴	۸۵۰	پنبه	۵۰	کلروپایرفوس

جدول ۳. حذف برخی آلاینده های آلی از آب و پساب توسط زغال زیستی.

مرجع	درصد حذف	دمای پیرولیز	مواد اولیه	غلظت اولیه (mg/L)	آلاینده
[۴۳]	۱۰۰	۶۰۰	لجن	۱۰۰	تتراسایکلین
[۴۴]	۱۰۰	۶۵۰	کاج	۲۰/۳	سولفامتوکسازول
[۴۵]	۵۵	۷۰۰	علف یوفالو	۱۵۰	تری کلرواتیلن
[۴۶]	۹۹/۵	۷۰۰	ساقه سویا	۱	فنانترن
[۴۷]	۹۰	۵۵۰	لجن	۱۰۰	گاتیفلوکساسین
[۴۸]	۸۰	۸۰۰	منگوستین	۵۰	متیلن بلو
[۴۹]	۷۲/۰	۵۰۰	ساقه ذرت	۱۰	نورفلوکساسین

تحولات میکروبی و غیرزیستی را تسهیل کند [۶۳]. زغال زیستی حاوی اجزای مختلفی مانند اجزای معدنی و همچنین کربن در اشکال مختلف (کربن آلی ناپایدار، کربن آمورف، کربن گرافیتی و...) است که می‌توانند به عنوان دهنده یا گیرنده الکترون برای مسیرهای متابولیکی مختلف در اکوسیستم خاک عمل کنند [۶۶]. به طور خاص، وجود گروه‌های عاملی مانند فنول‌ها می‌تواند به عنوان دهنده الکترون یعنی کاهنده عمل کند، در حالی که کینون‌ها و گروه‌های عاملی آروماتیک می‌توانند اکسید کننده باشند و الکترون‌ها را بپذیرند [۶۳]. از سوی دیگر زغال زیستی با ساختارهای متخلخل (میکرو حفره و ماکرو حفره) می‌تواند زیستگاه مناسبی برای رشد و فعالیت‌های متابولیکی میکروارگانیسم‌های خاک باشد [۶۷، ۶۸]. مهمترین مزایای استفاده از زغال زیستی در اصلاح و بهبود خاک در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴. مزایای استفاده از زغال زیستی در اصلاح و بهبود ویژگی‌های خاک [۱۲].

۶-۳- ترسیب کربن^۱

تغییرات اقلیمی، فوریت کاهش انتشار CO₂ به جو را افزایش داده است [۱۳]. خاک در چرخه کربن نقش حیاتی دارد که مستقیماً بر گرمایش جهانی تأثیر می‌گذارد و ترسیب کربن برای کاهش انتشار CO₂ از طریق ترسیب کربن خاک امکان‌پذیر است [۹]. ترسیب کربن به حذف مصنوعی یا طبیعی CO₂ اتمسفری و ذخیره آن به شکل جامد پایدار اطلاق می‌شود. به طور طبیعی، CO₂ اتمسفری می‌تواند مستقیماً توسط گیاهان از طریق فرآیند

^۱ Carbon sequestration

فتوسنتز جذب شود [۶۴]. بخشی از CO₂ جذب شده از طریق تنفس دوباره به اتمسفر آزاد می‌شود و بقیه ابتدا به عنوان زیست توده گیاهی و سپس به عنوان کربن آلی خاک در طول فرآیند تجزیه زیست توده گیاهی ترسیب می‌شود. تجزیه بیشتر کربن آلی خاک، کربن را به صورت CO₂ در مدت زمان کوتاهی به اتمسفر تخلیه می‌کند و بنابراین، موازنه کربن همواره برقرار است [۶۴]. زغال زیستی به دلیل محتوای بالای کربن آروماتیک از تجزیه شدن سخت‌تری نسبت به زیست توده گیاهی برخوردار است و پتانسیل آن را دارد که به عنوان یک ذخیره کربن طولانی مدت عمل کند و انتشار گازهای گلخانه‌ای را به طور قابل توجهی کاهش دهد [۱۲، ۶۴]. در یک آزمایش بلندمدت اخیر تخمین زده شده است که میانگین زمان ماندگاری کربن در زغال‌های زیستی بسته به اجزای ناپایدار و پایدار کربن، از ۹۰ تا ۱۶۰۰ سال متغیر است [۶۹]. از آنجایی که شرایط پیرولیز به شدت بر ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی زغال زیستی تأثیر می‌گذارد، تأثیر زغال زیستی بر ترسیب کربن در حال حاضر نامشخص است و بسته به نوع زیست‌توده و شرایط پیرولیتیک نتایج متفاوت گزارش شده است [۱۲].

۶-۴- کاتالیزگر

زغال زیستی به دلیل مساحت سطح بالا و گروه‌های عاملی سطحی خاص می‌تواند کاربردهای فراوانی به عنوان یک کاتالیزگر انعطاف‌پذیر یا پایه کاتالیزگری در طیف گسترده‌ای از واکنش‌های شیمیایی باشد [۱۳]. همچنین، اندازه مناسب منافذ زغال زیستی، گزینش‌پذیری کاتالیزگری و انتقال جرم را بهبود می‌بخشد، در حالی که مساحت سطح بزرگ آن، پراکندگی اش را ممکن می‌سازد [۹]. ساختار اسکلت کربنی نسبتاً منظم زغال زیستی از استحکام مکانیکی بالایی برخوردار است و می‌تواند قابلیت استفاده مجدد کاتالیزگر زغال زیستی را بهبود بخشد، در حالی که گروه‌های عاملی سطحی زغال زیستی به دلیل حضور گروه‌های حاوی O، N و S عملکرد کاتالیزگری قابل توجهی از خود نشان می‌دهند [۹]. لو و همکاران در سال ۲۰۱۸ حذف کاتالیزگری قطران در دمای پایین توسط زغال زیستی در سیستم با کمک ریزموج را بررسی کردند و دریافتند که گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن روی سطح زغال زیستی و توزیع یکنواخت فلزات

قلیایی/قلیایی خاکی در بدنه زغال زیستی برای حذف قطران مفید هستند [۷۰]. در یک پژوهش دیگر زغال زیستی مزومتخلخل آبگریز عامل دار شده با اسید سولفونیک، به دلیل آبگریزی و اسیدیته قوی، فعالیت کاتالیزگری را در واکنش آلکیلاسیون ۲-متیل فوران با سیکلوپنتانون نشان داد [۷۱]. فانگ و همکاران در سال ۲۰۱۵ گزارش دادند که زغال زیستی حاصل از برگ‌های سوزنی کاج می‌تواند پرسولفات را برای تخریب بی‌فیل پلی‌کلرینه فعال کند [۷۲]. همچنین وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۷ دریافتند که زغال زیستی مشتق شده از لجن می‌تواند به طور مؤثر پرسولفات را برای تخریب ۴-کلروفلن فعال کند [۷۳]. فراینتی و همکاران در سال ۲۰۲۶، از کاتالیزگرهای نیکل بر پایه زغال زیستی برای متان‌سازی کربن دی‌اکسید استفاده کردند [۷۴]. آنها با بارگذاری‌های ۷ و ۱۰ درصد نیکل بر روی زغال زیستی تا ۷۷ درصد تبدیل CO_2 و ۹۱ درصد گزینش‌پذیری متان در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد را بدست آوردند. با وجود این عملکرد اولیه خوب، کاتالیزگرها در طول ۱۰ ساعت به طور قابل توجهی غیرفعال شدند.

۶-۵- ذخیره انرژی

ابرخازن‌ها به عنوان یک وسیله ذخیره انرژی به دلیل چگالی توان بالا، چرخه طولانی و قابلیت پر و خالی سریع، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. الکتروکود ایده‌آل برای این منظور باید دارای مساحت سطح بالا و ساختار متخلخل و غنی باشند تا مکان‌های فعال کافی برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی را فراهم کنند [۳]. مواد کربنی رایج مانند گرانول کربن فعال، گرافیت، گرافن و نانولوله‌های کربنی می‌توانند به عنوان الکتروکود مورد استفاده قرار گیرند [۷۵]. اگرچه برخی از آنها ظرفیت‌های ویژه بالایی دارند، اما تولید اکثر آنها گران است.

فراوانی زغال زیستی، خواص فیزیکی و شیمیایی آن (نظیر گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن فراوان و مساحت سطح بزرگ) و روش فراوری آسان آن، زغال زیستی را به یک ماده ذخیره‌سازی انرژی اقتصادی و سازگار با محیط زیست تبدیل کرده است [۲۳، ۷۶]. برای دستیابی به ظرفیت خازنی بالا، زغال زیستی باید به درستی فعال شود. بعنوان مثال، عملیات اسیدی می‌تواند گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن سطحی را افزایش دهد، که

می‌تواند شبه ظرفیت ناشی از واکنش‌های اکسایش-کاهش گروه‌های عاملی کربونیل سطح را افزایش دهد [۷۷]. برای مثال، از زغال زیستی مشتق شده از زیست‌توده چوبی در تهیه ابر خازن استفاده شد که رفتار پر-خالی سریع و ظرفیت حدود ۱۴ فاراد بر گرم را نشان داد. ظرفیت خازنی زغال زیستی مشتق شده از زیست توده چوبی پس از تیمار با اسید نیتریک به ۱۱۵ فاراد بر گرم افزایش می‌یابد [۷۸]. کین و همکاران در سال ۲۰۱۴، زغال زیستی آلائیده شده با هترواتم را از موی انسان برای الکتروکود تهیه کردند. پس از فعال‌سازی توسط KOH در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، زغال زیستی مشتق شده از مو، ظرفیت ذخیره‌سازی بار فوق‌العاده‌ای با ظرفیت ویژه ۳۴۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم در KOH ۶ مولار از خود نشان داد [۷۹]. ما و همکاران با استفاده از پسماند سیب‌زمینی به عنوان منبع کربن، $ZnCl_2$ به عنوان فعال‌کننده و ملامین به عنوان منبع نیترژن، یک کربن متخلخل ارزان تهیه کردند. مشخص شد که ظرفیت ویژه در الکترولیت KOH ۲ مولار با استفاده از این نوع کربن به عنوان ماده الکتروکود به ۲۵۵ فاراد بر گرم می‌رسد [۸۰]. همچنین، در سال ۲۰۲۵ زغال زیستی از درخت توس که با محلول‌های $FeCl_3$ یا سیترات آهن قبل از پیرولیز فعال سازی شده بودند تهیه و خواص الکتروشیمیایی ابرخازن تهیه شده با آن را مورد بررسی قرار دادند [۸۱]. این فعال سازی، گونه‌های آهن را به سطح وارد و باعث افزایش مساحت سطح ویژه گردید. ظرفیت ابرخازن‌های اصلاح شده با فریک کلرید و فریک سیترات در چگالی جریان ۵ میلی‌آمپر بر گرم، به ترتیب به ۲۱۰ و ۲۱۹ فاراد بر گرم رسید.

۷- نتیجه گیری

زغال زیستی به‌عنوان یک محصول کربنی متخلخل و پایدار، ظرفیت بالایی برای استفاده در حوزه‌های مختلف از جمله کشاورزی، محیط‌زیست، انرژی و صنایع شیمیایی دارد. مرور مطالعات نشان می‌دهد که نوع زیست‌توده و شرایط عملیاتی، تعیین‌کننده اصلی کیفیت و کمیت زغال زیستی هستند. افزایش دمای پیرولیز موجب افزایش محتوای کربن، خاکستر، CO_2 و مساحت سطح و در مقابل کاهش قطبیت و محتوای اکسیژن و

¹ Birch

11. P. R. Yaashikaa, P. S. Kumar, S. J. Varjani, and A. Saravanan, *Bioresour. Technol.* 292, 122030 (2019).
12. D. Sarkar, T. F. Panicker, R. K. Mishra, and M. S. Kini, *Water-Energy Nexus* 7, 243 (2024).
13. F. Amalina, A. S. Abd Razak, S. Krishnan, H. Sulaiman, A. W. Zularisam, and M. Nasrullah, *J. Hazard. Mater. Adv.* 7, 100134 (2022).
14. H. EBC, *Eur. Biochar Fond. EBC Arbaz Switz.* (2012).
15. P. Regmi, J. L. Garcia Moscoso, S. Kumar, X. Cao, J. Mao, and G. Schafran, *J. Environ. Manage.* 109, 61 (2012).
16. M. Ahmad, S. S. Lee, J. E. Lim, S.-E. Lee, J. S. Cho, D. H. Moon, Y. Hashimoto, and Y. S. Ok, *Chemosphere* 95, 433 (2014).
17. B. Chen, D. Zhou, and L. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137 (2008).
18. R. R. Domingues, P. F. Trugilho, C. A. Silva, I. C. N. Melo, L. C. Melo, Z. M. Magriotis, and M. A. Sánchez-Monedero, *PloS One* 12, e0176884 (2017).
19. F. Ronsse, S. Van Hecke, D. Dickinson, and W. Prins, *Gcb Bioenergy* 5, 104 (2013).
20. M. I. Al-Wabel, A. Al-Omran, A. H. El-Naggar, M. Nadeem, and A. R. Usman, *Bioresour. Technol.* 131, 374 (2013).
21. W. Ding, X. Dong, I. M. Ime, B. Gao, and L. Q. Ma, *Chemosphere* 105, 68 (2014).
22. S. Katyal, K. Thambimuthu, and M. Valix, *Renew. Energy* 28, 713 (2003).
23. B. Chen and Z. Chen, *Chemosphere* 76, 127 (2009).

هیدروژن می‌شود. ترکیب زیست‌توده اولیه نیز نقش مهمی در بازده و ویژگی‌های محصول نهایی دارد. علاوه بر این، اصلاح و فعال‌سازی زغال زیستی با روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی می‌تواند ویژگی‌های سطحی و ظرفیت جذب آن را بهبود بخشد و دامنه کاربردهای آن را گسترش دهد. این مقاله مروری نشان می‌دهد که شناخت دقیق فرآیندها و اصلاح زغال زیستی، مسیر توسعه کاربردهای آن را در مدیریت پسماند، کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی و فناوری‌های نوین انرژی هموار می‌سازد.

مراجع

1. X. Xiao, B. Chen, Z. Chen, L. Zhu, and J. L. Schnoor, *Environ. Sci. Technol.* 52, 5027 (2018).
2. A. G. Daful and M. R. Chandraratne, (2020).
3. J. Wang and S. Wang, *J. Clean. Prod.* 227, 1002 (2019).
4. S. E. Ibitoye, C. Loha, R. M. Mahamood, T.-C. Jen, M. Alam, I. Sarkar, P. Das, and E. T. Akinlabi, *Bioresour. Bioprocess.* 11, 65 (2024).
5. Z. Zhao, B. Wang, B. K. Theng, X. Lee, X. Zhang, M. Chen, and P. Xu, *Biochar* 4, 30 (2022).
6. J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (Taylor & Francis, 2012).
7. Y. S. Ok, S. M. Uchimiya, S. X. Chang, and N. Bolan, *Biochar: Production, Characterization, and Applications* (CRC Press, 2015).
8. A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 19, 191 (2020).
9. P. R. Yaashikaa, P. S. Kumar, S. Varjani, and A. Saravanan, *Biotechnol. Rep.* 28, e00570 (2020).
10. T. K. Ralebitso-Senior and C. H. Orr, *Biochar Application: Essential Soil Microbial Ecology* (Elsevier, 2016).

35. M. I. Inyang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, A. Zimmerman, A. Mosa, P. Pullammanappallil, Y. S. Ok, and X. Cao, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 406 (2016).
36. P. Borpujari, S. Khan, J. Dutta, and D. Borah, *Discov. Appl. Sci.* 7, 1023 (2025).
37. P. Qin, H. Wang, X. Yang, L. He, K. Müller, S. M. Shaheen, S. Xu, J. Rinklebe, D. C. W. Tsang, Y. S. Ok, N. Bolan, Z. Song, L. Che, and X. Xu, *Chemosphere* 198, 450 (2018).
38. M. A. Rao, G. Di Rauso Simeone, R. Scelza, and P. Conte, *Chemosphere* 186, 193 (2017).
39. P. Zhang, H. Sun, L. Yu, and T. Sun, *J. Hazard. Mater.* 244–245, 217 (2013).
40. X. Cao, L. Ma, B. Gao, and W. Harris, *Environ. Sci. Technol.* 43, 3285 (2009).
41. C. Y. Jeong, J. J. Wang, S. K. Dodla, T. L. Eberhardt, and L. Groom, *J. Environ. Qual.* 41, 1185 (2012).
42. X.-B. Yang, G.-G. Ying, P.-A. Peng, L. Wang, J.-L. Zhao, L.-J. Zhang, P. Yuan, and H.-P. He, *J. Agric. Food Chem.* 58, 7915 (2010).
43. L. Tang, J. Yu, Y. Pang, G. Zeng, Y. Deng, J. Wang, X. Ren, S. Ye, B. Peng, and H. Feng, *Chem. Eng. J.* 336, 160 (2018).
44. F. Reguyal, A. K. Sarmah, and W. Gao, *J. Hazard. Mater.* 321, 868 (2017).
45. M. Ahmad, D. H. Moon, M. Vithanage, A. Koutsospyros, S. S. Lee, J. E. Yang, S. E. Lee, C. Jeon, and Y. S. Ok, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 150 (2014).
46. H. Kong, J. He, Y. Gao, H. Wu, and X. Zhu, *J. Agric. Food Chem.* 59, 12116 (2011).
24. D.-C. Li and H. Jiang, *Spec. Issue Biochar Prod. Charact. Appl. – Soil Appl.* 246, 57 (2017).
25. T.-T. Qian and H. Jiang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2, 1411 (2014).
26. X. J. Lee, L. Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, and H. K. Ng, *Bioresour. Technol.* 236, 155 (2017).
27. E. Cárdenas- Aguiar, G. Gascó, J. Paz-Ferreiro, and A. Méndez, *Chall. Environ. Sci. Eng. – 2016* 124, 223 (2017).
28. A. I. Osman, M. Farghali, I. Ihara, A. M. Elgarahy, A. Ayyad, N. Mehta, K. H. Ng, E. M. Abd El-Monaem, A. S. Eltaweil, M. Hosny, S. M. Hamed, S. Fawzy, P.-S. Yap, and D. W. Rooney, *Environ. Chem. Lett.* 21, 1419 (2023).
29. X. Yang, Y. Wan, Y. Zheng, F. He, Z. Yu, J. Huang, H. Wang, Y. S. Ok, Y. Jiang, and B. Gao, *Chem. Eng. J.* 366, 608 (2019).
30. B. Jiang, Y. Lin, and J. C. Mbog, *Bioresour. Technol.* 270, 603 (2018).
31. J. Wu, T. Wang, Y. Zhang, and W.-P. Pan, *Bioresour. Technol.* 291, 121859 (2019).
32. Y. Li, B. Xing, Y. Ding, X. Han, and S. Wang, *Bioresour. Technol.* 312, 123614 (2020).
33. H. Sarwar, A. Vuppaladadiyam, A. Venkatachalapati, N. Ratnayake, K. Nahar, M. K. Jena, R. Kaur, H. Vuthaluru, and K. Shah, *Biomass Bioenergy* 204, 108386 (2026).
34. Z.-W. Gao, J. Ding, B. Ali, M. Nawaz, M. U. Hassan, A. Ali, A. Rasheed, M. N. Khan, F. A. Ozdemir, R. Iqbal, A. Çiğ, S. Ercisli, and A. E. Sabagh, *ACS Omega* 9, 31237 (2024).

60. A. A. Abdelhafez and J. Li, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61, 367 (2016).
61. M. Mahajan, D. B. Das, R. P. Singh, M. C. Leaper, and A. Ketharam, *Biomass Bioenergy* 206, 108568 (2026).
62. V. Parkash and S. Singh, *HortScience* 55, 1946 (2020).
63. B. K. Biswal and R. Balasubramanian, *Npj Mater. Sustain.* 3, 26 (2025).
64. G. Murtaza, Z. Ahmed, S. M. Eldin, B. Ali, S. Bawazeer, M. Usman, R. Iqbal, D. Neupane, A. Ullah, A. Khan, M. U. Hassan, I. Ali, and A. Tariq, *Front. Environ. Sci.* Volume 11-2023, (2023).
65. N. Zhang, J. Xing, L. Wei, C. Liu, W. Zhao, Z. Liu, Y. Wang, E. Liu, X. Ren, and Z. Jia, *Biochar* 7, 49 (2025).
66. S. Joseph, A. L. Cowie, L. Van Zwieten, N. Bolan, A. Budai, W. Buss, M. L. Cayuela, E. R. Graber, J. A. Ippolito, Y. Kuzyakov, Y. Luo, Y. S. Ok, K. N. Palansooriya, J. Shepherd, S. Stephens, Z. (Han) Weng, and J. Lehmann, *GCB Bioenergy* 13, 1731 (2021).
67. M. Kayoumu, H. Wang, and G. Duan, *Biochar* 7, 62 (2025).
68. H. Wu, Y. Huo, F. Qi, Y. Zhang, R. Li, and M. Qiao, *Biochar* 7, 1 (2025).
69. B. P. Singh, A. L. Cowie, and R. J. Smernik, *Environ. Sci. Technol.* 46, 11770 (2012).
70. H. Luo, L. Bao, H. Wang, L. Kong, and Y. Sun, *Bioresour. Technol.* 267, 333 (2018).
71. Y. Zhong, Q. Deng, P. Zhang, J. Wang, R. Wang, Z. Zeng, and S. Deng, *Fuel* 240, 270 (2019).
47. H. Yao, J. Lu, J. Wu, Z. Lu, P. C. Wilson, and Y. Shen, *Water. Air. Soil Pollut.* 224, 1370 (2012).
48. M. Ruthiraan, E. C. Abdullah, N. M. Mubarak, and M. N. Noraini, *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 1447 (2017).
49. S. Yang, C. Yang, X. Hu, Z. Ding, R. Zhou, H. Wei, and L. Wang, *Environ. Pollut. Bioavailab.* 36, 2311675 (2024).
50. M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, and K. N. Beeregowda, *Interdiscip. Toxicol.* 7, 60 (2014).
51. B. Neupane, G. F. Antonious, M. H. Dawood, and A. Nepal, *Environ. Pollut. Manag.* (2025).
52. T. Chi, J. Zuo, and F. Liu, *Front. Environ. Sci. Eng.* 11, 15 (2017).
53. S. H. Park, H. J. Cho, C. Ryu, and Y.-K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* 36, 314 (2016).
54. E. Agrafioti, D. Kalderis, and E. Diamadopoulos, *J. Environ. Manage.* 133, 309 (2014).
55. Y. Ma, W.-J. Liu, N. Zhang, Y.-S. Li, H. Jiang, and G.-P. Sheng, *Bioresour. Technol.* 169, 403 (2014).
56. T. Zhang, X. Zhu, L. Shi, J. Li, S. Li, J. Lü, and Y. Li, *Bioresour. Technol.* 235, 185 (2017).
57. A. Bogusz, P. Oleszczuk, and R. Dobrowolski, *Bioresour. Technol.* 196, 540 (2015).
58. Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, S. P. Sohi, and J. Chen, *Chemosphere* 145, 336 (2016).
59. S. Wang, B. Gao, A. R. Zimmerman, Y. Li, L. Ma, W. G. Harris, and K. W. Migliaccio, *Bioresour. Technol.* 175, 391 (2015).

72. G. Fang, C. Liu, J. Gao, D. D. Dionysiou, and D. Zhou, *Environ. Sci. Technol.* 49, 5645 (2015).
73. J. Wang, Z. Liao, J. Ifthikar, L. Shi, Y. Du, J. Zhu, S. Xi, Z. Chen, and Z. Chen, *Chemosphere* 185, 754 (2017).
74. A. J. Frainetti, J. J. Cullen, and N. B. Klinghoffer, *Biomass Bioenergy* 206, 108645 (2026).
75. H. Li, L. Pan, T. Lu, Y. Zhan, C. Nie, and Z. Sun, *J. Electroanal. Chem.* 653, 40 (2011).
76. S. Shyam, M. Daimary, M. Narayan, and H. Sarma, *Mater.* 8, 100873 (2025).
77. K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, and R. Huhnke, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42, 1055 (2015).
78. J. Jiang, L. Zhang, X. Wang, N. Holm, K. Rajagopalan, F. Chen, and S. Ma, *Electrochimica Acta* 113, 481 (2013).
79. W. Qian, F. Sun, Y. Xu, L. Qiu, C. Liu, S. Wang, and F. Yan, *Energy Environ. Sci.* 7, 379 (2014).
80. G. Ma, Q. Yang, K. Sun, H. Peng, F. Ran, X. Zhao, and Z. Lei, *Bioresour. Technol.* 197, 137 (2015).
81. Z. Song, T. Feng, D. W. Kirk, and C. Q. Jia, *Batteries* 11, 47 (2025).



Biochar: A comprehensive review on production, modification and applications

Mohsen Nekoeinia*, Sayed Hossein Banitaba, Alireza Alebrahim

Soil and Water Research Department, Isfahan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Isfahan, Iran.

Abstract: Biochar, a carbon-rich, stable, and porous solid material, has in recent years attracted considerable attention in various fields such as agriculture, environmental science, and chemistry due to its unique physicochemical properties. It is produced through the pyrolysis of biomass under oxygen-limited conditions and, depending on the type of feedstock and production process, exhibits diverse characteristics including porosity, surface area, functional groups, and chemical stability. The aim of this review article is to provide a comprehensive overview of biochar production processes, physicochemical properties, modification methods, and diverse applications, as well as to highlight its role in sustainable resource management and the reduction of environmental pollution. In this article, the main thermochemical processes—including pyrolysis, gasification, torrefaction, and hydrothermal carbonization—are introduced, followed by an examination of the effects of operational conditions and biomass composition on biochar quality. Furthermore, physical, chemical, and biological modification and activation methods are reviewed, which can enhance the surface properties and adsorption capacity of biochar. Finally, the wide-ranging applications of biochar in the removal of organic and inorganic pollutants, carbon sequestration, soil amendment, catalysis, and energy storage are discussed.

Keywords: Biochar, Pyrolysis, Pollutant removal, Carbon sequestration.

سنتز و مطالعه دینامیکی ^1H NMR ایلید های فسفر پایدار مشتق شده از واکنش ۲-متیل ایندول، تری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات

خلیل حجاری جهرمی، عنایت اله بهمن جهرمی*

گروه شیمی، واحد جهرم، دانشگاه آزاد اسلامی، جهرم، ایران.

چکیده: در این مطالعه، ایلید های فسفر کریستالی پایدار با نسبت های برابر ۲-متیل ایندول، دی متیل یا دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات و تری فنیل فسفین به دست آمدند. این ایلید های پایدار به صورت مخلوطی از ایزومر های هندسی Z و E تشکیل می شوند که در نتیجه ی چرخش محدود حول پیوند دوگانه جزئی کربن-کربن ناشی از اتصال بخش ایلید به گروه کربونیل مجاور است. ساختار فراورده ها، توسط طیف های ^1H ، ^{13}C و ^{31}P NMR شناسایی شد. همچنین مطالعات دینامیکی در طیف های ^1H NMR انجام شد. به کمک مطالعات دینامیکی در طیف های ^1H NMR، داده های سینتیکی شامل k ، ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger و ΔG^\ddagger به دست آمدند.

واژگان کلیدی: ایلید فسفر، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات، ۲-متیل ایندول، تری فنیل فسفین، طیف سنجی دینامیکی رزونانس مغناطیسی هسته ^1H NMR.

bahmani871@iau.ac.ir

نوکلئوفیل های آلی، ایلید های فسفر دار پایدار تهیه می گردند که دلیل پایداری آنها، عدم استقرار بار منفی می باشد [۹۸]. واکنش افزایشی مشتقات ایندول [۱۰-۱۲] و همچنین مشتقاتی از پیرولیدون [۱۳]، با تری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها، با نسبت ۱:۱، منجر به تشکیل ایلید های فسفر دار پایدار جدید گردیده است. طیف سنجی NMR، ابزاری ارزشمند برای مطالعه سینتیکی در تبدلات سریع است [۱۴]. جذابیت آن، سادگی کار تجربی است. برای تعیین مقدار k ، محاسبات ساده ای می تواند به کار برده شود که در آن سیگنال های پیچیده ی خاصی با هم ادغام می شوند. دمای هم آمیزی و

۱- مقدمه

هتروسیکل های نیتروژنی حاوی فسفر، ترکیبات مهم ارگانو فسفره را تشکیل می دهند و به عنوان عوامل دارویی [۱]، لیگاند ها [۲]، واسطه ها [۳] و علوم مواد [۴] توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در میان آنها، ایندول های حاوی فسفر، اسکلت های مولکولی [۵] مهمی محسوب می شوند. فسفینول ایندول ها فعالیت زیستی خوبی از خود نشان می دهند و چشم اندازهای جذابی را به عنوان دارو به نمایش می گذارند [۷، ۶]. از واکنش سه جزئی فسفین ها، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها و

قطره قطره در دمای -10 درجه سانتیگراد، به مدت 10 دقیقه اضافه شد. سپس، به مخلوط واکنش اجازه داده شد تا به دمای اتاق برسد و به مدت یک ساعت هم زده شد. فراورده ها به صورت رسوب ظاهر شدند. در مرحله بعد فراورده ها تحت خلاء فیلتر گردیده و چندین بار با اتر سرد ($2-3$ میلی لیتر) شسته شدند. در نهایت فراورده ها به صورت جامد به دست آمدند.

Dimethyl 2-(2-methyl-1H-indole-3-yl)-3-(triphenylphosphoranylidene) succinate (Z-isomer); White crystals, m.p. $196-198^{\circ}\text{C}$, yield 0.52 g, 98% . IR (neat) (ν_{max} , cm^{-1}): 3185 , 1736 , 1566 ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 1.86 (3H, N-C-CH₃), 3.11 and 3.71 (6H, 2s, 2OCH₃); 4.57 (^1H , d, $^3J_{\text{H-P}} = 14.5$ Hz, P-C-CH), 7.00 (2H, m, H₆, H₇), 7.10 (1H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H₅), $7.36-7.68$ (16H, m, 3 C₆H₅, H₈), 7.96 (1H, s, NH, D₂O exchangeable); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 12.01 (s, N-C-CH₃), 42.04 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 124$ Hz, C=P), 50.08 and 51.88 (2s, 2OCH₃), 109.83 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.7$ Hz, P-C-CH), 111.44 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 10.5$ Hz, P-C-CH-C), 127.15 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 91.3$ Hz, C_{ipso}), 127.32 (1C, C₉H₈N), 128.22 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 12.1$ Hz, C_{meta}), 131.40 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.0$ Hz, C_{para}), 132.05 and 132.18 (2C, C₉H₈N), 133.60 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9.0$ Hz, C_{ortho}), 134.80 (1C, C₉H₈N), 169.60 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 12.8$ Hz, C=O ester), 176.50 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 7.5$ Hz, C=O ester); ^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3) δ_{P} : 22.71 (s, Ph₃P=C); Anal. Calcd. for (C₃₃H₃₀NPO₄): C, 73.88 ; H, 5.59 ; N, 2.79 ; Found: C, 73.85 ; H, 5.61 ; N, 2.78% .

Dimethyl 2-(2-methyl-1H-indole-3-yl)-3-(triphenylphosphoranylidene) succinate (E-isomer); White crystals, m.p. $196-198^{\circ}\text{C}$, yield 0.52 g, 98% . IR (neat) (ν_{max} , cm^{-1}): 3185 , 1736 , 1566 ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 1.88 (3H, s, N-C-CH₃), 3.63 and 3.70 (6H, s, 2OCH₃), 4.22 (1H, d, $^3J_{\text{H-P}} = 19.5$ Hz, P-C-CH), 6.89 (2H, m, H₆, H₇), 7.15 (1H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, H₅), $7.36-7.68$ (16H, m, 3 C₆H₅, H₈), 7.83 (1H, s, NH, D₂O exchangeable); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 12.01 (s, N-C-CH₃), 42.55 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 121.0$ Hz, C=P), 48.93 and 51.97 (2s, 2OCH₃), 109.83 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.7$ Hz, P-C-CH), 111.47 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 10.5$ Hz, P-C-CH-C), 118.61 , 119.58 and 120.10 (3C, C₉H₈N), 127.15 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 91.3$ Hz, C_{ipso}), 127.32 (1C, C₉H₈N), 128.41 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 12.1$ Hz, C_{meta}), 131.50 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.7$ Hz, C_{para}), 132.05 and 132.18

ادغام، دمایی است که دو پیام در یکدیگر ادغام می‌شوند. در این دما، نرخ تبادل، k_c با رابطه $k_c = \pi\Delta\nu/\sqrt{2} = 2.22\Delta\nu$ به دست می‌آید، که در آن $\Delta\nu$ جدایی بر حسب هرتز بین دو پیام تکی در غیاب تبادل می‌باشد. این معادله تنها در صورتی معتبر است که: الف) فرآیند دینامیکی از نظر سینتیکی مرتبه اول باشد، ب) دو پیام تکی شدت یکسانی داشته باشند و ج) هسته‌های تبادل کننده با یکدیگر جفت نشده باشند. با تعیین تجربی دمای دقیق T که در آن دما، ادغام و هم آمیزی پیام ها رخ می دهد، می توان پارامتر های انرژی فعال سازی را تعیین کرد. در اینجا، هدف تهیه ی ایلید های جدید پایدار فسفردار، از واکنش ۲-متیل ایندول، دی متیل یا دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات ها و تری فنیل فسفین است. همچنین مطالعات دینامیکی DNMR بر روی فراورده ها نیز انجام می گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک، سیگما آلد ریچ و فلوکا خریداری شده و بدون خلص سازی مجدد، مورد استفاده قرار گرفته اند. نقاط ذوب با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه گیری شدند و تصحیح نشده اند. طیف های IR با استفاده از Test Can Shimadzu FTIR 8000 ثبت شدند. طیف های ^1H ، ^{13}C و ^{31}P NMR با استفاده از Bruker DRX 300 AVANCE به ترتیب در فرکانس های 300 ، 75 و 121.5 مگا هرتز با استفاده از تترا متیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی به دست آمده اند. آنالیز های عنصری با استفاده از ThermoFinnigan Flash EA 1112 Series انجام شد.

۲-۲- روش عمومی برای سنتز ایلید های پایدار فسفر دار

به یک فلاسک حاوی تری فنیل فسفین (0.26 گرم، 1 میلی مول) و ۲-متیل ایندول (0.13 گرم، 1 میلی مول) در اتیل استات (4 میلی لیتر)، محلولی از دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (1 میلی مول) در اتیل استات (1 میلی لیتر) به صورت

and 60.53 (2s, 2OCH₂CH₃), 109.67 (d, ²J_{C-P} = 12.17 Hz, P-C-CH), 111.80 (d, ³J_{C-P} = 12.8 Hz, P-C-CH-C), 118.53, 119.67 and 120.00 (3C, C₉H₈N), 127.20 (d, ¹J_{C-P} = 57.2 Hz, C_{ipso}), 128.36 (d, ³J_{C-P} = 13.5 Hz, C_{meta}), 131.44 (d, ⁴J_{C-P} = 2.1 Hz, C_{para}), 132.05 and 132.19 (2C, C₉H₈N), 133.83 (d, ²J_{C-P} = 7.7 Hz, C_{ortho}), 134.85 (1C, C₉H₈N), 164.77 (d, ³J_{C-P} = 42.4 Hz, C=O ester), 169.29 (d, ³J_{C-P} = 13.0 Hz, C=O ester); ³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃) δ_P: 23.01.

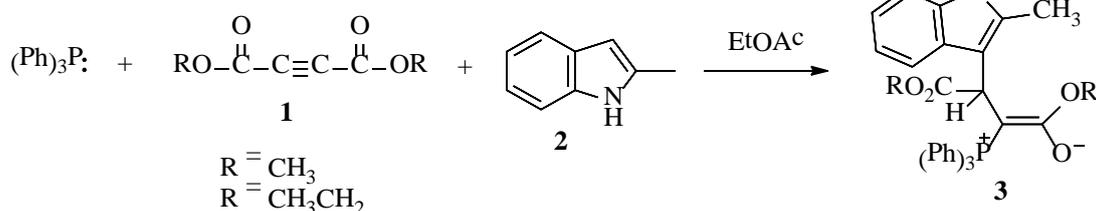
۳- نتایج و بحث

در این مطالعه، واکنش ۲-متیل ایندول با تری فنیل فسفین و دی متیل (دی اتیل، دی ترشیو بوتیل) استیلن دی کربوکسیلات ها بررسی شد. برای مشتق دی ترشیو بوتیل هیچ فراورده ای تولید نشد که احتمالاً به دلیل گروه حجیم ترشیو بوتیل و ازدحام فضایی می باشد. واکنش ها در دمای اتاق در اتیل استات به خوبی پیش رفتند و پس از یک ساعت واکنش ها به پایان رسیدند. انتخاب اتیل استات به عنوان حلال بر طبق تجربیات گذشته صورت گرفت [۱۵]. ضمن اینکه حلالهای دیگری نیز مانند دی اتیل اتر و دی کلرو متان [۱۶] نیز مورد آزمایش قرار گرفت که مشخص گردید واکنش در حلال اتیل استات با راندمان بیشتر و همچنین مدت زمان کوتاه تر همراه می باشد. ساختار فراورده ها به کمک تجزیه‌ی عنصری، طیف‌های ¹H، ¹³C، ³¹P NMR و IR مشخص گردید. برخلاف گزارش های قبلی [۱۱، ۱۲] که ایندول N-آلکیل شده فراورده نهایی بود، مشاهده شد که واکنش هسته دوستی ۲-متیل ایندول از اتم کربن رخ داده است (طرحواره ۱). این یافته توسط طیف‌های ¹H NMR و IR تایید شد. طیف ¹H NMR فراورده، یک پیام تکی در جابجایی شیمیایی ۷/۹۶ - δ برای NH حلقه ایندول نشان داد که قابل تبادل با D₂O بود.

(2C, C₉H₈N), 133.80 (d, ²J_{C-P} = 9.8 Hz, C_{ortho}), 134.80 (1C, C₉H₈N), 171.00 (d, ³J_{C-P} = 17.3 Hz, C=O ester), 176.40 (d, ³J_{C-P} = 9.0 Hz, C=O ester); ³¹P NMR(121.5 MHz, CDCl₃) δ_P: 23.01

Diethyl 2-(2-methyl-1H-indole-3-yl)-3-(triphenylphosphoranylidene) succinate (Z-isomer); White crystals, m.p. 200–202°C, yield 0.54 g, 97%. IR (neat) (ν_{max}, cm⁻¹): 3223, 1727, 1587; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ_H: 1.23 and 1.34 (6H, t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2 O-C-CH₃), 1.89 (3H, s, N-C-CH₃), 3.75 and 4.28 (4H, 2m, 2O-CH₂-C); 4.58 (1H, d, ³J_{H-P} = 21.0 Hz, P-C-CH), 7.00 (2H, m, H₆, H₇), 7.11 (1H, d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, H₅), 7.36-7.69 (16H, m, 3 C₆H₅, H₈), 7.91 (1H, s, NH, D₂O exchangeable); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ_C: 12.16 (s, N-C-CH₃), 14.02 and 14.37 (2s, 2 O-CH₂-CH₃), 41.39 (d, ¹J_{C-P} = 125.9 Hz, C=P), 58.11 and 60.40 (2s, 2O-CH₂-CH₃), 109.67 (d, ²J_{C-P} = 12.1 Hz, P-C-CH), 111.80 (d, ³J_{C-P} = 12.8 Hz, P-C-CH-C), 118.49, 119.67 and 120.03 (3C, C₉H₈N), 127.20 (d, ¹J_{C-P} = 57.2 Hz, C_{ipso}), 128.15 (d, ³J_{C-P} = 12.1 Hz, C_{meta}), 131.33 (d, ⁴J_{C-P} = 3.0 Hz, C_{para}), 132.05 and 132.19 (2C, C₉H₈N), 133.94 (d, ²J_{C-P} = 9.6 Hz, C_{ortho}), 134.85 (1C, C₉H₈N), 164.77 (d, ³J_{C-P} = 42.4 Hz, C=O ester), 169.29 (d, ³J_{C-P} = 13.0 Hz, C=O ester); ³¹P NMR(121.5 MHz, CDCl₃) δ_P: 22.55 (s, Ph₃P=C); Anal. Calcd. for (C₃₅H₃₄NPO₄): C, 78.35; H, 6.02; N, 2.65; Found: C, 78.33; H, 6.01; N, 2.66%.

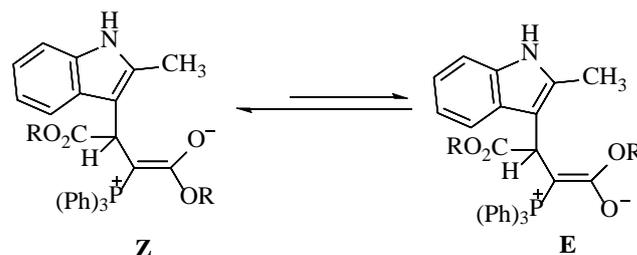
Diethyl 2-(2-methyl-1H-indole-3-yl)-3-(triphenylphosphoranylidene) succinate (E-isomer); White crystals, m.p. 200–202°C, yield 0.54 g, 97%. IR (neat) (ν_{max}, cm⁻¹): 3223, 1727, 1587; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ_H: : 1.23 and 1.34 (6H, t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2 O-C-CH₃), 1.93 (3H, s, N-C-CH₃), 3.69 and 4.12 (4H, m, 2O-CH₂-CH₃), 4.58 (1H, d, ³J_{H-P} = 21.0 Hz, P-C-CH), 6.91 (2H, m, H₆, H₇), 7.16 (1H, d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, H₅), 7.36-7.69 (16H, m, 3 C₆H₅, H₈), 7.79 (1H, s, NH, D₂O exchangeable); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ_C: 12.16 (s, N-C-CH₃), 14.13 and 15.06 (2s, 2O-CH₂CH₃), 41.40 (d, ¹J_{C-P} = 123.6 Hz, C=P), 57.42



طرحواره ۱. سنتز دی آلکیل ۲- (۲-متیل-۱H-ایندول-۳-یل)-۳-(تری فنیل فسفورانیلیدین) سوکسینات.

$^1\text{H NMR}$ مربوط به فراورده **۳a** ($\text{R}=\text{Et}$) مشابه فراورده **۳a** است، به جز گروه استر آن که سیگنال های مشخصی با جابجایی های شیمیایی مناسب نشان می دهد. طیف دینامیکی $^1\text{H NMR}$ برای فراورده **۳a**، یک هم آمیزی و ادغام پیام ها را در دمای تقریباً ۴۷ درجه سانتیگراد (۳۲۰ درجه کلونین) ناشی از پروتون متاین (H-C-C-P) نشان داد که در مقایسه با دو پیام دوتایی که در دمای محیط اندازه گیری شده بودند، به طور قابل توجهی پهن تر شده است. این ادغام و هم آمیزی، مربوط به فرآیند چرخش حول پیوند دوگانه کربن-کربن است. برای این فرآیند، پارامترهای فعال سازی شامل k ، ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger و ΔG^\ddagger در جدول ۱ نشان داده شده است.

بر اساس ماهیت هسته دوستی شناخته شده ی ترکیبات فسفر دار سه ظرفیتی، اولین مرحله واکنش، واکنش افزایشی مایکل تری فنیل فسفین به دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها و تشکیل واسطه I می باشد. در مرحله بعد، پروتونه شدن ترکیب افزایشی بسیار واکنش پذیر توسط هیدروژن اسیدی ۲-متیل ایندول، کاتیون وینیل تری فنیل فسفونیوم II را ایجاد می کند. سپس، حمله هسته دوستی از سمت اتم کربن آنیون نیتروژن هتروسیکلیک ۲-متیل ایندول به کاتیون وینیل تری فنیل فسفونیوم، فسفران III را ایجاد می کند. تبادل پروتون از کربن به نیتروژن، ایلید مربوطه را تولید نموده که حامل بخش ایندول آلکیله شده IV است. بخش ایلید فسفران به شدت با گروه کربونیل مجاور مزدوج است، بنابراین فراورده، به صورت دو ایزومر وجود دارد (طرحواره ۳). چرخش حول پیوند دوگانه جزئی در ایزومر های هندسی E و Z در مقیاس زمانی NMR در دمای محیط کند است، بنابراین وجود فراورده ها را می توان با طیف سنجی NMR مشاهده کرد.



طرحواره ۲. دو فرآیند چرخشی قابل تعویض از دو ایزومر فضایی (E و Z) از ایلید ۳

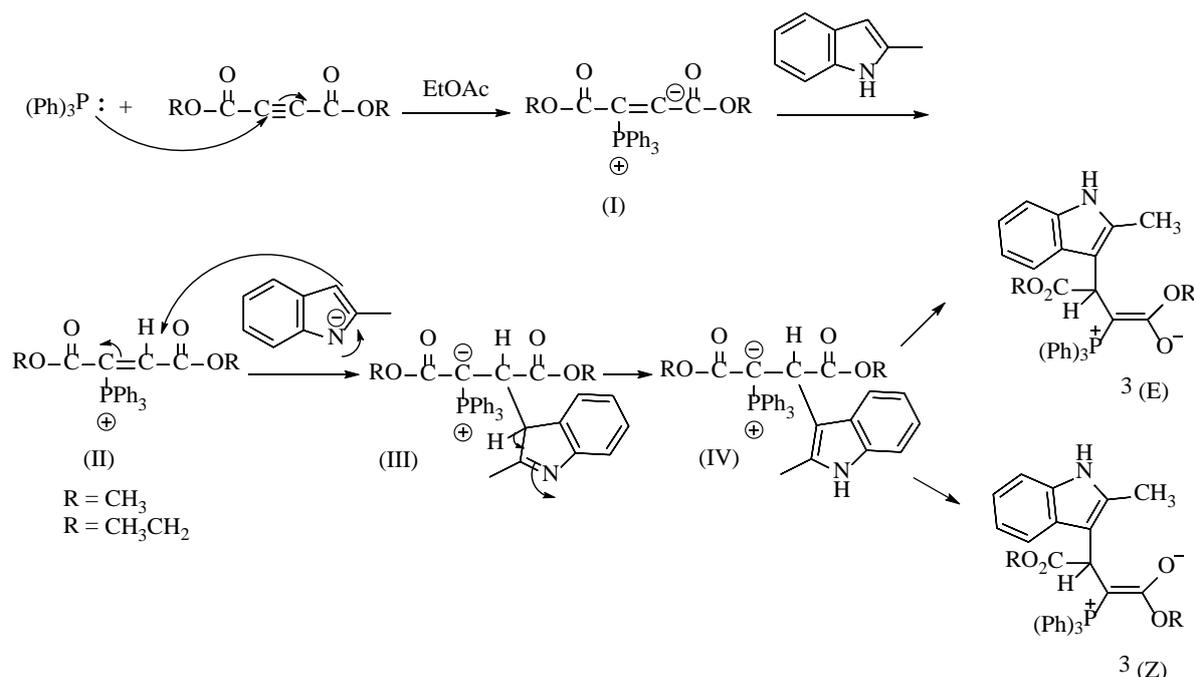
طیف های ^1H و $^{13}\text{C NMR}$ فراورده ها، نشان دهنده سنتز دو ایزومر هندسی بودند (طرحواره ۲). جابجایی شیمیایی ^1H بخش OR، که گمان می رود به دلیل اثر ناهمسانگرد گروه های فنیل محافظت شده باشد، برای اختصاص پیکربندی (Z) به ایزومر هندسی اصلی استفاده می شود. با انتخاب پیک مربوط به هیدروژن متاین به عنوان پیک شاخص، نسبت ایزومرهای هندسی E و Z در دمای اتاق به صورت کمی بر اساس انتگرال مربوط به این هیدروژن در طیف $^1\text{H NMR}$ مشخص شده است که نهایتاً درصد روتامرهای E و Z به ترتیب ۴۵/۹۸٪ و ۵۴/۰۲ بدست آمدند.

در مرحله بعد، طیف $^1\text{H NMR}$ ایزومرهای چرخشی به دست آمده از فراورده **۳a** ($\text{R}=\text{Me}$) (طرحواره ۲)، حول پیوند جزئی دوگانه کربن-کربن بررسی شد. طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به فراورده **۳a** دو دسته پیام تیز در جابجایی های شیمیایی ppm ۳/۷۰ و ۳/۱۱ برای روتامر Z و دو دسته پیام در جابجایی های شیمیایی ppm ۳/۶۳ و ۳/۷۱ برای روتامر E، ناشی از پروتون های متیل استرها نشان داد. همچنین، طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به فراورده **۳a** سیگنال هایی را برای پروتون های متاین به صورت دو مجموعه از دوتایی ها به ترتیب در جابجایی های شیمیایی ppm ۴/۲۲ و ۴/۵۷ ($J_{\text{HP}} = ۱۹/۵۳$) برای هر دو سیگنال نشان داد که با روتامر های E و Z مطابقت دارد. طیف

جدول ۱. جابجایی های شیمیایی $^1\text{H NMR}$ منتخب (در ۳۰۰/۱ مگا هرتز، بر حسب ppm، Me_4Si) و پارامترهای فعال سازی ایلید دی متیل ۲-متیل-۱-ایندول-۳-یل (۳-تری فنیل فسفورانیلیدین) سوکسینات در CDCl_3 برای چرخش حول پیوند دوگانه کربن-کربن.

T_c (K)	δ (ppm)	$\Delta\nu$	ΔG^\ddagger (KJ/mol)	k_c (s^{-1})	ΔH^\ddagger (KJ/mol)	ΔS^\ddagger (KJ/mol)	E_a (KJ/mol)
۳۲۰	۴/۵۷ و ۴/۲۲	۱۰۵/۲۸	۶۴/۰۷	۲۳۳/۸۷	۶۵/۸۷	+۰/۰۰۵۶	۶۸/۵۳

$$k_c = \pi \Delta\theta / \sqrt{2}, \Delta\text{G}^\ddagger = aT_c (9.972 + \log (T_c / \Delta\theta)), a = 1.914 \times 10^{-2}, \Delta\text{H}^\ddagger = -8.314 \times 10^{-3} \times 2.303 \times [\Delta\log (k_c / T_c) / \Delta(1/T_c)], \Delta\text{S}^\ddagger = [(\Delta\text{H}^\ddagger - \Delta\text{G}^\ddagger) / T_c]$$



طرحواره ۳. مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل دی آلکیل ۲- (۲-متیل-۱-ایندول-۳-یل)-۳- (تری فنیل فسفورانیلیدین) سوکسینات.

2. S.F, Zhu, Q.L, Zhou, Acc. Chem. Res, 50(4), 988-1001 (2017).

3. C.S, Demmer, N, Krogsgaard-Larsen, L, Bunch, Chem. Rev, 111(12), 7981-8006 (2011).

4. J.L, Montchamp, Acc. Chem. Res, 47(1), 77-87 (2014).

5. L, Chen, Y.X, Zou, Org. & Biomol. Chem, 16(41), 7544-7556 (2018).

6. F.R, Alexandre, A, Amador, S, Bot, C, Caillet, T, Convard, J, Jakubik, C, Musiu, B, Poddesu, L, Vargiu, M, Liuzzi, A, Roland, M, Seifer, D, Standring, R, Storer, Dousson, C.B, J. Med. Chem, 54(1), 392-395 (2011).

7. P, Gong, K, Ye, J, Sun, P, Chen, P, Xue, H, Yang, R, Lu, RSC adv, 5(115), 94990-94996 (2015).

8. A, Ramazani, A.R, Kazemizadeh, E, Ahmadi, N, Noshiranzadeh, A, Souldozi, Org. Chem, 12(1), 59-82 (2008).

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز ایلید های جدید پایدار فسفردار بر اساس واکنش ۲-متیل ایندول با دی متیل و دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور تری فنیل فسفین گزارش شد. اگرچه این واکنش قبلاً گزارش شده است، اما این پژوهش برخلاف گزارش های قبلی که ایلید N-آلکیل شده، در آن، فراورده نهایی است، تشکیل ایلید C-آلکیل شده را توصیف می کند. ایلید های به دست آمده، **3a** و **3b**، به صورت فراورده های ایزومری E و Z وجود دارند. همچنین در این پژوهش به کمک مطالعات دینامیکی رزونانس مغناطیسی هسته در طیف های ¹H NMR ترکیب **3a**، مشاهده شد که چرخش محدود حول پیوند دوگانه جزئی C-C ناشی از مزدوج شدن بخش ایلید با گروه کربونیل مجاور می باشد. برای این فرآیند، پارامترهای فعال سازی شامل ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger و ΔG^\ddagger محاسبه شده اند.

مراجع

1. X, Chen, D.J, Kopecky, J, Mihalic, S, Jeffries, X, Min, J, Heath, Z, Wang, J. Med. Chem, 55(8), 3837-3851 (2012).

9. A, Ramazani, A.R, Kazemizadeh, Curr. Org. Chem, 15(23), 3986-4020 (2011).
10. M.T, Maghsoodlou, N, Hazeri, S.M.H, Khorasani, A.G, Shahzadeh, M, Nassiri, Phosphorus, Sulfur, and Silicon Relat. Elem, 181(4), 913-919 (2006).
11. N, Hazeri, S.M, Khorassani, M.T, Maghsoodlou, G, Marandi, M, Nassiri, A.G, Shahzadeh, J. Chem. Res, 15(4), 215-217 (2006).
12. S.M, Habibi-Khorassani, M. T, Maghsoodlou, A, Ebrahimi, F.V, Farahani, E, Mosaddeg, M.A, Kazemian, Tetrahedron Lett, 50(26), 3621-3624 (2009).
13. E, Bahman Jahromi, S, Ahmadi, Org. Chem. Res, 8(1), 33-36 (2022).
14. A, Shaabani, H.R, Safaei, K, Hemyari, A, Moghimi, J. Chem. Res, 50(5), 192-194 (2001).
15. M. Najafi, G, Marandi, G, Sci. Rep, 14(1), 6314 (2024).
16. M, Oudi, M, Anary-Abbasinejad, Org. Chem. Res, 11, 31-33 (2025).



Synthesis and dynamic ^1H NMR study of stable phosphorus ylides derived from the reaction of 2-methylindole, triphenylphosphine and dialkyl acetylenedicarboxylates

Khalil Hajari Jahromi, Enayatollah Bahman Jahromi*

Department of Chemistry, Ja.C., Islamic Azad University, Jahrom, Iran.

Abstract: Stable crystalline phosphorus ylides were obtained by equimolar ratio of 2-methylindole, dimethyl- or diethyl acetylenedicarboxylate and triphenylphosphine. These stable ylides are formed as a mixture of Z and E geometric isomers which are results of restricted rotation around the partial carbon-carbon double bond caused by the attachment of the ylide moiety to the adjacent carbonyl group. The structure of the products was identified by ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra. Also, dynamic effects were observed in ^1H NMR spectra. Then kinetic data including k , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger were obtained by using of dynamic ^1H NMR method.

Keywords: Phosphorus ylides, Dialkyl acetylenedicarboxylates, 2-Methylindole, Triphenylphosphine, Dynamic ^1H NMR.

کاربرد ترکیبات مزو متخلخل سیلیکاتی-مغناطیسی در سنتز ترا هیدرو بنزو [b] پیران

معصومه کرمی، هاله ثنائی شعار*

گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

چکیده: در این مطالعه، کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ براساس تثبیت نانو اکسید آهن مغناطیسی، بر روی سطح و درون حفرات نامنظم سیلیس مزومتخلخل KIT-1 تهیه شده است. یکی از ویژگی های این گروه از نانوحفره ها (KIT-1)، دارا بودن شبکه هایی سه بعدی از حفره های کرم مانند کوتاه و بهم پیوسته است که در منافذ و شاخه ها دارای بی نظمی بوده، در حالی که عرض حفره ها کاملاً یکنواخت است. سپس واکنش چند جزئی تک ظرفی ساده بین دایمدون، مالونونیتریل و آلدئیدهای آروماتیک در حضور نانو کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ تحت شرایط بدون حلال، بررسی گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که این کاتالیزگر با آهن ربا جداسازی شده و چندین مرتبه بدون از دست دادن فعالیت، می تواند مجدد مورد استفاده قرار گیرد. به علاوه بازده بالای محصولات، کار آسان، زمان کوتاه واکنش، شرایط بدون حلال، غیر سمی بودن و دوست دار محیط زیست بودن کاتالیزگر از دیگر مزایای قابل توجه استفاده از این کاتالیزگر می باشد.

واژگان کلیدی: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ ، دایمدون، مالونونیتریل، ترا هیدرو بنزو [b] پیران.

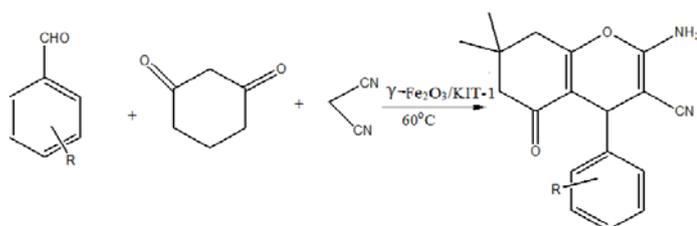
hsanaei@iau.ac.ir

براساس نوع مواد به دو دسته مواد نانومتخلخل آلی و نانومتخلخل معدنی تقسیم می شوند. براساس نظم ساختاری شامل ساختارهای بلوری و منظم و ساختارهای بی شکل و نامنظم می شوند [۴]. مواد متخلخل از نانومتخلخل ها دارای حفراتی با قطر کمتر از ۲ نانومتر بوده و از اولین عضوهای این گروه می توان به زئولیت ها و فسفات آلومینیوم اشاره کرد که هر دو دارای آرایش اتمی و شبکه منظمی هستند. در مواد ماکرومتخلخل اندازه حفرات بزرگتر از ۵۰ می باشد. مزومتخلخل ها دارای قطر حفرات بزرگتر از ۲ و کوچکتر از ۵۰ نانومتر و مساحت سطح ۱۰۰۰ متر مربع بر گرم می باشد. در این مواد به دلیل ضریب تخلخل بالا و بزرگتر بودن قطر حفرات مشکل انسداد کمتر رخ می دهد. آرایش تخلخل ها در این مواد بلوری منظم بوده در حالی که آرایش اتم ها در دیواره حفرات همانند سیلیس آمورف (بی شکل) است. سه عضو اصلی

۱- مقدمه

نانومتخلخل ها (نانو حفرات) نوعی از مواد نانو ساختار (مواد توده ای چندبلوری که اندازه ذرات آنها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) هستند که ساختارشان به صورت حفراتی در ابعاد نانو بوده و متشکل از انواع متنوعی هستند. این مواد به علت خصوصیات ویژه از جمله نسبت سطح به حجم بالا، نفوذپذیری زیاد، گزینش پذیری خوب و مقاومت گرمایی به عنوان جداکننده [۱]، کاتالیزگر [۱]، حسگر [۲] و غشاء [۳] استفاده می شوند. مواد نانومتخلخل براساس اندازه حفره، مواد سازنده و نظم ساختار طبقه بندی می شوند. دوبینین حفرات موجود در ساختمان جامدات متخلخل را با توجه به میانگین پهنا و اندازه خلل و فرج آنها به سه دسته میکرومتخلخل، مزومتخلخل و ماکرومتخلخل تقسیم بندی کرده است. همچنین،

خون مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین از آن‌ها به عنوان ضد سرطان [۱۳]، ضد میکروب [۱۴] و در مواد حساس به نور [۱۵] استفاده شده است. روش سنتز متداول مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران یک واکنش سه جزیی ۳-دی‌کتون‌های حلقوی، آریل آلدهیدها و ترکیبات متیلن فعال شده در شرایط مختلف واکنش مختلف است. روش‌های دیگر سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران شامل استفاده از ریز موج، امواج فرا صوت، بستر الکتروشیمیایی و یا استفاده از کاتالیزگر می‌باشد که این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی مانند زمان واکنش طولانی، بازده کم و استفاده از حلال‌های سمی می‌باشند [۱۶]. بنابراین یافتن روش‌های جایگزینی که این محدودیت‌ها را نداشته باشد از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به کار قبلی که توسط گروه ما در مورد سنتز γ -Fe₂O₃/KIT-1 [۱۷] انجام شده و علاقه مندی به سنتز ترکیبات هتروسیکل [۲۰-۱۸]، در این مقاله سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران با استفاده از کاتالیزگر γ -Fe₂O₃/KIT-1 با فعالیت کاتالیزگری بالا و کمترین مقادیر مصرفی در شرایط بدون حلال گزارش می‌شود (شکل ۱). علاوه بر این محصولات به آسانی با بازده بالا و بدون خالص سازی بیشتر تهیه شده اند.



شکل ۱. سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران با استفاده از کاتالیزگر γ -Fe₂O₃/KIT-1

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد اولیه از شرکت‌های سیگماآلدریچ و مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. کاتالیزگر γ -Fe₂O₃/KIT-1 مطابق کار قبلی ساخته شد [۱۷]. بازده واکنش‌ها بر اساس محصولات جداسازی شده بدست آمده‌اند. برای تعیین خلوص واکنشگرها و پیشرفت واکنش‌ها از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) (ضخامت لایه ۰/۲ میلی متر، اندازه دانه‌ها ۳۰-۲۰ میکرومتر و شناساگر فلورسانس ۲۵۴ نانومتر) استفاده شده است.

مزومتخلخل‌های سیلیکاتی MCM-41 (ساختار مایسل میله ای شکل)، MCM-48 (ساختار مکعبی) و MCM-50 (ساختار لایه ای) است [۵].

در پی شناسایی این نانو متخلخل‌ها، محققان و دوست داران محیط زیست همچنان تلاش خود را برای شناسایی و کشف انواع دیگری از غربال‌های مولکولی ادامه دادند که در این راستا محققى به نام ریو توانست نوع جدیدی از غربال مولکولی را شناسایی کند که به نام KIT-1^۲ نامگذاری شده است. این نانومتخلخل در مواردی مشابه MCM-41 بوده و شناسایی آن سبب باز شدن دریچه ای جدید از نانوبلورهای غربال مولکولی شده است. این گونه نانو حفرات به دلیل نوع قرارگیری حفراتشان، کاهش انسداد حفرات را در پی داشته و انتقال مولکول‌های واکنش دهنده را تسهیل می‌بخشند. علاوه بر این‌ها از برتری‌های این نانومتخلخل‌ها می‌توان به پایداری حرارتی بیشتر آن نسبت به MCM-41 اشاره کرد [۶].

اکسیدهای آهن اصولاً از آهن و اکسیژن تشکیل شده و از مهمترین حالت‌های اکسایش آن‌ها، +۲ و +۳ می‌باشد. اکسیدهای آهن به دلیل داشتن ذرات با اندازه نانو (معمولاً ۵-۲۰۰ نانومتر)، دارای سطوح ویژه و بسیار واکنش‌پذیر هستند [۷]. اکسیدهای آهن به صورت‌های مختلفی وجود دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به اکسید آهن (II)، وستیت FeO، مگنتیت Fe₃O₄، اکسید آهن (III) Fe₂O₃، هماتیت α -Fe₂O₃، فاز بتا β -Fe₂O₃، مگمیت γ -Fe₂O₃، فاز اپسیلون ϵ -Fe₂O₃ اشاره کرد. مگنتیت، مگمیت و هماتیت متداول ترین اشکال طبیعی موجود هستند. در ترکیبات اکسید آهن، در بیشتر موارد آهن در حالت سه ظرفیتی وجود دارد و دارای انحلال کم و رنگ‌های درخشان می‌باشند [۸]. از جمله کاربردهای آن‌ها استفاده به عنوان کاتالیزگر، جاذب [۹]، رنگدانه [۱۰]، حسگر گاز [۱۱] و روان کننده [۱۲] است.

مشتقات پیران به دلیل ویژگی‌های مهم زیستی و دارویی بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند، که در میان آن‌ها تتراهیدروبنزو [b] پیران اهمیت ویژه ای در بین هتروسیکل‌های ۶ عضوی حاوی اکسیژن دارد. زیرا در سنتز وارفارین ضد انعقاد

¹ Mobil Composition of Matter No. 41

² Korea Advanced Institute of Science and Technology Number-1

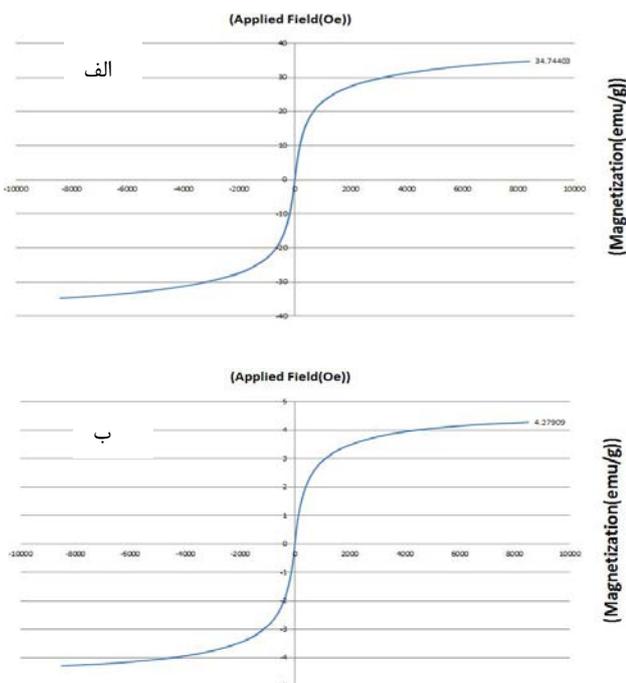
1H), 2.47 (s, 2H), 3.69 (s, 3H) 4.10 (s, 1H), 6.82 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H). δ_c : 28.2, 29.9, 33.2, 36.2, 51.6, 56.0, 60.0, 114.4, 115.1, 121.3, 129.7, 138.3, 159.3, 159.9, 163.6, 197.0.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف VSM کاتالیزگر

از بررسی دو طیف مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مربوط به ذرات مغناطیسی Fe_2O_3 و کاتالیزگر $Fe_2O_3/KIT-1$ می توان به این نکته اشاره کرد که ذرات در هنگامی که بدون بستر هستند دارای خاصیت مغناطیسی بیشتری بوده و اشباع مغناطیسی آن برابر با $34/74 emu/g$ خواهد بود. در حالی که زمانی که ذرات بر روی بستر تثبیت می شوند و تشکیل کاتالیزگر را می دهند به مراتب دارای اشباع مغناطیسی بسیار پایین تری $4/28 emu/g$ خواهند بود. در واقع قرار گرفتن ذرات بر روی بستر سبب گردیده تا خاصیت مغناطیسی ذرات آهن کاهش یابد (شکل ۲).

۳-۱- بهینه سازی شرایط واکنش



شکل ۲. نمودار مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی (الف) Fe_2O_3 و (ب) $Fe_2O_3/KIT-1$ عامل دار شده با ذرات Fe_2O_3

به علاوه، جداسازی محصولات از طریق تبلور مجدد انجام شد. محصولات بدست آمده از طریق نقطه ذوبشان به وسیله دستگاه Electro Thermal 9200 شناسایی شدند. همچنین از برخی از آنها طیف های IR، 1H NMR و ^{13}C NMR گرفته شد. در این کار، طیف مادون قرمز (FT-IR) با استفاده از دستگاه Perkin-Elmer BX-II و طیف های رزونانسی مغناطیسی هسته با دستگاه Bruker DRX-250 AVANCE در حلال DMSO ثبت شده اند.

۲-۲- روش کلی برای سنتز مشتقات تتر ا هیدرو بنزو

[b] پیران با استفاده از کاتالیزگر $\gamma-Fe_2O_3/KIT-1$

واکنش مشتقات بنزالدئید (۱ میلی مول)، دایمدون (۱ میلی مول، $0/14$ گرم) و مالونونیتریل (۱ میلی مول، $0/06$ گرم) در مجاورت نانوکاتالیزگر $\gamma-Fe_2O_3-KIT-1$ ($0/05$ گرم) توسط یک همزن مغناطیسی در دمای 60 درجه سانتی گراد تحت شرایط بدون حلال انجام گرفت و متناسب با نوع مشتق به کار رفته زمان واکنش نیز متغیر بود. روند واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک در تانک حلال های هگزان نرمال و اتیل استات با نسبت (۱:۳) در زیر لامپ UV انجام شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر به راحتی با آهن ربا جدا و سپس برای خالص سازی مخلوط واکنش، از روش تبلور مجدد، از اتانول، استفاده گردید. در نهایت محصول خالص جامدی بدست آمد که نقطه ذوب آن با مقالات علمی تطبیق داده شد.

۲-آمینو-۴-(۲-کلروفنیل)-۵،۸-تتراهیدرو-۷،۷-دی متیل-

۵-اکسو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (4b):

Yellow solid; m.p: $210-212$ °C; ν_{max} (cm^{-1}): 781, 1591, 1659, 2194, 3323, 3345; δ_H : 0.96 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 2.08 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 2.20 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 2.49 (s, 2H), 4.69 (s, 1H), 7.04-7.36 (m, 4H). δ_c : 28.3, 29.8, 33.2, 34.3, 51.4, 58.2, 113.2, 120.7, 128.9, 129.6, 130.9, 131.4, 133.5, 143.0, 160.1, 169.6, 197.0.

۲-آمینو-۵،۸-تتراهیدرو-۴-(۴-متوکسی فنیل)-۷،۷-دی

متیل-۵-اکسو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (4c):

Yellow solid; m.p: $194-196$ °C; ν_{max} (cm^{-1}): 1659, 2094, 3323, 3453; δ_H : 0.96 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 2.06 (d, $J = 15.75$ Hz, 1H), 2.14 (d, $J = 15.75$ Hz,

جهت بررسی اثر دما بر واکنش، واکنش در حضور ۰/۰۰۵ گرم کاتالیزگر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ و در دماهای مختلف انجام گرفت. همان طور که از جدول ۳ مشخص است بیشترین بازده برای واکنش در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد می باشد (ردیف ۳).

جدول ۲. تاثیر حلال های مختلف بر پیشرفت واکنش.

آزمایش	حلال	دما (°C)	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱	آب	بازروانی	۳	-
۲	اتانول	بازروانی	۳	۶۰
۳	دی کلرومتان	بازروانی	۳	۶۰
۴	اتیل استات	بازروانی	۳	۵۰
۵	استونیتریل	بازروانی	۳	۵۵
۶	بدون حلال	۶۰	۱	۹۰

مقادیر واکنش: بنزالدهید (۱ میلی مول)، دایمدون (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ (۰/۰۰۵ گرم).

جدول ۳. بررسی تاثیر دما بر پیشرفت واکنش در شرایط بهینه.

آزمایش	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۴۰	۱۲۰	۵۰
۲	۵۰	۱۲۰	۶۰
۳	۶۰	۶۰	۹۰
۴	۷۰	۶۰	۸۰
۵	۸۰	۶۰	۸۰

مقادیر واکنش: بنزالدهید (۱ میلی مول)، دایمدون (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ (۰/۰۰۵ گرم) تحت شرایط بدون حلال.

۳-۲- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر

برای تعیین پایداری قدرت کاتالیزگر و مشخص کردن توانایی بازیافت آن، چندین دوره واکنش، توسط کاتالیزگر مورد بررسی قرار داده شد. به این صورت که پس از خاتمه واکنش (شکل ۳)، کاتالیزگر توسط آهن ربا جدا شده، سپس سه مرتبه توسط حلال دی کلرومتان شستشوداده شده و بعد از آن در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد تا حلال مورد نظر تبخیر شود. همانگونه که در شکل ۴ نشان داده شده کاتالیزگر تا ۵ مرتبه در واکنش قرار داده شده و تغییر محسوسی در بازده آن مشاهده نمی گردد. همچنین در شکل ۵ طیف های XRD کاتالیزگر قبل از انجام واکنش و بعد از بازیافت نشان داده شده است که نتایج نشان می دهند تغییر محسوسی در ساختار کاتالیزگر ایجاد نمی شود.

جهت بهینه سازی شرایط واکنش، مقادیر مولی یکسانی از بنزالدهید (۱ میلی مول)، دایمدون (۱ میلی مول) و مالونونیتریل (۱ میلی مول) در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ ، در دماهای مختلف، حلال های متفاوت و همچنین بدون حلال مورد آزمایش قرار گرفت.

۳-۱-۱- بررسی مقادیر مختلف کاتالیزگر

در مرحله بعد جهت بهینه سازی میزان کاتالیزگر، واکنش مورد نظر در حضور مقادیر مختلفی از کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ تحت شرایط بدون حلال و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد انجام گرفته که نتایج آن در جدول ۱ ذکر شده اند که باتوجه به آن بهترین میزان کاتالیزگر با بیشترین بازده ۰/۰۰۵ گرم کاتالیزگر می باشد (ردیف ۶). با افزایش مقدار کاتالیزگر بهبودی در نتایج واکنش مشاهده نشد.

جدول ۱. تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزگر بر پیشرفت واکنش.

آزمایش	مقدار کاتالیزگر (گرم)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	-	۱۲۰	۲۵
۲	۰/۰۰۵	۶۰	۴۰
۳	۰/۰۰۱	۴۵	۵۰
۴	۰/۰۰۲	۴۰	۵۰
۵	۰/۰۰۳	۴۰	۶۵
۶	۰/۰۰۵	۳۰	۸۰
۷	۰/۰۰۷	۲۰	۸۰

مقادیر واکنش: بنزالدهید (۱ میلی مول)، دایمدون (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) در مقادیر مختلف کاتالیزگر تحت شرایط بدون حلال و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد.

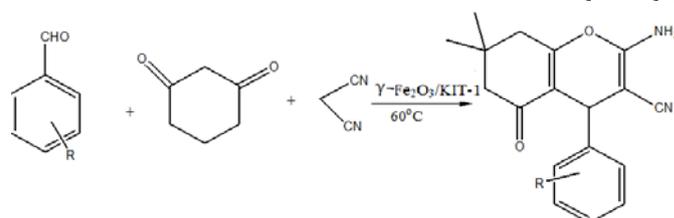
۳-۱-۲- بررسی اثر حلال های مختلف

در ابتدا جهت بررسی قدرت کاتالیزگری کاتالیزگر، واکنش بنزالدهید، دایمدون و مالونونیتریل در حضور کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ (۰/۰۰۵ گرم) در دمای بازروانی برای حلال های مختلف و در شرایط بدون حلال، در مدت زمان ۴۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۲ ذکر شده اند که مطابق با آن بهترین شرایط برای انجام واکنش در شرایط بدون حلال بوده است (ردیف ۶).

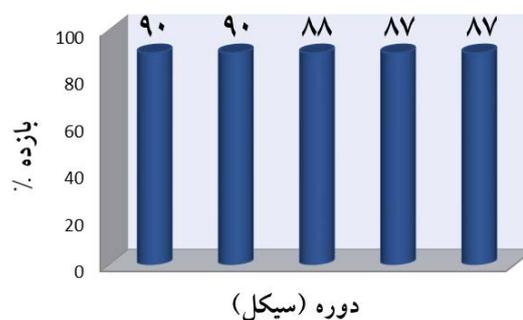
۳-۱-۳- بررسی اثر دما

۳-۳- سنتز مشتقات مختلف تتراهیدرو بنزو [b] پیران

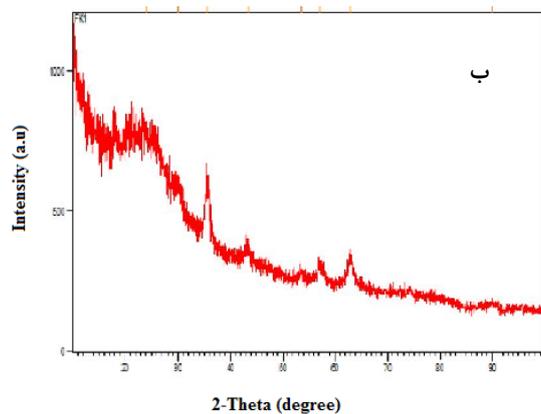
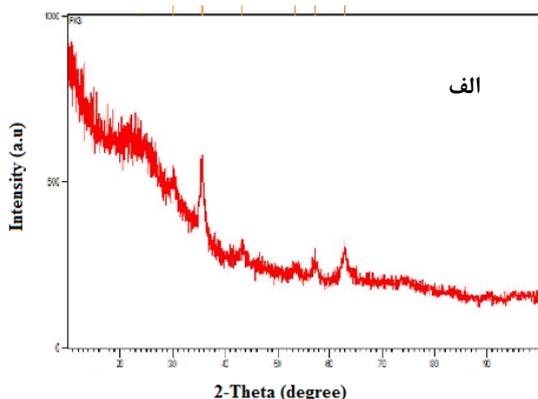
در جدول ۴ واکنش سنتز تتراهیدرو بنزو [b] پیران در شرایط بهینه با مشتقات مختلف آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود وجود استخلاف های الکترون دهنده و کشنده تاثیری بر بازده ندارد.



شکل ۳. واکنش انجام شده در هر مرحله از بازیافت.



شکل ۴. نمودار بازیافت کاتالیزگر.

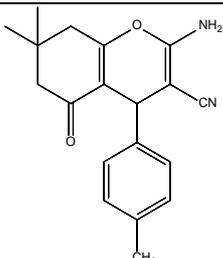
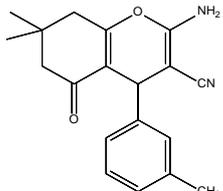
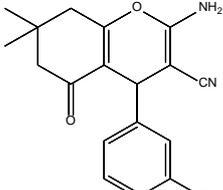
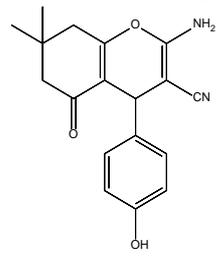
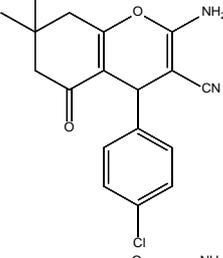
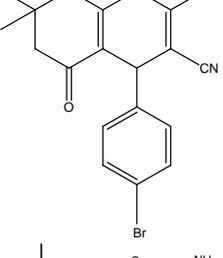
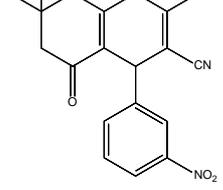


شکل ۵. الگوی XRD کاتالیزگر (الف) قبل و (ب) بعد از یافت.

جدول ۴. مشتقات سنتز شده تتراهیدرو بنزو [b] پیران.

ردیف	نام	محصول	بازده %	دمای ذوب مشاهده شده (°C)	دمای ذوب گزارش شده (°C)	زمان (دقیقه)
۱	۴a		۹۰	۲۳۰-۲۲۹	۲۳۰-۲۲۸ [۲۱]	۶۰
۲	۴b		۸۰	۲۱۲-۲۱۰	۲۱۳-۲۱۱ [۲۱]	۶۵
۳	۴c		۷۵	۱۹۷-۱۹۵	۱۹۴-۱۹۶ [۲۲]	۶۵

ادامه جدول ۴.

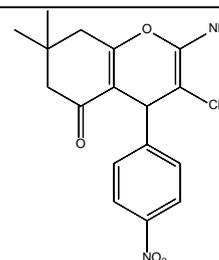
۵۵	۲۲۰-۲۱۸[۲۱]	۲۱۷-۲۱۶	۸۰		۴d	۴
۶۰	۲۰۴-۲۰۲[۲۱]	۲۰۵-۲۰۳	۷۵		۴e	۵
۶۰	۲۲۴-۲۲۲[۲۱]	۲۲۳	۸۰		۴f	۶
۶۵	۲۰۴-۲۰۶ [۲۲]	۲۰۴	۷۰		۴g	۷
۷۰	۲۱۷-۲۱۵ [۲۲]	۲۱۸-۲۱۷	۷۳		۴h	۸
۶۰	۲۱۸-۲۱۶[۲۱]	۲۱۷-۲۱۶	۸۶		۴i	۹
۵۵	۲۱۲-۲۱۱[۲۱]	۲۱۱-۲۱۰	۸۲		۴j	۱۰

۶۰

۱۷۹-۱۸۰ [۲۱]

۱۷۹-۱۷۸

۷۵



۴k

۱۱

مقادیر واکنش: بنزالدهید (۱ میلی مول)، دایمدون (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ (۰/۰۰۵ گرم) تحت شرایط بدون حلال و دمای ۶۰ درجه سانتی گراد.

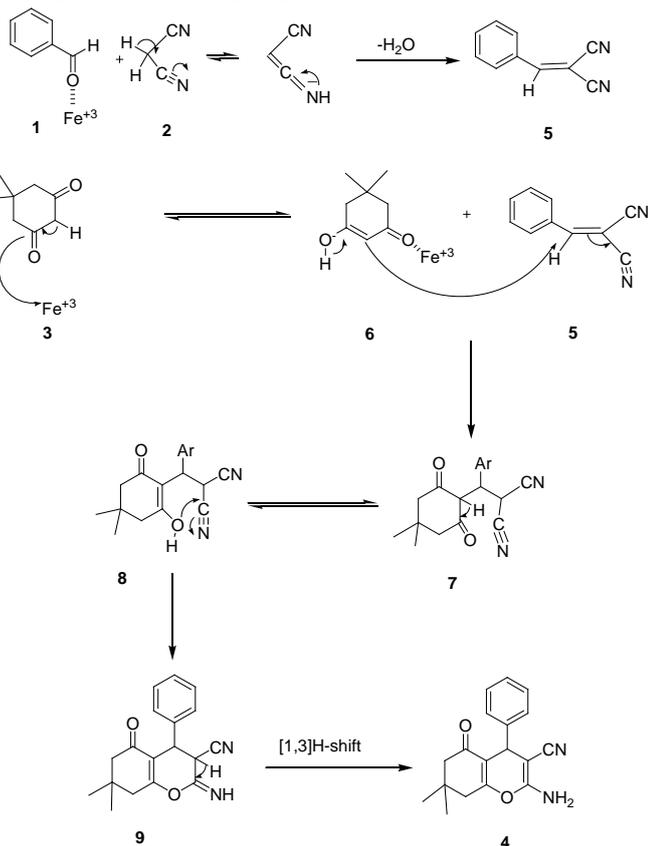
۳-۴- مکانیسم احتمالی جهت سنتز تتراهیدروبنزو [b]

پیران‌ها با استفاده از کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$

نانوکاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KIT-1}$ به عنوان اسید لوویس باعث فعال شدن گروه‌های کربونیلی شده و همچنین هیدروژن اسیدی مالونونیتریل به وسیله رزونانس دارای بار منفی می‌شود. به این صورت که ابتدا به طور همزمان به وسیله قسمت کاتیونی کاتالیزگر (Fe^{+3}) گروه کربونیلی آلدئید ۱ فعال شده و هیدروژن اسیدی مالونونیتریل ۲ به وسیله رزونانس بار منفی گرفته و با تراکم نوونگل ضمن حذف آب، آریلیدین مالونونیتریل (ترکیب ۵) تولید می‌شود. از طرفی دیگر گروه کربونیلی دایمدون ۳ نیز به وسیله قسمت کاتیونی کاتالیزگر (Fe^{+3}) فعال شده و از طریق فرایند توتومریزاسیون حد واسط ۶ تشکیل می‌شود. کربن اسیدی دایمدون فعال شده ۶ از طریق افزایش مایکل به ترکیب ۵ حمله کرده و حد واسط ۷ تشکیل شده و پس از آن بر اثر فرایند توتومریزاسیون حد واسط ۷ به حد واسط ۸ تبدیل می‌گردد. در مرحله ی بعد حد واسط ۸ در اثر حمله نوکلئوفیلی اکسیژن به کربن گروه سیانید، متحمل حلقه زایی شده و حد واسط ۹ ایجاد می‌شود. در نهایت در اثر مهاجرت هیدروژن محصول ۴ بدست می‌آید (شکل ۶).

۴- نتیجه گیری

امروزه اکسیدهای آهن، به دلیل داشتن خواص متنوعی از جمله غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی، قیمت به نسبت پایین و مهم تر از همه دارا بودن خاصیت مغناطیسی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و دستداران محیط زیست قرار دارند. در این کار از اکسیدهای آهن مگمیت استفاده شده و با تثبیت این ذرات بر



شکل ۶. مکانیسم احتمالی واکنش.

روی بستر نانومتخلخل مزومتخلخل KIT-1 سبب سنتز کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/KIT-1}$ شده است. از ویژگی های کاتالیزگر سنتز شده می توان به بالا بودن نسبت سطح به حجم آن و در نتیجه افزایش سطح فعال در طی واکنش، افزایش سرعت واکنش و کوتاه کردن زمان واکنش، قابلیت استفاده مجدد آن تا چندین مرتبه و جداسازی آسان آن توسط آهن ربا اشاره کرد.

از برتری های دیگر این نانوکاتالیزگر مغناطیسی سنتز شده، می توان به بستر نانومتخلخل بکار رفته در آن و همچنین خاصیت مغناطیسی آن اشاره کرد. بستر KIT-1 بکار رفته در سنتز کاتالیزگر، به دلیل ساختار نانومتخلخل خود و نوع قرارگیری حفره

10. K.D. Adhav, N.P. Badgujar, A. Alswieleh, K. Nagaraj, J. Indian. Chem. Soc.101 (11), 101363 (2024).

11.Y. V. Alca-Ramos, N.-R. Checca-Huaman, R. Rueda-Vellasmin, E. C. P. Juan A. Ramos-Guivar, *Nanomaterials*, 15, 382-407, (2025).

12.A. H. A Raheem, N. Qasim, D. A. Kadhim, M. A. Abid, *Diam. Relat. Mater.*,153, 112101 (2025).

13.A. E. M.Amira, Mo., Rafat, H., Maher,A. Elkader, *Acta Chimica Slovenica*, 70 (2), 261-273, (2023).

14. K., Archana P, Sohan, S. Satyajit, R Komal, *Pharma Science Monitor*, 15(2) 37-62, (2024).

15. F. Mohamadpour, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 42(10), 7607-7615, (2022).

16. D. S. Bhagat, J. L. Wawre, A. R. Yadav, P. G. Pathare, L. Kotai, & R. P. Pawar, *Eur. Chem.Bull.*, 6(5), 211-214, (2017).

17. H. Sanaeishoar, M, Daneshyar, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 41(6),1331-1342, (2021).

18. F. Mirsalari, E. Tahanpesar, H. Sanaeishoar, *Res Chem Intermed*, 49, 4127-4148, (2023).

19. A. Azhdari, N. Azizi, H. Sanaeishoar, E. Tahanpesar, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 43 (2),1833-1844 (2023)

20. M Honari, A. Kiasat, H. Sanaeishoar, M. K. Mohammadi, *Polycycl. Aromat. Comp.*, 42 (4), 1728-1746, (2022).

21. A. M. Zonouz, S. Okhravi, D. Moghani, *Monatsh. für Chem.*, 147(10), 1819-1824, (2016).

22. A. Patra, T. Mahapatra, *J. Chem. Res.*, 689-693, (2010).

هایش، توانسته است، محدودیت ها و برخی از مشکلات نانومتخلخل های دیگر را رفع کند و همچنین به علت بالاتر بودن پایداری حرارتی آن نسبت به برخی دیگر از مزومتخلخل ها، امروزه از بسترهای مورد توجه و پرکاربرد به شمار می‌رود.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز برای حمایت از این پژوهش قدردانی می کنند.

مراجع

1. S. Xu, K. Zheng, C-R. Boruntea, D-g Cheng, S. Xu, F. Chen, G. Ye, X. Zhou and M-O. Coppens. *Chem. Soc. Rev.*, 52, 3991-4005 (2023).

2. S.B.Lee, D. T. Mitchell, L.Trofin, T.K. Nevanen, H. Söderlund, C.R. Martin 296, 2198-2200 (2002).

3. E.Kianfarm, H.Savadi, *Carbon Lett.* 32, 1645-1669, (2022).

4. M. Dubinin, *Charactrization of porus solids*, Academic Press Inc (1978).

5. M. T. Colomer, *Int. J. Mol. Sci.* 25, 7127-7143, (2024).

6. R. Ryoo, J. Kim, C. Ko, C. Shin, *Phys. Chem*, 100, 17718-17721(1996).

7. P. A. Cox, Oxford university press *Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties.* (2010).

8. S. N. Abed, P. K. Deb, H. S. Surchi, S. F. Kokaz, S. M. Jamal, S. Bandopadhyay, & R. K. Tekade. *Nanocarriers in different preclinical and clinical stages.* Academic Press. In *Basic Fundamentals of Drug Delivery* (pp. 685-731), (2019).

9. S. M. Hussain, E. Naeem, S. Ali, M. Adrees, D. Riaz, B. Ahamad Paray, A. Naeem, *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.* 108(2), 366-373, (2024).



Application of mesoporous silicate-magnetic compounds in the synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran

Masoomeh Karami, Haleh Sanaeishoar*

Department of Chemistry, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Abstract: In this study, the γ -Fe₂O₃-KIT-1 catalyst was prepared by immobilizing magnetic iron oxide nanostructures on the surface and inside of irregular pores of KIT-1 mesoporous silica. One of the main characteristic of KIT-1 nanopores is the presence of three-dimensional networks of short, interconnected worm-like channels that are irregular in the pores and branches, while the width of the channels is uniform. Then, a simple one-pot multicomponent reaction between dimedone, malononitrile and aromatic aldehydes in the presence of γ -Fe₂O₃-KIT-1 nanocatalyst was investigated under solvent-free conditions. The results showed that this catalyst can be separated by magnet and reused several times without losing its activity. High product yield, easy operation, short reaction time, solvent-free conditions, non-toxicity of the catalyst and environmental friendliness of the catalyst are other notable advantages of γ -Fe₂O₃-KIT-1 in this reaction.

Keywords: γ -Fe₂O₃-KIT-1, Dimedone, Malononitril, Tetrahydrobenzo[b]pyran.

شتاب‌دهی به شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در مواد متخلخل از طریق پتانسیل‌های عصبی عمیق بهینه‌شده تکاملی

هدی قوامی نیا*

گروه فیزیک، مرکز تحقیقات مواد و انرژی، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران.

چکیده: شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با دقت کوانتومی ابزاری حیاتی برای طراحی مواد متخلخل نوین محسوب می‌شوند، اما هزینه محاسباتی بالای روش‌های مبتنی بر نظریه تابعی چگالی کاربرد گسترده آن‌ها را محدود می‌سازد. در این کار، یک چارچوب جامع برای شتاب‌دهی به شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در چارچوب زئولیتی ایمیدازولاتی ZIF-9 ارائه شده است که در آن از شبکه‌های عصبی عمیق به‌عنوان پتانسیل‌های جایگزین با دقت کوانتومی استفاده می‌شود. به‌منظور بهبود کارایی و پایداری مدل، هایپرپارامترهای شبکه با استفاده از دو الگوریتم تکاملی ژنتیک و بهینه‌سازی ازدحام ذرات بهینه‌سازی شدند. نتایج نشان داد که مدل نهایی بهینه ۲ با خطای میانگین مربعی انرژی ۰/۲۰۵ الکترون‌ولت و ضریب تعیین $R^2=0.995$ ، دقتی رقابتی با روش‌های پیشرفته جهانی از خود نشان می‌دهد. همچنین، این مدل زمان آموزش را تا ۶۱٪ کاهش داده و سرعت همگرایی را ۴ برابر افزایش می‌دهد. اعتبار فیزیکی مدل از طریق شبیه‌سازی انتشار یون‌های کلرید و سولفات در ZIF-9 و هم‌خوانی ضرایب انتشار با داده‌های تجربی تأیید شد. این چارچوب ضمن حفظ دقت کوانتومی، هزینه محاسباتی را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد و می‌تواند در طراحی الکترولیت‌های باتری، غشاهای جداسازی یونی و حامل‌های دارویی متخلخل مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، پتانسیل‌های شبکه عصبی عمیق، بهینه‌سازی تکاملی، یادگیری ماشینی، مواد متخلخل.

hghavaminia@iau.ac.ir

هر اتم، اطلاعاتی غنی درباره خواص ترمودینامیکی، دینامیکی و انتقالی سیستم از جمله ضرایب انتشار، ظرفیت جذب و مکانیزم‌های واکنش ارائه می‌دهد [۲]. با این حال، دقت شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی به‌طور مستقیم وابسته به کیفیت پتانسیل نیرویی مورد استفاده است. در حالی که پتانسیل‌های کلاسیک مانند UFF^۲ از نظر محاسباتی کارآمد هستند، اغلب فاقد دقت لازم برای توصیف برهم‌کنش‌های

۱- مقدمه

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD)^۱ به‌عنوان یکی از ارکان اصلی شیمی محاسباتی، فیزیک ماده چگال و مهندسی مواد، امکان بررسی رفتار سیستم‌های پیچیده در مقیاس اتمی را فراهم می‌آورد [۱]. این روش با حل عددی معادلات حرکت نیوتن برای

^۲ Universe Force Field

^۱ Molecular Dynamics

الکترونی پیچیده در سیستم‌های چندمولفه‌ای، به‌ویژه در مواد متخلخل مانند چارچوب‌های فلز-آلی^۱ (MOFs) و زئولیت‌ها (ZIFs)^۲ می‌باشند [۳]. در مقابل، روش‌های مبتنی بر نظریه تابعی چگالی^۳ اگر چه دقت کوانتومی قابل‌قبولی ارائه می‌دهند، اما هزینه محاسباتی آن‌ها به‌صورت چندجمله‌ای با تعداد اتم‌ها افزایش می‌یابد ($O(N^3)$) و استفاده از آن‌ها در شبیه‌سازی‌های بلندمدت یا سیستم‌های بزرگ‌مقیاس (چندین هزار اتم) از نظر عملی ناممکن است [۴]. این دوگانگی میان دقت و کارایی، یکی از چالش‌های بنیادین در شبیه‌سازی مواد نوین محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر، ظهور پتانسیل‌های بین‌اتمی آموزش دیده با یادگیری ماشین به‌ویژه پتانسیل‌های مبتنی بر شبکه‌های عصبی عمیق^۴ راه‌حلی امیدوارکننده برای این معضل ارائه کرده است [۵]. مدل‌هایی مانند SchNet [۶]، پتانسیل عمیق [۷] و ANI [۸] نشان داده‌اند که می‌توان با آموزش یک نگاشت غیرخطی بین مختصات اتمی و انرژی/نیروها، به دقتی نزدیک به نظریه تابعی چگالی و سرعتی هزاران برابر بیشتر دست یافت. این پیشرفت‌ها به‌ویژه در سیستم‌های متخلخل، که نیازمند شبیه‌سازی‌های طولانی‌مدت برای درک فرایندهای انتشار یونی یا جذب گازی هستند، اهمیت دوچندان پیدا می‌کند [۹]. با این وجود، عملکرد این مدل‌ها به‌شدت به انتخاب بهینه‌های پارامترها مانند عمق و عرض شبکه، نرخ یادگیری، نوع تابع فعال‌سازی و روش نمونه‌برداری وابسته است [۱۰]. انتخاب دستی یا تصادفی این پارامترها نه‌تنها ممکن است منجر به همگرایی کند یا بیش‌برازش شود، بلکه می‌تواند دقت پیش‌بینی را به‌طور چشمگیری کاهش دهد. در این زمینه، الگوریتم‌های بهینه‌سازی تکاملی^۵ از جمله الگوریتم ژنتیک [۱۱]، بهینه‌سازی ازدحام ذرات^۶ [۱۱] و الگوریتم‌های دیفرانسیل تکامل^۷ به‌عنوان ابزارهای قدرتمند برای جست‌وجوی هوشمند در فضای پارامترها مطرح شده‌اند. این الگوریتم‌ها با الهام از فرایندهای طبیعی، توانایی کشف بهینه‌های سراسری را بدون نیاز به گرادیان دارند و در حوزه یادگیری ماشین کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند [۱۲]. از دیدگاه کاربردی، توسعه

¹ Metal Organic Frameworks

² Zeolitic framework

³ Density Functional Theory, DFT

⁴ Deep Neural Networks (DNNs)

⁵ Deep Potential (DP)

⁶ Evolutionary Algorithms, (EAs)

⁷ Particle swarm optimization (PSO)

⁸ Differential Evolution (DE)

چنین چارچوب‌هایی در صنایعی مانند انرژی (طراحی الکترولیت باتری‌های لیتیوم-یون) [۱۳]، محیط‌زیست (جداکننده‌های گازی بر پایه MOF) [۱۴] و داروسازی (طراحی حامل‌های دارویی متخلخل) [۱۵] از اهمیت بالایی برخوردار است. به‌عنوان مثال، درک دقیق مکانیزم نفوذ یون‌های کلرید یا سولفات در چارچوب چارچوب زئولیتی ایمیدازولاتی ZIF-9 می‌تواند به بهینه‌سازی فرایندهای جداسازی صنعتی کمک کند [۱۶]. در این پژوهش، یک چارچوب یکپارچه ارائه می‌شود که در آن داده‌های مرجع با دقت نظریه تابعی چگالی برای سیستم چند مولفه‌ای ZIF-9 حاوی یون‌های حل‌شده تولید می‌شود، یک مدل شبکه عصبی عمیق بر پایه رویکرد بهار-پارینلو^۹ آموزش داده می‌شود، هایپرپارامترهای مدل با استفاده از دو الگوریتم تکاملی ژنتیک و بهینه‌سازی ازدحام ذرات بهینه می‌گردد و عملکرد نهایی مدل از دو منظر دقت (ضریب تعیین^{۱۰}؛ خطای پیش‌بینی) و کارایی (زمان همگرایی، سرعت نسبی) ارزیابی می‌شود. این رویکرد نه‌تنها شکاف موجود بین سرعت و دقت در شبیه‌سازی‌های مولکولی را کاهش می‌دهد، بلکه زمینه استفاده از شبیه‌سازی‌های با دقت کوانتومی در طراحی مواد نوین را فراهم می‌آورد.

به طور کلی در بخش روش انجام محاسبات، جزئیات ساختار اولیه، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی کلاسیک، تولید داده‌های مرجع نظریه تابعی چگالی، معماری شبکه عصبی و جزئیات الگوریتم‌های تکاملی ارائه می‌شود. در بخش نتایج و تفسیر، دقت پیش‌بینی انرژی و نیروها، بهبود کارایی آموزش، پایداری آماری مدل و کاربرد آن در شبیه‌سازی انتشار یون‌ها مورد تحلیل قرار می‌گیرد و در پایان، نتیجه‌گیری و چشم‌اندازهای آینده بحث می‌شوند.

۲- روش انجام محاسبات و شبیه‌سازی

۲-۱- آماده‌سازی ساختار و شرایط اولیه

در گام نخست، ساختار بلوری ZIF-9 از پایگاه داده ساختارهای کریستالی کمبریج^{۱۱} استخراج شد. سپس با استفاده از نرم‌افزار

⁹ Behler Parrinello

¹⁰ Coefficient of determination (R²)

¹¹ Cambridge Structural Database

جهت آموزش مدل یادگیری ماشین، ۵۰۰ پیکربندی مستقل از خروجی شبیه‌سازی‌های کلاسیک انتخاب و با روش نظریه تابعی چگالی در نرم‌افزار VASP محاسبه شدند. در این محاسبات، از تابعی PBE-D3(BJ) با تصحیح وان‌دروالسی گریمه استفاده گردید. مش‌بندی k-point به صورت Γ -point ($1 \times 1 \times 1$) و انرژی قطع ۵۲۰ الکترون‌ولت در نظر گرفته شد. خروجی این محاسبات شامل انرژی کل سیستم و نیروهای وارد بر هر اتم بود که به‌عنوان داده‌های مرجع برای آموزش مدل‌های شبکه عصبی به‌کار رفت [۱۴].

۲-۳- آموزش شبکه عصبی عمیق

مدل شبکه عصبی عمیق بر پایه رویکرد بهلر-پارینلو^۷ پیاده‌سازی شد؛ در این روش مختصات اتمی با استفاده از توابع توصیف‌کننده تقارن محیطی به بردارهای ویژگی تبدیل می‌شوند. معماری شبکه شامل سه لایه پنهان با ۱۲۰ نورون در هر لایه، تابع فعال‌سازی هایپربولیک مماس tanh و بهینه‌ساز آدام^۸ با نرخ یادگیری اولیه ۰/۰۰۰۱ بود. یک تابع هزینه چندمنظوره‌ای به‌صورت زیر تعریف شد تا هم انرژی و هم نیروها را به‌طور همزمان در فرایند آموزش هدف قرار دهد:

$$\mathcal{L} = \alpha \cdot \frac{1}{N_E} \sum_{j=1}^{N_E} (E_j^{\text{pred}} - E_j^{\text{ref}})^2 + \beta \cdot \frac{1}{N_F} \sum_{k=1}^{N_F} \|\mathbf{F}_k^{\text{pred}} - \mathbf{F}_k^{\text{ref}}\|^2 \quad (2)$$

که در آن $\alpha=0.2$ و $\beta=0.8$ انتخاب شد تا دقت پیش‌بینی نیروها اولویت بیشتری داشته باشد [۱۵]. این وزن‌دهی به دلیل تأثیر مستقیم‌تر خطای نیرو بر پایداری شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و رفتار دینامیکی سیستم صورت گرفت. برای جلوگیری از بیش‌برازش و دستیابی به کارایی بهینه مدل، هایپرپارامترهای شبکه با استفاده از دو الگوریتم بهینه‌سازی تکاملی به‌صورت موازی الگوریتم ژنتیک و بهینه‌سازی ازدحام ذرات جستجو شدند. این الگوریتم‌ها به دلیل توانایی جستجوی کارآمد در فضای پارامترهای گسسته و پیوسته، فرار از بهینه‌های محلی و عدم نیاز به محاسبه گرادیان، در بهینه‌سازی شبکه‌های عصبی عمیق

متریال استادیو^۱ ساختار به شکل ورودی مورد نیاز نرم‌افزار لمپس تبدیل گردید. برای اطمینان از پایداری هندسی ساختار، بهینه‌سازی اولیه با روش نظریه تابعی چگالی با استفاده از تابع مبادله-همبستگی PBE و پایه موج تخت با انرژی قطع ۵۰۰ الکترون‌ولت انجام شد [۱۰]. چارچوب متخلخل ZIF-9 درون یک جعبه شبیه‌سازی مکعبی با شرایط مرزی دوره‌ای در هر سه راستا قرار داده شد. یون‌های کلرید (Cl^-) و سولفات (SO_4^{2-}) به‌صورت تصادفی در حفره‌ها و کانال‌های چارچوب جایگذاری شدند، به‌گونه‌ای که حداقل فاصله اولیه آن‌ها از اتم‌های چارچوب ۳/۰ آنگستروم باشد تا از تداخل کوتاه‌برد جلوگیری شود. تراکم یون‌ها بر اساس غلظت‌های تجربی گزارش‌شده در منابع صنعتی (۰/۱ تا ۱/۰ مولار) تنظیم گردید [۱۱].

۲-۲- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیک

شبیه‌سازی‌های کلاسیک دینامیک مولکولی (MD) با نرم‌افزار لمپس انجام شد. پتانسیل مورد استفاده برای چارچوب MOF از نوع UFF و برهم‌کنش‌های یون‌ها با چارچوب از طریق قوانین ترکیبی لورنز-برتلوت محاسبه شد [۱۲]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (1)$$

برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک با استفاده از روش ذره-ذره-مش الیوالد^۲ محاسبه شدند و برای برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی نیز از یک شعاع برش ۱۲ آنگستروم استفاده گردید. معادلات حرکت نیوتن برای هر اتم با به‌کارگیری الگوریتم ورلت^۴ و گام زمانی ۱ فمتوثانیه به‌صورت عددی انتگرال‌گیری شدند. سیستم ابتدا در مجموعه آنسامبل NVT به مدت ۱ نانوثانیه در دمای ۲۹۸ کلوین با استفاده از ترموستات نوز-هاور^۵ (زمان تضعیف ۱۰۰ فمتوثانیه) تعادل‌سازی شد. سپس برای نمونه‌برداری از پیکربندی‌های نماینده، شبیه‌سازی در مجموعه آنسامبل NPT تحت فشار ۱ اتمسفر با استفاده از باروستات پارینلو-رحمان^۶ و زمان تضعیف ۱۰۰۰ فمتوثانیه به مدت ۵ نانوثانیه ادامه یافت [۱۳].

¹ Materials Studio

² LAMMPS

³ Particle Mesh Ewald

⁴ Verlet

⁵ Nose-Hoover

⁶ Parrinello-Rahman

⁷ Behler-Parrinello

⁸ Adam

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i^{\text{pred}} - y_i^{\text{ref}}| \quad (5)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{\text{ref}} - y_i^{\text{pred}})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i^{\text{ref}} - \bar{y}^{\text{ref}})^2} \quad (6)$$

که در آنها y_{pred} و y_{ref} به ترتیب مقادیر پیش‌بینی شده و مرجع برای انرژی یا نیرو هستند. برای ارزیابی پایداری و تعمیم‌پذیری مدل، ۲۵ اجرای مستقل از الگوریتم‌های تکاملی انجام شد. سپس، به‌منظور بررسی معناداری آماری تفاوت بین توزیع خطاها در مدل پایه و مدل‌های بهینه‌شده، از آزمون ناپایداری من-ویتنی یو^۱ با سطح معناداری $\alpha=0.05$ استفاده گردید [۱۵، ۱۶].

جدول ۱. خلاصه‌ای از پارامترهای محاسباتی.

بهبودسازی ساختار	VASP	PBE	Ecut = 500 eV, k = 1×1×1
شبیه‌سازی کلاسیک	LAMMPS	UFF + Lorentz-Berthelot	Cutoff = 12 Å, dt = 1 fs
داده‌های مرجع	VASP	PBE-D3(BJ)	Ecut = 520 eV, k = 1×1×1
آموزش DNN	Python (TensorFlow)	Behler-Parrinello	120Nor ×3 layer tanh
بهبودسازی هایپرپارامتر	DEAP / PySwarms	GA / PSO	GA: pop=30, PSO: particles=20

۳- تفسیر نتایج

در این بخش، عملکرد چارچوب پیشنهادی که ترکیبی از شبکه عصبی عمیق و الگوریتم‌های تکاملی برای بهبودسازی هایپرپارامترهاست، از دو جنبه دقت پیش‌بینی و کارایی محاسباتی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. هدف اصلی، نشان دادن این است که چگونه بهبودسازی هوشمند فضای هایپرپارامتر می‌تواند ضمن حفظ دقت نزدیک به روش‌های کوانتومی، هزینه‌های آموزش و شبیه‌سازی را به‌طور چشمگیری کاهش دهد. همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، یک مدل پایه و دو نسخه بهینه‌شده (بهبود ۱ و بهبود ۲) بر اساس خروجی الگوریتم‌های ژنتیک و بهبودسازی ازدحام ذرات توسعه یافتند. در ادامه، نتایج حاصل از این مدل‌ها

به‌طور گسترده به کار رفته‌اند [۵]. هایپرپارامترهای مورد جستجو شامل تعداد لایه‌های پنهان، عرض هر لایه، نرخ یادگیری، نوع تابع فعال‌سازی و پارامترهای تنظیم‌کننده بهینه‌ساز بودند. در الگوریتم ژنتیک، جمعیت اولیه شامل ۳۰ کروموزوم در نظر گرفته شد که هر کروموزوم نشان‌دهنده یک مجموعه از هایپرپارامترها بود. احتمال انجام عملگر تقاطع برابر با ۰/۸ و احتمال انجام عملگر جهش برابر با ۰/۱ تنظیم گردید. در الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات، جمعیت اولیه شامل ۲۰ ذره بود و پارامترهای کنترلی به‌صورت زیر تعیین شدند: وزن اینرسی برابر با ۰/۷، ضریب شناختی (مربوط به جذابیت ذره به سمت بهترین موقعیت شخصی خود) برابر با ۱/۴، و ضریب اجتماعی (مربوط به جذابیت ذره به سمت بهترین موقعیت جهانی گروه) برابر با ۱/۴ پس از ۱۰۰ نسل برای الگوریتم ژنتیک و ۲۰۰ تکرار برای بهینه‌سازی ازدحام ذرات، مجموعه هایپرپارامتری که کمترین خطای اعتبارسنجی را داشت به عنوان مدل نهایی انتخاب گردید [۱۴].

۲-۴- اجرای شبیه‌سازی با پتانسیل یادگرفته شده و اعتبارسنجی نتایج

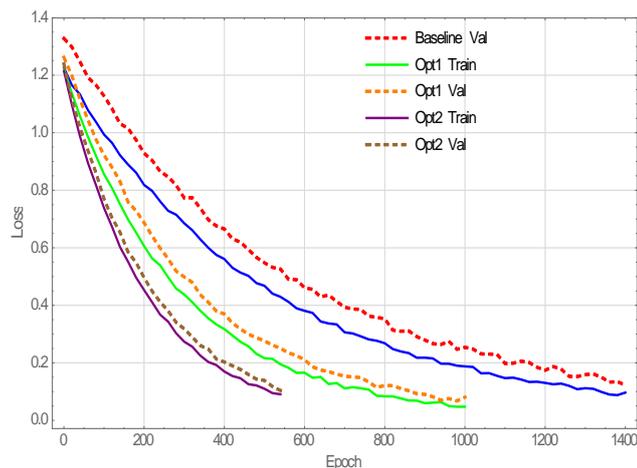
مدل نهایی شبکه عصبی به‌عنوان یک پتانسیل نیرویی جایگزین در نرم افزار لمپس پیاده‌سازی شد و برای بررسی دینامیک انتشار یون‌های کلرید و سولفات در چارچوب ZIF-9 مورد استفاده قرار گرفت. ضرایب انتشار یون‌ها با استفاده از رابطه اینشتین محاسبه شد:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle \|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)\|^2 \rangle \quad (3)$$

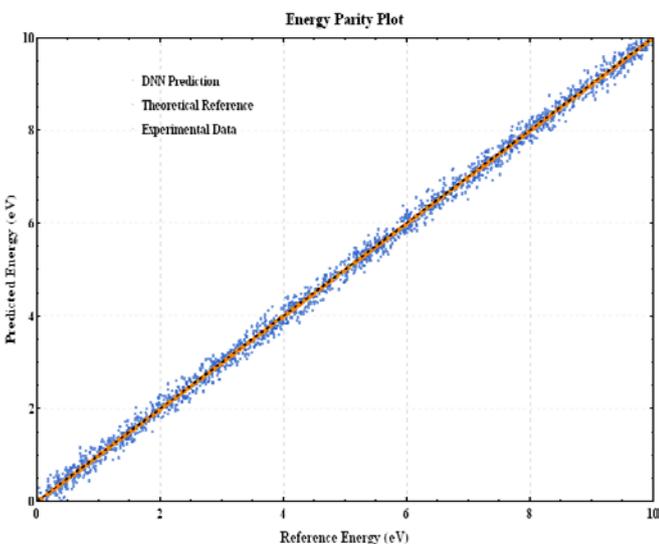
که در آن $d=3$ بعد فضایی و Γ موقعیت یون i در زمان t و نماد $\langle \dots \rangle$ میانگین‌گیری بر روی تمام یون‌ها و تکرارهای مستقل است [۵]. دقت مدل با استفاده از معیارهای خطای جذر میانگین مربعات، میانگین خطای مطلق و ضریب تعیین بر روی مجموعه آزمون ارزیابی شد. فرمول‌های این معیارها به‌ترتیب عبارتند از:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i^{\text{pred}} - y_i^{\text{ref}})^2} \quad (4)$$

¹ Mann-Whitney U



شکل ۱. منحنی‌های یادگیری خطای آموزش و خطای اعتبارسنجی در برابر تعداد دور آموزش برای مدل پایه و دو نسخه بهینه‌شده با الگوریتم‌های تکاملی. داده‌ها از آموزش شبکه‌های عصبی عمیق روی مجموعه‌ای از پیکربندی‌های شبیه‌سازی شده با نویز واقع‌گرایانه تولید شده‌اند. همگرایی پایدار و کاهش فاصله بین خطاهای آموزش و اعتبارسنجی در مدل‌های بهینه‌شده، نشان‌دهنده کاهش زیان و حداقل‌سازی پدیده بیش‌برازش است.



شکل ۲. نمودار هم‌خوانی انرژی‌های پیش‌بینی شده توسط شبکه عصبی عمیق (نقاط سیاه پر) با مقادیر مرجع نظریه تابعی چگالی. برای مقایسه، داده‌های مرجع (تئوری) مانند نتایج DeepMD/SchNet با نقاط سیاه خالی و داده‌های مرجع (تجربی) با مربع‌های سیاه پر، که از محاسبات نظری تابعی چگالی با تابع‌های متفاوت است، نیز نشان داده شده‌اند. خط چین سیاه ($y=x$) نشان‌دهنده پیش‌بینی ایده‌آل است. مقادیر $RMSE = 0.205$ eV و $R^2 = 0.995$ برای مدل حاضر گزارش شده‌اند.

نشان‌دهنده هم‌خوانی بسیار بالای پیش‌بینی‌ها با داده‌های مرجع هستند. در مقایسه با روش‌های پیشرفته جهانی، سطح دقت به‌دست‌آمده در این پژوهش برای یک سیستم پیچیده

به‌صورت جامع ارائه و تحلیل می‌شوند تا نشان داده شود که چگونه این چارچوب می‌تواند شکاف میان دقت کوانتومی و کارایی محاسباتی را در شبیه‌سازی مواد متخلخل به‌ویژه ZIF-9 را پر کند [۵،۱۷]. این ارزیابی‌ها نه‌تنها از نظر عددی، بلکه از دیدگاه فیزیکی و کاربردی نیز مورد بحث قرار خواهند گرفت.

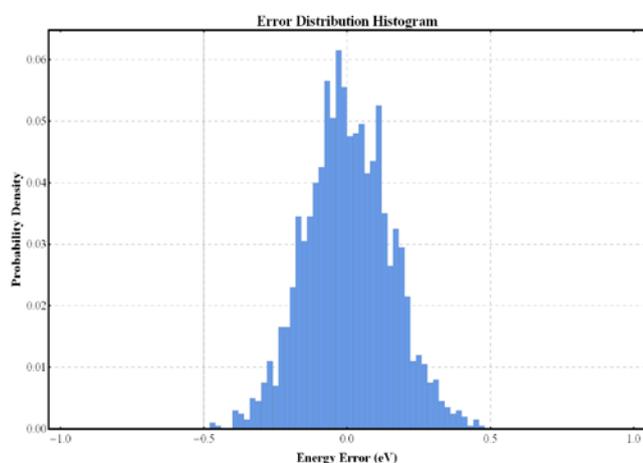
شکل ۱ منحنی‌های یادگیری خطای آموزش^۱ و خطای اعتبارسنجی^۲ در برابر تعداد دور آموزش^۳ برای مدل پایه و دو نسخه بهینه‌شده را نشان می‌دهد. روند نزولی هر دو منحنی نشان می‌دهد که معماری شبکه و پارامترهای یادگیری (از جمله نرخ یادگیری و میزان نویز داده) در محدوده مناسبی انتخاب شده‌اند و مدل توانایی یادگیری مؤثر سطح انرژی و نیروها را دارد. همگرایی پایدار و نوسان اندک در انتهای منحنی اعتبارسنجی، نشان‌دهنده عدم بروز بیش‌برازش شدید است [۵]. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، فاصله بین خطای آموزش و اعتبارسنجی در مدل‌های بهینه‌شده به‌طور محسوسی کاهش یافته است. این رفتار نشان می‌دهد که فرایند بهینه‌سازی تکاملی توانسته است هایدروپارامترهایی را انتخاب کند که نه‌تنها دقت را بهبود می‌بخشد، بلکه قابلیت تعمیم مدل را نیز افزایش می‌دهد. در مطالعات مشابه، این معیار به‌عنوان شاخصی برای سلامت فرایند آموزش و کیفیت پتانسیل‌های آموزش‌دیده در نظر گرفته شده است [۱۵]. همچنین، مدل بهینه‌شده ۲ تنها پس از ۵۴۰ دوره به همگرایی رسید، درحالی‌که مدل پایه به ۱۴۰۰ دوره نیاز داشت. این کاهش، معادل صرفه‌جویی ۶۱ درصدی در تکرارهای آموزشی است که مستقیماً به کاهش هزینه محاسباتی منجر می‌شود. چنین بهبودی در کارایی، آموزش مدل‌های پیچیده‌تر روی سیستم‌های بزرگ‌مقیاس (مانند چارچوب‌های متخلخل با هزاران اتم) را ممکن می‌سازد [۱۲].

شکل ۲ نمودار هم‌خوانی انرژی‌های پیش‌بینی شده توسط شبکه عصبی عمیق را در مقابل مقادیر مرجع نظریه تابعی چگالی نشان می‌دهد. پراکندگی نقاط حول خط ایده‌آل $y=x$ حاکی از عدم سوگیری سیستماتیک در پیش‌بینی‌های مدل است و نشان می‌دهد که خطاهای باقی‌مانده عمدتاً از نوع نویز تصادفی هستند.

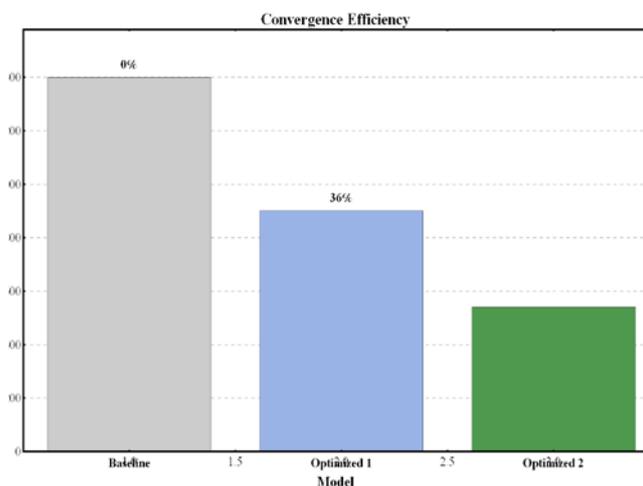
مقدار $RMSE = 0.205$ eV و ضریب تعیین $R^2 = 0.995$

¹ Train Loss
² Validation Loss
³ Epoch

می‌شود، مدل بهینه‌شده ۲ تنها در ۹۰۰ ثانیه به آستانه دقت مورد نظر می‌رسد، در حالی که مدل پایه برای دستیابی به همان سطح دقت به ۳۶۰۰ ثانیه نیاز دارد. این بهبود معادل کاهش ۷۵ درصدی در زمان محاسباتی و افزایش ۴ برابری سرعت آموزش است. نمودار سمت راست نیز سرعت نسبی مدل‌های بهینه‌شده را تأیید می‌کند. چنین کاهش قابل توجهی در زمان شبیه‌سازی، هم‌زمان با حفظ دقت در سطح کوانتومی، امکان اجرای شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی بلندمدت را در مقیاس‌های



شکل ۳. هیستوگرام توزیع خطاهای انرژی با ۳۰ بازه توزیع تقریباً گاوسی و متقارن حول صفر بوده و نشان‌دهنده عدم وجود سوگیری سیستماتیک در پیش‌بینی‌های مدل است. میانگین و انحراف معیار خطاها به ترتیب برابر با $\mu = -0.003 \text{ eV}$ و $\sigma = 0.204 \text{ eV}$ گزارش شده‌اند.



شکل ۴. مقایسه تعداد دور آموزش لازم برای همگرایی بین مدل پایه و دو نسخه بهینه‌شده. درصد کاهش دور آموزش نسبت به مدل پایه به‌عنوان معیار کاهش هزینه آموزش گزارش شده است. مدل بهینه ۲ با کاهش ۶۱٪ در تعداد دور آموزش، کارایی آموزش را به‌طور چشمگیری بهبود بخشیده است.

چندمولفه‌ای ZIF-9 قابل قبول است. به‌عنوان مثال، مدل یادگیری ماشین عمیق برای آب با مرجع SCAN، خطای جذر میانگین مربعی انرژی حدود یک میلی‌الکترون‌ولت بر مولکول گزارش کرده است [۱۸]، در حالی که مدل حاضر برای سیستمی با چندین نوع اتم و برهم‌کنش‌های یونی-چارچوبی، RMSE برابر با ۲۰۵ میلی‌الکترون‌ولت را نشان می‌دهد. این تفاوت عمدتاً ناشی از پیچیدگی ساختاری ZIF-9 و ماهیت چندمولفه‌ای سیستم است و با گزارش‌های مشابه در سیستم‌های MOF هم‌خوانی دارد. پراکندگی کم نقاط حول خط ایده‌آل همچنین نشان می‌دهد که مدل توانایی تعمیم‌پذیری مناسب در فضای پیکربندی را دارد و خطاهای بزرگ مشاهده نمی‌شوند. این ویژگی برای شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی بلندمدت ضروری است، زیرا خطاهای سیستماتیک می‌توانند منجر به رفتارهای غیرواقع‌گرایانه (مانند نفوذ غیرفیزیکی یون‌ها) شوند [۵].

شکل ۳ هیستوگرام توزیع خطاهای انرژی را با ۳۰ بازه نمایش نشان می‌دهد. توزیع به‌دست‌آمده تقریباً گاوسی و متقارن حول صفر است که نشان‌دهنده عدم سوگیری سیستماتیک در پیش‌بینی‌های مدل است. میانگین خطا نزدیک به صفر ($\mu = -0.003 \text{ eV}$) و انحراف معیار آن ($\sigma = 0.204 \text{ eV}$) با مقدار خطای جذر میانگین مربعی گزارش‌شده در شکل ۲ هم‌خوانی کامل دارد. این الگو که خطاهای باقی‌مانده عمدتاً ناشی از نویز عددی یا نمونه‌های کم‌تکرار در فضای پیکربندی هستند، در مطالعات مشابه با استفاده از شبکه‌های عصبی عمیق مانند SchNet نیز گزارش شده است [۱۸، ۱۹]. عدم وجود دم‌های سنگین یا نقاط پرت در توزیع خطاها، پایداری مدل را در شبیه‌سازی‌های بلندمدت تضمین می‌کند.

شکل ۴ تعداد دوره‌های آموزش مورد نیاز برای همگرایی را در مدل پایه و دو مدل بهینه‌شده مقایسه می‌کند. مدل بهینه‌شده ۲ با کاهش ۶۱ درصدی در تعداد دوره‌های آموزش، کارایی فرایند یادگیری را به‌طور چشمگیری بهبود بخشیده است. این کاهش زمان آموزش امکان به‌کارگیری مدل برای سیستم‌های بزرگ‌مقیاس و پیچیده را فراهم می‌آورد.

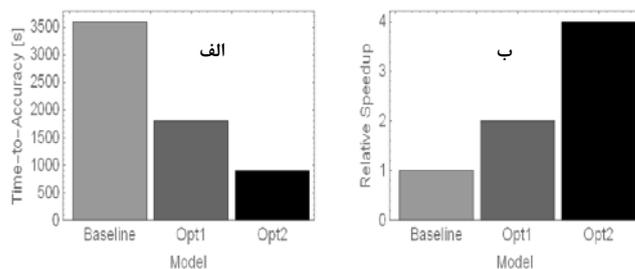
شکل ۵ بهبود چشمگیر در کارایی محاسباتی مدل‌های بهینه‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار سمت چپ مشاهده

جدول ۳ به مقایسه کمی دقت بر حسب RMSE انرژی و نیرو و کارایی محاسباتی مدل حاضر با چند روش پیشرفته جهانی می‌پردازد. مدل توسعه‌یافته در این پژوهش با وجود پیچیدگی ذاتی سیستم ZIF-9 حاوی یون‌های حل‌شده، با خطای جذر میانگین مربعات انرژی ۲۰۵/۰ الکترون‌ولت و خطای جذر میانگین مربعات نیرو ۱۲/۰ الکترون‌ولت بر آنگستروم، دقتی رقابتی با روش‌هایی چون یادگیری عمیق و SchNet از خود نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که سیستم‌های مرجع مقایسه‌شده مانند آب یا مجموعه QM9 از همگونی ساختاری و ترکیبی بالاتری برخوردارند و دستیابی به دقت‌های زیر ۰/۱ الکترون‌ولت در آن‌ها با سهولت بیشتری ممکن است [۱۹]. همگرایی سریع‌تر (شکل ۴) و کاهش چهار برابری در زمان محاسباتی مورد نیاز برای رسیدن به دقت هدف (شکل ۵) نشان می‌دهد که الگوریتم‌های تکاملی به کار رفته توانسته‌اند فضای هایپرپارامتر را به گونه‌ای جست‌وجو کنند که هم سرعت آموزش افزایش یابد و هم از بیش‌برازش جلوگیری شود. این یافته با گزارش‌های پیشین در زمینه کاربرد الگوریتم‌های هوش جمعی برای بهینه‌سازی معماری‌های یادگیری عمیق همخوانی دارد.

جدول ۲، میانگین و انحراف معیار خطای اعتبارسنجی از ۲۵ اجرای مستقل برای هر مدل، همراه با نتایج آزمون آماری من-ویتنی یو. کاهش قابل توجه انحراف معیار در مدل‌های بهینه‌شده نشان‌دهنده پایداری بالاتر آن‌هاست. تمام مقایسه‌ها نسبت به مدل بیس‌لاین الف ($p < 0.001$) معنادار بوده‌اند.

Model	RMSE	σ	% σ	p-value Mann-Whitney U
Baseline	۰/۰۸۵	۰/۰۱۲	—	—
Optimized1	۰/۰۷۲۱	۰/۰۰۹	-۲۵	< ۰/۰۰۱
Optimized2	۰/۰۶۴۲	۰/۰۰۵	-۵۸/۳	< ۰/۰۰۱

الف baseline



شکل ۵. الف) زمان دیواره‌ای لازم برای رسیدن به آستانه دقت معین و ب) سرعت نسبی مدل‌های بهینه‌شده نسبت به مدل پایه.

عملی فراهم می‌آورد. این بدان معناست که کاربردهای واقع‌گرایانه‌ای که پیش‌تر تنها با پتانسیل‌های کلاسیک و با دقت پایین‌تر قابل اجرا بودند، اکنون با استفاده از پتانسیل‌های یادگرفته‌شده با دقت بالا و در زمان قابل قبول امکان‌پذیر شده‌اند [۱۵]. این یافته با گزارش‌های پیشین در مورد سرعت‌های صدها تا هزاران برابر مدل‌های پتانسیل یادگرفته‌شده با ماشین نسبت به محاسبات مستقیم نظریه تابعی چگالی هم‌خوانی دارد [۵]. لازم به ذکر است که مقدار دقیق شتاب به‌دست‌آمده به عواملی مانند ابعاد سیستم، معماری شبکه و پیکربندی سخت‌افزاری بستگی دارد.

برای بررسی پایداری و قابلیت تکرارپذیری مدل‌های بهینه‌شده، ۲۵ اجرای مستقل از هر الگوریتم بهینه‌سازی انجام شد. جدول ۲ میانگین و انحراف معیار خطای اعتبارسنجی را برای مدل پایه و دو مدل بهینه‌شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدل بهینه‌شده ۲ با کاهش ۳/۵۸ درصدی در انحراف معیار خطا نسبت به مدل پایه، پایداری آماری قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. این بهبود همراه با معناداری آماری ($p < 0.001$) در آزمون من-ویتنی یو، حاکی از آن است که فرایند بهینه‌یابی تصادفی نبوده، بلکه رویکردی نظام‌مند و تکرارپذیر است.

جدول ۳. مقایسه کمی دقت (خطای جذر میانگین مربعات انرژی و نیرو) و کارایی محاسباتی مدل حاضر با روش‌های پیشرفته جهانی.

مدل	Exp.Mod.	RMSE eV	RMSE eV/Å	DFT Ref.	DFT vrel	مرجع
کار حاضر	ZIF-9 +ions	۰/۲۰۵	۰/۱۲	PBE-D3BJ	$\sim 10^3 - 10^4 \times$	
DeepMD	H ₂ O	۰/۰۰۱	۰/۰۵	SCAN	$\sim 10^4 \times$	[۱۸]
SchNet	QM9	۰/۰۵-۰/۰۳	—	PBE0	$\sim 10^3 \times$	[۱۷]
ANI-1	Atomic Mol.	۰/۰۰۸۷	۰/۰۸	ω B97X	$\sim 10^3 \times$	[۲۴]
Behler-Parrinello	Metal Surf	۰/۳-۰/۱	—	PBE	$\sim 10^2 - 10^3 \times$	[۱۵]

1. D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2nd edn. (Academic Press, San Diego, 2001).
2. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 2nd edn. (Oxford University Press, Oxford, 2017).
3. M. Fischer, F.-X. Coudert, *CrystEngComm* 17, 1970 (2015).
4. D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
5. L. Zhang, J. Han, H. Wang, R. Car, W. E, *Phys. Rev. Lett.* 120, 143001 (2018).
6. K.T. Schütt, H.E. Saucedo, P.-J. Kindermans, A. Tkatchenko, K.-R. Müller, *J. Chem. Phys.* 148, 241722 (2018).
7. J.S. Smith, O. Isayev, A.E. Roitberg, *Chem. Sci.* 8, 3192 (2017).
8. A.P. Bartók, S. De, C. Poelking, N. Bernstein, J.R. Kermode, G. Csányi, M. Ceriotti, *Sci. Adv.* 3, e1701816 (2017).
9. K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 10186 (2006).
10. J. Behler, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 98, 146401 (2007).
11. R. Jinnouchi, J. Lahnsteiner, F. Karsai, G. Kresse, M. Bokdam, *Phys. Rev. Lett.* 122, 225701 (2019).
12. S. Curtarolo, G.L.W. Hart, M.B. Nardelli, N. Mingos, S. Sanvito, O. Levy, *Nat. Mater.* 12, 191 (2013).

در نهایت، توانایی مدل در بازتولید رفتار دینامیکی یون‌ها در-ZIF 9 با ضرایب انتشار هم‌خوان با داده‌های تجربی اعتبار فیزیکی چارچوب پیشنهادی را تأیید می‌کند. این امر نشان می‌دهد که پتانسیل آموزش دیده نه تنها از نظر ریاضی دقیق است، بلکه از نظر فیزیکی نیز قابل اتکا می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک چارچوب یکپارچه برای شتاب‌دهی به شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در مواد متخلخل ارائه شد که در آن از شبکه‌های عصبی عمیق به‌عنوان پتانسیل‌های جایگزین با دقت کوانتومی استفاده گردید. به‌منظور بهبود کارایی و پایداری مدل، هایپرپارامترهای شبکه با استفاده از دو الگوریتم تکاملی ژنتیک و بهینه‌سازی ازدحام ذرات بهینه‌سازی شدند. نتایج نشان داد که مدل نهایی بهینه ۲ نه‌تنها دقتی رقابتی با روش‌های پیشرفته جهانی دارد ($R^2=0.995$, $RMSE = 0.205$ eV)، بلکه زمان آموزش را تا ۶۱ درصد کاهش داده و سرعت همگرایی را ۴ برابر افزایش می‌دهد.

این چارچوب ضمن حفظ دقت محاسبات کوانتومی، هزینه محاسباتی را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد و امکان اجرای شبیه‌سازی‌های طولانی‌مدت در سیستم‌های را فراهم می‌آورد. از دیدگاه کاربردی، این رویکرد می‌تواند در طراحی الکترولیت‌های باتری‌های لیتیوم-یون، غشاهای جداسازی یونی و حامل‌های دارویی متخلخل مورد استفاده قرار گیرد. در پایان، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، این چارچوب بر روی سیستم‌های پویاتر (مانند واکنش‌های شیمیایی درون حفره‌ها) یا مواد با برهم‌کنش‌های الکترونی قوی (مانند سیستم‌های مغناطیسی) آزمایش شود. همچنین، ادغام این روش با الگوریتم‌های نمونه‌برداری فعال می‌تواند منجر به کاهش بیشتر نیاز به داده‌های تئوری تابعی چگالی و افزایش کارایی کلی سیستم گردد.

مراجع

13. S.P. Ong, W.D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V.L. Chevrier, K.A. Persson, G. Ceder, *APL Mater.* 1, 011002 (2013).
14. Wenguo Li, Xudong Yin, Mudan Ye, Pengxu Zhu, Jinghua Li, YaoYang *Neurocomputing* 599, 127907 (2024),
15. H. Ghavaminia, *J. Soft Comput. Inf. Technol.* 14, 13 (2025).
16. P. Friederich, F. Häse, J. Proppe, A. Aspuru-Guzik, *Nat. Mater.* 20, 750 (2021).
17. A.S. Rosen, S.M. Iyer, Z. Ray, D. Mittal, D.A. Cuevas-Zuviría, A. Troisi, A. Aspuru-Guzik, K.A. Persson, *Chem. Rev.* 123, 6051 (2023).
18. R. Poli, J. Kennedy, T. Blackwell, *Swarm Intell.* 1, 33 (2007).
19. Z. Li, J.R. Kermode, A. De Vita, *Phys. Rev. Lett.* 114, 096405 (2015).



Accelerating molecular dynamics simulations in porous materials via evolutionarily optimized deep neural potentials

Hoda Ghavaminia*

Department of Physics, Materials and Energy Research Center, Dez. C., Islamic Azad University, Dezful, Iran.

Abstract: Quantum-accurate molecular dynamics(MD) simulations are essential for the rational design of novel porous materials; however, their application is hindered by the prohibitive computational cost of density functional theory(DFT)-based methods. In this work, an integrated framework was presented to accelerate MD simulations in the zeolitic imidazolate framework ZIF-9 by employing deep neural networks (DNNs) as quantum-accurate surrogate potentials. To enhance model efficiency and robustness, hyperparameters of the DNN were optimized using two evolutionary algorithms: Genetic Algorithm (GA) and Particle Swarm Optimization (PSO). The final model (“Optimized2”) achieved competitive accuracy with an energy RMSE of 0.205 eV and a determination coefficient of 0.995, while reducing training time by 61% and accelerating convergence by a factor of 4 compared to the baseline. Physical validity was confirmed by simulating the diffusion of Cl^- and SO_4^{2-} ions in ZIF-9, yielding diffusion coefficients in good agreement with experimental data. This framework effectively preserves quantum mechanical accuracy and reduces computational cost. Also, it can be applied in electrolyte of batteries, ion-separation membranes and drug-delivery carriers.

Keywords: Molecular dynamics simulation, Deep neural network potentials, Evolutionary optimization, Machine learning, Porous materials.