5th Iranian Applied Chemistry Seminar (5IACS)

31 Aug-2 Sep 2021

Iran-Tabriz

مجموعه مقالات

پنجمین سمینار شیمی کاربردی انجمن شیمی ایران

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰

برگزار کننده: دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

با همکاری انجمن شیمی ایران

تدوین: دکتر فهیمه فرشی ازهر

online

5IACS.azaruniv.ac.ir

آدرس دبیرخانه: استان آذربایجان شرقی - تبریز - ۳۵کیلومتری جاده تبریز-مراغه
دانشگاه شهید مدنی آذربایجان-دانشکده علوم پایه- گروه شیمی -کد پستی ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹

محورهای سمینار

- صنایع نفت، گاز و پتروشیمی
- صنایع شیمیایی (معدنی، غذایی، دارویی، ..)
- فناوری پلیمرها
- فناوری رنگ، رزین و روکش
- فناوری چرم
- تصفیه آب و پساب های صنعتی
- انرژی های تجدید پذیر و پیل های سوختی
- کاتالیست های صنعتی
- حفاظت محیط زیست
- فرآیندهای جداسازی و غشاها
- الکتروشیمی صنعتی و خوردگی
- مدل سازی و شبیه سازی فرآیندهای شیمیایی
- فرآیندها و راکتورهای شیمیایی
- فیتوشیمی (شیمی ترکیبات طبیعی و معطر)
- نانوشیمی (نانو فناوری در صنایع شیمیایی)
- ایمنی در شیمی و صنایع شیمیایی
- آموزش شیمی کاربردی

دبیر علمی سمینار

دکتر علیرضا امانی قدیم

دبیر اجرایی سمینار

دکتر مجید مظهر قراملکی

شورای سیاست گذاری سمینار

دکتر مجید مظهر قراملکی　**دکتر علیرضا امانی قدیم**　**دکتر فهیمه فرشی ازهر**　**دکتر مهدیه صفرپور**

زیر کمیته ارتباط با صنعت

دکتر سعید ملائی

زیر کمیته تدوین مقالات

دکتر فهیمه فرشی ازهر

زیر کمیته اجرایی سمینار

مهتاب موسوی

سپیده رضایی

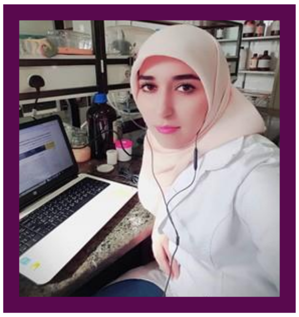
شهلا حسین پور

سمانه برزگری

زیر کمیته پشتیبانی

احسان رضایی

● زیر کمیته انفورماتیک



سمانه امامعلی سبزی

مهتاب موسوی

مهندس ششگلانی

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱	۱۰۰۵	بررسی کارایی غشاهای نانوفیلتراسیونی اصلاح شده با شیمی دی آزونیوم در فیلتراسیون پساب جلبکی	فریبا اولاد، سیروس زین الدینی، علی اکبر زینتی زاده، علی اشرف درخشان	۱
۲	۱۰۰۶	تاثیر نانوکامپوزیت سریم اکسید/گرافن اکسید (CeO_2/GO) در بهبود عملکرد غشاهای پلی‌اترسولفون	سعید نجاری زاد پیوستی، مهدیه صفرپور، علیرضا ختائی	۸
۳	۱۰۰۷	ارزیابی بازده و درصد محتویات روغن های تهیه شده از بذر و کنجاله سیاه دانه	محسن مقیسه، محمدرضا طاهری، مژگان متاعی، مصطفی حمیدی، محمد صفری	۱۴
۴	۱۰۰۸	بررسی میزان اسانس و ماده موثره گیاه نعناع فلفلی کشت شده در سطح استان گلستان	محسن مقیسه، محمدرضا طاهری، راحله داغلیه، مصطفی حمیدی، محمد صفری	۱۸
۵	۱۰۰۹	جذب یونهای کروم با استفاده از نانولوله های کربنی بر پایه پوسته تخم مرغ	حسن علیجانی	۲۳
۶	۱۰۱۰	جذب یون های نیکل دوظرفیتی از محلول های آبی با بکارگیری نانوسیلیکا استخراج شده از پوسته برنج و عامل دار شده با دندریمر پلیمر	علی اکبر اصغری نژاد، مرتضی فقیهی، محسن اسماعیل پور	۳۳
۷	۱۰۱۳	تاثیر بازدارندگی عصاره گیاهی گزنه در خوردگی آلیاژ آلومینیومی	مجتبی محرم نژاد، مهرناز شاهی	۴۲
۸	۱۰۱۴	بررسی سینتیکی حذف CODs در یک بیوراکتور نیمه پیوسته	آذر اسدی	۴۸
۹	۱۰۱۵	نانوکامپوزیت گرافن اکسید/ ال –فنیل آلانین/ پلی متاکریل آمید به عنوان یک نانوحسگر فلورسانس کارآمد برای تشخیص فلزات سنگین در محیط های آبی	مهدی برزگرزاده، محمدصادق امینی فضل، سید یاسین یزدی امیرخیز	۵۲
۱۰	۱۰۱۶	حذف آلاینده های آلی و همزمان تولید الکتریسیته بوسیله سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات	طیبه پرویزی، جلال بصیری پارسا	۵۸
۱۱	۱۰۱۷	بررسی کارایی سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/NaOCl / Cu(II) برای حذف آلاینده آلی و همزمان تولید الکتریسیته	طیبه پرویزی، جلال بصیری پارسا	۶۸
۱۲	۱۰۱۸	کمپلکس شیف باز Cu(II) تثبیت شده روی گرافن اکسید به عنوان کاتالیزگر در تهیه کرومن‌ها	شیما خواجوند خوشلی، نیاز منادی	۷۷

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۳	۱۰۲۰	مطالعه ی سینتیک و ایزوترم های جذب رنگ نیوفوشین با استفاده از سیلیکای مزوپوری شش وجهی نشان دار شده با کربن دات از محلول آبی	زهرا انتظاریان، محمدحسن موسی زاده، رخشان حکیم الهی	۸۷
۱۴	۱۰۲۱	کاربرد روش توابع پتانسیل در دسته بندی ترکیبات آریل پیپرازینیل آلکانویک اسید بعنوان بازدارنده های سروتونین (۵-HT1A, 5-HT7)	صدیقه نادری جلودار، محمد اسدالهی بابلی	۱۰۰
۱۵	۱۰۲۲	بهینه سازی روش ازن سونوفنتون درتصفیه آلاینده رنگ اسید نارنجی ۷ در محیط آبی با استفاده از روش پاسخ سطح	جلال بصیری پارسا، محیا علمدار ، فرناز جعفری	۱۰۵
۱۶	۱۰۲۳	روش تک مرحله ای برای سنتز نانوذرات نیمه رسانای قلع (II) سولفید	امیررضا جودی آذر	۱۱۱
۱۷	۱۰۲۴	مطالعه و تعیین مقدار الکتروشیمیایی مقادیر کم داروی آموکسی سیلین در نمونه های حقیقی	مجید کلاته بجدی، شیوا همت، محمد بهبهانی	۱۱۶
۱۸	۱۰۲۵	سنتز نقاط کوانتومی مولیبدنیم دی سولفید و بررسی ویژگی های آنها	لیلا خوشمرام، مینا امامی، رقیه جلیلی	۱۲۷
۱۹	۱۰۲۶	بررسی عملکرد ازن‌زنی کاتالیستی چارچوب فلز-آلی MIL-53(Fe) در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم از محیط آبی	بردیا رضوانی، سید رضا نبوی، میلاد غنی	۱۳۳
۲۰	۱۰۲۷	تهیه انسولین خوراکی بر پایه پلیمر زیست سازگار ژلان	علی توکلی مهر، محمد حسن لقمانی	۱۴۲
۲۱	۱۰۲۸	استفاده از حلال با دمای اتکتیک عمیق کولین کلرید/ اتیلن گلیکول در ساخت غشاهای پلیمری به منظور تصفیه پساب رنگی	وحید وطن‌پور، احمد دهقان، علیرضا حریفی مود	۱۵۰
۲۲	۱۰۲۹	بررسی ایزوترم جذب متیلن بلو و قابلیت بازیابی بنتونیت فعال شده در فرآیند جذب آلاینده رنگزا متیلن بلو از محلول آبی	اعظم دیناری، جعفر محمودی	۱۵۷
۲۳	۱۰۳۰	نانو مواد مبتنی بر پلیمر در فناوری های ترکیبی هم افزا جهت درمان های شیمیایی – حرارتی	پریسا آقاالله حکم آبادی، فهیمه فرشی ازهر، کاظم جمشیدی قلعه، مجید مظهر قراملکی	۱۶۲
۲۴	۱۰۳۱	تهیه هیدروژل های نانوکامپوزیتی بر پایه پلی وینیل الکل جهت بکارگیری در پوشش های ترمیم زخم	مینا محمدزاده، فهیمه فرشی ازهر	۱۶۷
۲۵	۱۰۳۲	بررسی مقایسه ای ترکیبات شیمیایی اسانس میوه چند ژنوتیپ رازیانه از نقاط مختلف ایران	سعید نخجیری، سید مهدی رضوی، علیرضا قاسمیان	۱۷۲

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۲۶	۱۰۳۳	کاهش فوتوکاتالیستی نیترات آبی در فوتوراکتور جریان پیوسته	محمد هادی قاسمی، الهه بهلول‌بندی، مسعود کمبرانی، نرگس‌سادات دارابی، زهرا محبی‌نژاد وطن	۱۷۷
۲۷	۱۰۳۵	ارزیابی بازده فنولیک اسیدهای آزاد و قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره کنجاله های آفتابگردان، کلزا و کنجد	سیدمرتضی حسینی نامی، سعید ملائی، سعید حضرتی	۱۸۶
۲۸	۱۰۳۶	تاثیر روش های مختلف عصاره گیری بر بازده و خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره آبی متانولی گیاه Artemisia annua	سعید ملائی	۱۹۲
۲۹	۱۰۳۷	تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط فریت مس	مازیار حیدریان، مریم نیکزاد، سید رضا شعبانیان	۱۹۷
۳۰	۱۰۳۸	تولید بیودیزل از روغن سویا به روش ترانس استریفیکاسیون با استفاده از کاتالیزگر نانو ذرات روی اکسید دوپه شده با کبالت	مهدیه محسن پور، حمید گلچوبیان، حمید عمادی	۲۰۶
۳۱	۱۰۳۹	تخریب فوتوالکتروشیمیایی آلاینده‌های رنگ با استفاده از فوتوالکترود آهن دی‌سولفید	سپیده ناصری مغانلو، محسن لشگری	۲۱۱
۳۲	۱۰۴۰	سنتز کربن نیترید گرافیتی غنی از نیتروژن ($g-C_3N_5$) به روش اصلاح حرارتی و استفاده از آن برای بهبود عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون	امیر سلیمی، مهدیه صفرپور، علیرضا امانی قدیم، شبنم ستاری	۲۱۷
۳۳	۱۰۴۱	میکرو استخراج برودتی آنلاین کوپل شده با کروماتوگرافی گازی برای آنالیز مقادیر بسیار اندک BTEX در خاک	جمال نوروزی	۲۲۲
۳۴	۱۰۴۲	الکترولیز محلول سولفیدی با استفاده از الکترود مس/پیریت با خاصیت دوکاربردی	مه چهره ثابتی، محسن لشگری	۲۲۹
۳۵	۱۰۴۳	بررسی اثر چهار متغیر فرایندی و عملیاتی روی راندمان حذف کربن، نیتروژن و فسفر از فاضلاب کارخانه نوشابه در یک بیوراکتور	سحر مرادی، علی اکبر زینتی زاده، سیروس زین الدینی	۲۳۳
۳۶	۱۰۴۵	تهیه فیلتر بیولوژیک از تفاله نیشکر (باگاس) جهت حذف کدورت آب شهر اهواز	ریحانه ساداتی، روحان رخشائی	۲۴۱
۳۷	۱۰۴۶	مطالعه و بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریایی عصاره متانولی گیاه Euphorbia bungie (فرفیون شاهرودی) در منطقه مهنان واقع در خراسان شمالی	مجید حلیمی خلیل آباد، صدیقه پیرایش، محبت نداف	۲۵۳

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۳۸	۱۰۴۷	حذف کروم از آب‌های آلوده توسط باکتری‌های جداشده از پساب صنایع چرمسازی	رومینا سرشار، حبیب مهری‌زاده، نیما شیخ بیگلو	۲۵۹
۳۹	۱۰۴۸	سنتز نانوذرات پروسکیتی $ZnTiO_3$ و مطالعه حذف فتوکاتالیزوری علف کش پاراکوات از آب های آلوده کشاورزی	محیا کراری، حبیب مهری زاده	۲۶۵
۴۰	۱۰۴۹	بررسی ترکیبات فیتوشیمیایی و فعالیت بیولوژیکی گیاه هفت بند دوزیست با عصاره گیری در حلال های مختلف	محمدرضا فتحی، النازسادات سالم پور، محمدمحمودی سورستانی، حسین معتمدی	۲۷۱
۴۱	۱۰۵۲	حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4	مریم حلمی	۲۸۰
۴۲	۱۰۵۳	مطالعه و تعیین مقدار الکتروشیمیایی مقادیر کم داروی هیدروکسی زین و ستیریزین در نمونه های حقیقی	مجید کلاته بجدی، مریم رحمانی مزرعچه، محمد بهبهانی	۲۸۶
۴۳	۱۰۵۵	اندازه گیری و مدل سازی داده‌های تعادل فازی جامد – مایع مخلوط پایدارکننده پیشرانه‌های جامد دوپایه	مهدی نوروزی، آرش بقال پور	۲۹۹
۴۴	۱۰۵۶	بهینه‌سازی بازیافت آمونیوم پرکلرات از پیشرانه‌های جامد مرکب مستهلک بر پایه روش تاگوچی	مهدی نوروزی، سید امین محمدیان یاسوج	۳۰۹
۴۵	۱۰۵۷	بررسی تخریب فوتوکاتالیتیکی ترکیب ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن از محلولهای آبی با استفاده از $BaTiO_3$	سمانه خدادای، پروین غربانی	۳۱۸
۴۶	۱۰۵۸	سنتز، شناسایی و بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانو کاتالیست سزیم فسفومولیبدات	سهیل عابر، علی رضائی، فاطمه فعلی، زینب کرمی	۳۲۴
۴۷	۱۰۵۹	کاربرد نانوساختارکبالت اکسید حاصل از نانوپلیمرهای کوئوردیناسیونی حاوی بی تیازول در اپوکسایش سیکلوهگزن	اکرم حسینیان	۳۲۹
۴۸	۱۰۶۰	نانوساختارهای اکسید آهن به عنوان کاتالیزور موثر در فرایند اکسایش یون یدید به ید آزاد	اکرم حسینیان	۳۳۴
۴۹	۱۰۶۲	بررسی سینتیک جذب داروی تموزولامید بر روی نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO	محمدحسین فکری، سمانه سلیمانی، مریم رضوی مهر، سمانه عیسی نژادمحرر	۳۳۸
۵۰	۱۰۶۳	تهیهی غشای نانوکامپوزیتی بستر آمیختهی پلی اتر سولفونی برای حذف مؤثر رنگ ۹۱راکتیو آبی	سمیرا جباروند بهروز، علیرضا ختائی، سمیرا عارفی اسکوئی، سمیرا حدادی قراملکی	۳۴۳

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۵۱	۱۰۶۴	تهیه و بررسی ساختار پروسکیت های $La1-yCeyFeO_3$ تهیه شده با دو روش مختلف	سید مهدی موسوی، عباس آقایی نژاد میبدی	۳۵۳
۵۲	۱۰۶۶	بررسی فعالیت سونوکاتالیزوری نانوکامپوزیت مولیبدن دی سولفید/ بیوچار برای حذف رنگ آبی اسیدی ۷	مهسا دست برهان، سمیرا عارفی اسکوئی، علیرضا ختائی	۳۵۹
۵۳	۱۰۶۷	تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست های هموژن اسیدی و بازی از روغن پسماند آشپزی	مریم حلمی، فاطمه حلمی	۳۶۶
۵۴	۱۰۶۸	مقایسه عملکرد کاتالیست‌های نیکل مولیبدن بر روی مزوپور سیلیکا در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی برش‌های نفتی	سیده ساجده جعفریان امیری، حسن نیکخواه، احمد توسلی	۳۷۳
۵۵	۱۰۶۹	داربست های اسفنجی بر پایه پلی ساکارید با مواد فعال به عنوان سیلانت در همorاژ خارجی	پریا رستم زاده، محمد صادق امینی فضل، محمود زارعی، فاطمه وفائی	۳۸۰
۵۶	۱۰۷۰	تجزیه و تحلیل سیمواستاتین با استفاده از یک سنسور الکتروشیمیایی جدید بر اساس خمیر کربن اصلاح‌شده	مجید کلاته بجدی، سمیه رنجبری، محمد بهبهانی	۳۸۶
۵۷	۱۰۷۱	کاربرد کربن فعال جهت حذف COD از فاضلاب پتروشیمی پلیمر	آذر اسدی، فاطمه جلالی	۳۹۵
۵۸	۱۰۷۲	جذب زیستی فلز سنگین سرب از محیطهای آبی توسط جلبک تک سلولی هماتوکوکوس پلوویالیس	طیبه امجدی، رضا زارعی پور، جعفر رازقی، روح اله متفکرآزاد	۳۹۹
۵۹	۱۰۷۳	تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن	سید یونس موسوی، مریم نیکزاد، شهرزاد رحمانی	۴۰۶
۶۰	۱۰۷۴	طراحی حسگر الکتروشیمیایی قالب مولکولی بر اساس الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با کربن نانو فیبر برای شناسایی L– هیستدین	علی بنویدی، فاطمه دانائی، مریم بنائی، عمادالدین امین	۴۱۵
۶۱	۱۰۷۵	ارزیابی خاصیت ضد خوردگی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/ رزین اپوکسی بر روی فولاد A106	نسیم شجاعی اصل فرکوش، رحیم محمدرضائی، رحمان سلامت آهنگری	۴۲۲
۶۲	۱۰۷۶	حذف متیلن بلو از پساب های نساجی با استفاده از نانوکامپوزیت های برپایه گرافن اکسید	عبدالرضا ابری، سارا طاهری	۴۲۸
۶۳	۱۰۷۷	سلول های خورشیدی مبتنی بر نانو کامپوزیت های نیکل و کبالت بر پایه گرافن اکسید	عبدالرضا ابری، سارا طاهری	۴۳۴

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۶۴	۱۰۸۰	استفاده از نانوذرات اصلاح شده اکسید مس و گیاه سنبل آبی جهت حذف رنگ مالاشیت گرین از محلول آبی	سیده فاطمه ابراهیمی، روحان رخشائی	۴۴۰
۶۵	۱۰۸۱	توسعه چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیت با استفاده از فلز نقره و بررسی عملکرد آن در بهبود واکنش احیا اکسیژن	سهیل عابر، رضا تیموری مفرد، سید حسن زارع نژاد، علی رضائی	۴۵۴
۶۶	۱۰۸۲	تهیه و استفاده از نانوفیبرهای متخلخل MnO به عنوان کاتالیست جهت افزایش کارایی باتری های قابل شارژ $Li\text{-}CO_2$	مهدی حسینی	۴۵۹
۶۷	۱۰۸۳	بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست هیبریدی مشتق شده از ساختار هسته-پوسته ZIF-8@ZIF-67 در واکنش کاهش اکسیژن	سهیل عابر، فاطمه فعلی، علی رضائی	۴۶۶
۶۸	۱۰۸۴	مقایسه پاسخ حسگر شیمیایی اوپال معکوس سیلیکا به قلع (II) کلرید و منیزیم کلرید	سمیرا اسعدی هراب، زهرا ایازی، فرزانه بیات	۴۷۲
۶۹	۱۰۸۵	تاثیر غلظت پلیمر لایه ساپورت در عملکرد فیلتراسیون غشاهای کامپوزیتی لایه نازک	نیلوفر فتحی مجد، مهدیه صفرپور	۴۷۸
۷۰	۱۰۸۶	سنتز و شناسایی نانو ساختار پلیمر کوئوردیناسیونی سرب (II) با لیگاندی از مشتقات پیریدیل ترپیریدین به روش اولتراسونیک	عاطفه حقی خواجه غیاثی، ربابه علیزاده، وحید امانی	۴۸۳
۷۱	۱۰۸۷	هیدروژل های نانوکامپوزیتی حساس به pH بر پایه پلی (N-وینیل ایمیدازول)/ اکسید گرافن برای حذف رنگ¬های آنیونی از محلول های آبی	سولماز مسعودی، معصومه باقری، مریم حسینی	۴۸۸
۷۲	۱۰۸۸	حذف یون های فلزی با استفاده از جاذب های هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی وینیل ایمیدازول/گرافن کوانتوم دات دوپه شده با نیتروژن	سولماز مسعودی، معصومه باقری، مریم حسینی	۴۹۴
۷۳	۱۰۸۹	تهیه فیلم نازک نانو کامپوزیت گرافن کوانتوم دات و پلی آنیلین و مطالعه اثر ضد خوردگی آن بر روی فلزات	شیما بهکام فر، رحیم محمدرضائی، رحمان سلامت آهنگری	۵۰۰
۷۴	۱۰۹۱	استخراج نانوسلولز از کاه برنج با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق اوره-گلیسرول	نسترن رسول زاده، مریم نیکزاد، مائده محمدی، حمید بخشی	۵۰۶
۷۵	۱۰۹۲	مطالعه کارایی فرایند ازوناسیون درحذف داروی ۵- فلوروئوراسیل ازمحلولهای آبی	حسن صدقی، پروین غربانی	۵۱۳

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۷۶	۱۰۹۳	سنتز نانوذرات گرافن اکسید-پلی آکریل آمید و استفاده از آن در اصلاح خواص سطحی غشاهای تصفیه آب	مهدی حسین زاده، حسین میقانی، علیرضا شاکری	۵۱۶
۷۷	۱۰۹۴	اندازه گیری و گونه شناسی کروم از طریق خاموش سازی نقاط کوانتومی MoS_2	لیلا خوشمرام، مینا امامی، رقیه جلیلی	۵۲۷
۷۸	۱۰۹۵	تأثیر محلول آبی مایع یونی روی دولایه ی فسفولیپیدی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی	سید محمد ترابی، محمدحسین کوثری	۵۳۳
۷۹	۱۰۹۶	مطالعه ی ساختاری محلول آبی مایعات یونی دی کاتیونی بر پایه ی ایمیدازولیوم با شبیه سازی دینامیک مولکولی	فروغ رضایی، محمد حسین کوثری، سید محمد ترابی	۵۳۷
۸۰	۱۰۹۷	استخراج پلی‌فنول‌ها از سیب چوبی توسط شبکه عصبی مصنوعی	سحر حبیب زاده، عباس خوشحال	۵۴۳
۸۱	۱۰۹۸	مقایسه فنولیک اسیدها و خواص آنتی اکسیدانی آنها در سه گونه از گیاهان جنس Stachys	سعید ملائی، پوپک فرنیا، جلال الدین غنوی، سعید حضرتی	۵۵۲
۸۲	۱۰۹۹	اثر مدت زمان اعمال فشار در قالب گیری بر ضریب نفوذ	علی نیک اختر، ناصر ولی پور مطلق، سیدیوسف احمدی بروغنی، محمدعلی یاسری نژاد، خشایار خورشیدزاده، مهدی کامکار، سید احمد سلیمانی	۵۵۸
۸۳	۱۱۰۰	سنتز، شناسایی و بررسی سینتیکی فعالیت شبه آنزیمی نانوکامپوزیتهای بر پایه چارچوب زئولیتی ایمیدازولات و اکسید مس	زینب مرادی شوئیلی، زهره ابراهیم پور ازبری	۵۶۴
۸۴	۱۱۰۱	تاثیر پیش تیمار با آنزیم بر بازده و ترکیبات اسانس گونه گیاهی Oliveria decumbens	زیبا ممی زاده، سعید ملائی، سعید حضرتی	۵۷۱
۸۵	۱۱۰۲	اندازه گیری تولوئن در نمونه های خاک مختلف با استفاده از یک فلوریمتر دست ساز	لیلا خوشمرام، عادل ناظمی بابادی، مریم محمدی هرگلان	۵۷۶
۸۶	۱۱۰۳	نانو حسگر نوری هسته-پوسته Fe_3O_4 @ Pectin- MAM @ GQD برای تشخیص یونهای Cr^{+3} در محلول های آبی	مهدی برزگرزاده، محمدصادق امینی فضل، حسین نصری زاده	۵۸۲
۸۷	۱۱۰۴	سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت هیدروژل متخلخل بر پایه آلژینات-متاکریلیک اسید-گرافن اکسید برای حذف مالاشیت سبز از محلول های آبی	محمد صادق امینی فضل، مهسا ناصری	۵۸۹

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۸۸	۱۱۰۵	ساخت سنسور ساده و ارزان قیمت میکروترازوی کریستال کوارتز (QCM) برای مطالعه حلالیت PVC و تخریب آن در مقابل اشعه UV	ایرج احدزاده، شقایق بردبار قاضی جهانی، وحید محمدزاده ، حامد نصرتی	۶۰۰
۸۹	۱۱۰۶	مطالعات تجربی روی عملکرد نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسید آهن (III،II) به عنوان بازدارنده خوردگی آهن در اسید	زهره مرادی، زهرا یاوری، فریده پایمزد، علیرضا مدرسی عالم	۶۰۶
۹۰	۱۱۰۸	پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم نوری بدون فلز مونومرها در محیط آبی	رویا خورشیدی، رضا نجار	۶۱۲
۹۱	۱۱۰۹	اثر مورفولوژی اکسید روی بر خواص فتوکاتالیزوری هتروساختار کربن نیترید-اکسید روی	پیام ویسی، میرسعید سید دراجی، محمد حسین رسولی فرد	۶۱۷
۹۲	۱۱۱۰	اثر نسبت بارگذاری اکسید روی در خواص فتوکاتالیستی کربن نیترید گرافیتی	پیام ویسی، میرسعید سید دراجی، محمد حسین رسولی فرد	۶۲۳
۹۳	۱۱۱۲	سنتز نانوکامپوزیت آکریلیک اسید- آمینوسالسیلیک اسید- گرافن کوانتوم دات جهت شناسایی فلزات سنگین در محلول های آبی	مجید غدیری، محمد صادق امینی فضل، مهدی برزگرزاده	۶۲۹
۹۴	۱۱۱۴	اکسید مختلط نیکل مس به عنوان تقویت کننده فعالیت الکتروکاتالیستی فلزات نجیب برای الکترواکسایش اتیلن گلیکول	هانیه امیرانی پور، فریبا کائدی، زهرا یاوری، حمیده سراوانی	۶۳۵
۹۵	۱۱۱۵	ساخت نانوکامپوزیت زیستی با استفاده از نشاسته و نانوکریستال سلولز جهت بسته بندی موادغذایی	عظمت شیدائی، مریم نیکزاد، مجید پیروی	۶۴۱
۹۶	۱۱۱۶	مطالعه حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای اسید قرمز ۱۴ از محلولهای آبی توسط کامپوزیت دوتایی کادمیوم سولفید/کربن نیترید گرافیتی	علی مهری زاد	۶۴۹
۹۷	۱۱۱۷	حذف رنگ مالاشیت گرین به وسیله کربن فعال پوست درخت بید از محلول آبی	نورالدین سید محمدی، ناصر صمدی، بختیار خداویردیلو	۶۵۴
۹۸	۱۱۱۸	بررسی محتوای فنولی برخی گیاهان دارویی مناطق شرقی ایران	سیده مریم سیدنژاد، حسین دهقان، مصطفی فضلی	۶۷۰
۹۹	۱۱۱۹	بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی مشتق ایمیدازولیوم لیگاندهای تیوسمی کاربازون و کمپلکس روی(II) و مس(II) آنها	سلیمه گل صنم لو، سید ابوالفضل حسینی یزدی، آزاده میرزا احمدی	۶۷۷

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۰۰	۱۱۲۰	فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند هیدرازونی جدید محلول در آب و کمپلکس های مس (II) و روی (II) آن	سروین دولخانی دیزجی، سیدابوالفضل حسینی یزدی، آزاده میرزااحمدی	۶۸۴
۱۰۱	۱۱۲۱	طراحی و ساخت ابرخازن - باتری (ترکیب ابرخازن و باتری قابل شارژ) با عملکرد بالا	طاهره صادقیان، جلال ارجمندی، سید مهدی خوش فطرت	۶۸۹
۱۰۲	۱۱۲۲	بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند هیدرازونی جدید محلول درآب و کمپلکس روی آن	لیلا شکری لک، سید ابوالفضل حسینی یزدی، آزاده میرزا احمدی	۶۹۷
۱۰۳	۱۱۲۴	مطالعه مقایسه ای استخراج عصاره ی آنتی اکسیدانی از گیاه Nepeta racemosa L. با روش های اعمال میدان الکتریکی و کمک شده با امواج ماوراء صوت	سحر محرمی، حسین هاشم پور	۷۰۲
۱۰۴	۱۱۲۵	سنتز و شناسایی کمپلکس های مس (II) با لیگاندهای پینسری CNC تثبیت شده بر روی بسترهای دندریمری پلی آمیدوآمین	میترا اسفندیاری، گلنوش هوایی، غلامحسین محمدنژاد	۷۰۸
۱۰۵	۱۱۲۶	پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات با استفاده از کاتالیست دوهسته‌ای فلز کبالت برپایه لیگاند α-دی‌ایمین	ماجده معروفی، غلامحسین ظهوری	۷۱۴
۱۰۶	۱۱۲۷	استخراج و اندازه گیری فلورومتری داروی آسیکلوویر در نمونه های خون با روش های آماده سازی بر پایه غشاء	علی زراعتکار مقدم، ناصر ابراهیم آبادی	۷۱۹
۱۰۷	۱۱۲۸	سنتز نانوکامپوزیت هیدروژلی آلژینات-متاکریل آمید- نانو ذرات مغناطیسی آهن در جهت جذب رنگ مالاشیت سبز	سهیل حسین پور قمری، محمد صادق امینی فضل، مهدی برزگرزاده	۷۳۳
۱۰۸	۱۱۲۹	تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از موسیلاژهای گیاهی و بررسی ویژگی های آن ها	سابینا فضلی، سپیده هزاری، علی اولاد	۷۳۹
۱۰۹	۱۱۳۰	بهینه سازی سنتز MIL-53(Al) با استفاده از روش اولتراسوند و روش گرمایش الکتریکی مرسوم	احمد نیک‌سرشت، نرگس رضایی	۷۴۷
۱۱۰	۱۱۳۱	سنتز سبز نانوساختار های کربنی با استفاده از عصاره کرفس جهت کاربرد در تصفیه پساب های رنگی	فرهاد حیدری، مهدی سواری	۷۵۲
۱۱۱	۱۱۳۲	کاربرد نانو ذرات اکسید روی در کنترل رهش داروی دیکلوفناک سدیم در بدن انسان	فرهاد حیدری، زهرا سلطان محمدی	۷۵۷

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۱۲	۱۱۳۳	تهیه غشای پلیمری حاوی گرافن اکساید و نانوذرات FeOOH جهت سختی زادیی از آب	فرهاد حیدری، راحله خلج	۷۶۲
۱۱۳	۱۱۳۴	سنتز نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته و بررسی کارایی آن در کنترل رهش دارو	فرهاد حیدری، مولود محقق	۷۶۸
۱۱۴	۱۱۳۵	بررسی کارایی نانو ذرات مولیبدن دی سولفید در حذف فتوکاتالیزوری ماده رنگزا	محمدمهدی رضائی، سیده فاطمه حسینی، میرسعید سیددراجی، محمدحسین رسولی فرد	۷۷۳
۱۱۵	۱۱۳۶	بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات بیسموت سولفید دوپه شده با تیتانیوم در حذف آلاینده رنگی متیلن بلو	پگاه لطیفیان، سیده فاطمه حسینی، میر سعید سید دراجی، محمدحسین رسولی فرد	۷۷۸
۱۱۶	۱۱۳۷	غشاهای اصلاح شده ضد رسوب و آبدوست لایه نازک کامپوزیتی و ارزیابی عملکرد آن در نمک زدائی و تصفیه آب در فرآیند اسمز مستقیم	مهدی حسین زاده، حسین میقانی، علیرضا شاکری	۷۸۴
۱۱۷	۱۱۳۸	حذف سم دیازینون با فرآیند اکسایش پیشرفته تحت تشعشع نور مرئی توسط Ag/AgBr	پروانه نخستین پناهی، میلاد ملاکه مطوری	۷۹۲
۱۱۸	۱۱۳۹	سنتز کامپوزیت Ag/AgBr/g-C3N4 و بررسی خاصیت فتوکاتالیستی آن برای حذف آنیلین در نور مرئی	میلاد ملاکه مطوری، پروانه نخستین پناهی	۷۹۶
۱۱۹	۱۱۴۰	سنتز سونوشیمیایی و شناسایی نانوذرات کمپلکس جدیدی از سرب (II) با استفاده از لیگاندی از مشتقات ترپیریدین	حکیمه احمدی، ربابه علیزاده، وحید امانی	۸۰۱
۱۲۰	۱۱۴۱	الکترواکسایش اتانول درسطح الکتروکاتالیست پالادیوم-پلاتین تقویت شده با فریت منیزیم متخلخل	فریبا کائدی، پریسا شاهوزهی، زهرا یاوری، احمدرضا عباسیان	۸۰۷
۱۲۱	۱۱۴۲	بررسی سینتیکی حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ از پساب به روش فرایند اکسیداسیون پیشرفته $UV\backslash S_2O_8^{2-}$	محمدحسین رسولی فرد، میرسعید سید دراجی، رقیه اسمعیلی	۸۱۴
۱۲۲	۱۱۴۳	تثبیت کمپلکس های مس(II) با لیگاندهای پینسری NNN بر روی بسترهای تیتانیوم دی اکسید و منیزیم اکسید	میترا اسفندیاری، گلنوش هوایی، غلامحسین محمدنژاد	۸۲۲

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۲۳	۱۱۴۴	شبیه سازی نتایج رئومتر(ODR) با استفاده از یک تابع ریاضی	علی نیک اختر، فرزانه ثنائی نژاد، مهدی کامکار	۸۲۸
۱۲۴	۱۱۴۵	جداسازی امولسیون روغن در آب با استفاده از غشای نانوالیاف الکتروریسی شده PVDF/GO	عاطفه جهانی درزی، سید رضا نبوی، حمید عمادی	۸۳۳
۱۲۵	۱۱۴۶	مدلسازی ریاضی راکتور تفکیک شده ی بستر ثابت فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی تولید اتیلن	عبدالله عباسلو، مهدیه قاضی زاده، محمدحسن کاوه	۸۴۰
۱۲۶	۱۱۴۷	بررسی عملکرد لجن فعال خشک در حذف سلنیوم (IV) از پساب صنعتی با روش جذب اتمی	مهدیه قاضی زاده، عبدالله عباسلو، فرزانه بیور	۸۵۱
۱۲۷	۱۱۴۸	ارائه غشا جدید بر پایه آگارز برای استخراج و اندازه گیری داروی دونپزیل ازنمونه های بیولوژیکی	هانیه میرزایی، علی زراعتکار مقدم	۸۵۹
۱۲۸	۱۱۴۹	تاثیر روش های مختلف پیش تیمار بر بازده استخراج اسانس مریم گلی کبیر (مرموک) و بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی آن	حسام باقراوغلی، دکتر حسین هاشم پور	۸۶۷
۱۲۹	۱۱۵۱	جذب فیزیکی گازهای CO_2 و N_2 توسط مایع یونی تثبیت شده بر روی سیلیکای مزوحفره در فشار اتمسفری	مجتبی میرزائی، فاطمه بهرامی، علی شریفی	۸۷۴
۱۳۰	۱۱۵۲	بهبود خواص فوتوکاتالیستی کربن نیترید گرافیتی (g-C_3N_5) با استفاده از نانوکامپوزیت آن با کوانتوم دات کادمیوم تلورید و کادمیوم سولفید (CdTe/CdS)	علیرضا امانی قدیم، علی دبیرنیا، شبنم ستاری	۸۸۱
۱۳۱	۱۱۵۳	سنتز مشتقات تیواوره حاوی بخش آدامانتان دیاموندوئیدی با خواص بالقوه ضدسرطانی	عادله مشتقی زنوز، مینا آبکار ارس	۸۸۹
۱۳۲	۱۱۵۴	اکسایش متانول با استفاده از نانوصفحات گرافن، پلیمر هادی پلی آنیلین و نانوذرات نیکل	مهدی علیزاده ملک آباد، محمدعلی شیخ محسنی، بیوک حبیبی، وحدت حسن زاده	۸۹۵
۱۳۳	۱۱۵۵	تهیه مشتق جدید پروپرانولول حاوی بخش آدامانتان دیاموندوئیدی	عادله مشتقی زنوز، حمید وحیدی فر	۹۰۱
۱۳۴	۱۱۵۶	حذف رنگ نیل‌بلو و بهینه‌یابی شرایط حذف با استفاده از نانوکامپوزیت $GO/CoMnFeO_4$	کوثر عابدی، صمد امانی نظرلو، رضا محمدی	۹۰۷
۱۳۵	۱۱۵۷	استخراج و اندازه گیری آنتی بیوتیک تتراسایکلین نمونه های بیولوژیکی با روش استخراج الکتروغشایی بر پایه ژل آگارز	علی زراعتکار مقدم، معصومه واله	۹۱۶

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۳۶	۱۱۵۸	سنتز کمپلکس‌های روی (II) و مس (II) با شیف باز حاوی بخش آدامانتان دیاموندئیدی	عادله مشتقی زنوز، مریم یوسفلو	۹۲۴
۱۳۷	۱۱۵۹	سنتز و شناسایی نانوذرات $CoMnFeO_4$ و استفاده از آن به‌عنوان ماده فعال الکترودی در ابرخازن‌ها	صمد امانی نظرلو، نگین سهرابی، رضا محمّدی، ایرج احدزاده	۹۳۱
۱۳۸	۱۱۶۰	جذب رنگ فوشین از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$	حسین رسولی، نگین سهرابی، رضا محمّدی	۹۳۸
۱۳۹	۱۱۶۱	مطالعه حذف رنگ سافرانین با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال AC/Fe_3O_4	ساحل ثانی خانقاه، صمد امانی نظرلو، رضا محمّدی	۹۴۹
۱۴۰	۱۱۶۲	سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ و استفاده از آن به‌عنوان جاذب رنگ بریلیانت‌بلو از محلول‌های آبی	عسل ظفرمند خامنه، صمد امانی، رضا محمدی	۹۵۹
۱۴۱	۱۱۶۳	تهیه بایوچار از ضایعات کاه برنج و استفاده از آن در حذف آلاینده دارویی سفالکسین از محیط آبی	فاطمه نادری، سید رضا نبوی، سید رضا حسینی	۹۶۹
۱۴۲	۱۱۶۴	بهینه سازی عملکردموسیلاژ گیاه بالنگو بعنوان منعقد کننده طبیعی درحذف رنگهای مختلف آنیونی و کاتیونی	سیدمهدی پورمحب حسینی، نازچائی بخش لنگرودی	۹۷۵
۱۴۳	۱۱۶۵	تخریب ماده رنگزای مالاشیت سبز با استفاده از بیوراکتور غوطه ور	مهناز رهبر، علی مهری زاد	۹۸۱
۱۴۴	۱۱۶۶	اصلاح سطح پلی‌آنیلین-گرافن اکسید کاهش یافته با نانوذرات اکسید روی برای اندازه‌گیری داروی لوودوپا	هوشنگ پرهیز، محمدعلی شیخ محسنی، بیوک حبیبی، وحدت حسن زاده	۹۸۷
۱۴۵	۱۱۶۷	توسعه و سنتز سبزMIL-101(Cr) با استفاده از روش اولتراسوند	احمد نیک سرشت، حجت الله نورمحمدی	۹۹۳
۱۴۶	۱۱۶۸	تهیه هیدروژل های نانوکامپوزیتی بر پایه موسیلاژ مستخرج از بامیه و بررسی خواص آن ها	صفا طریقتی، علی اولاد	۹۹۸
۱۴۷	۱۱۶۹	مولیبدوفسفریک اسید محبوس شده در زئولیت بعنوان کاتالیست موثر در فرایند گوگردزدایی	مریم موسوی فر، خدیجه عمرانی	۱۰۰۴
۱۴۸	۱۱۷۰	نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده ی $Fe_3O_4@SiO_2@isophthaloyl\ chloride/MMT$ برای حذف موثر کادمیم از محیط های آبی	محمد رضا یزدانی احمد آبادی، سامیه فزونی، حجت االله خبازراده	۱۰۰۹
۱۴۹	۱۱۷۱	مولیبدوفسفریک اسید استخلاف شده با تنگستن بعنوان کاتالیست اسیدی موثر در حذف رنگ متیل اورانژ	مریم موسوی فر، فریبا مودت	۱۰۱۸

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۵۰	۱۱۷۲	استخراج و شناسایی اسانس تلخ بیان (Sophora alopecuroides L) از منطقه رینه مازندران	اکرم سادات علوی، سید محمد وحدت، صمد خاکسار	۱۰۲۳
۱۵۱	۱۱۷۳	بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس منگنز(II) سالوفن در واکنش اکسیداسیون آب	زهره شقاقی، سحر جعفری، رحیم محمد رضایی	۱۰۲۹
۱۵۲	۱۱۷۴	مدل سازی و ارزیابی حلالیت مواد سیکلوتترامتیلن تترانیترامین و سیکلوتری متیلن تری نیترامین در محلول کلسیم نیترات در دی اتیلن گلایکول	جواد قربانی، سجاد دمیری، حمیدرضا پوراعتدال	۱۰۳۵
۱۵۳	۱۱۷۵	جذب یون های آرسنیک با استفاده نانولوله های کربنی بر پایه هماتیت طبیعی	حسن علیجانی	۱۰۴۱
۱۵۴	۱۱۷۶	بررسی خواص ساختاری و مورفولوژیکی نانوکاغذهای سلولز و کیتوزان حاوی نانوذرات اکسید آهن و آلومینا	سما جوادزاده، هادی الماسی، محمد علیزاده خالدآباد	۱۰۵۲
۱۵۵	۱۱۷۷	خواص فیزیکی، مکانیکی و آنتی اکسیدانی فیلم صمغ دانه بارهنگ حاوی اسانس رازیانه و نانورس	سینا اردبیلچی مرند، محمد علیزاده، هادی الماسی	۱۰۶۱
۱۵۶	۱۱۷۸	بررسی حذف فتوکاتالیستی تولوئن از آب به وسیله نانو ذرات $Ag_2O@g\text{-}C_3N_4$ بعنوان جاذب نفت	زهره قاضی طباطبایی، مهراد ذریعه	۱۰۷۱
۱۵۷	۱۱۷۹	فیلم فعال زیست تخریب پذیر گلوتن حاوی اسانس گلپر و نانو ذره ی منیزیم اکسید و پلی پیرول: بررسی خواص فیزیکوشیمیایی، آنتی باکتریالی و آنتی اکسیدانی	منوچهر فاضلی، محمد علیزاده، سجاد پیرسا	۱۰۷۶
۱۵۸	۱۱۸۱	سنتز، مشخصه یابی و کاربرد نانوساختارهای پلیمری قالب یونی برای طراحی الکترود گزینشگر یون روی	آرزو زارع زاده، حمیدرضا رجبی	۱۰۹۳
۱۵۹	۱۱۸۲	جداسازی انتخابی آلاینده رنگی متیل رد از محلول های آبی با استفاده از پلیمر قالب مولکولی با ابعاد نانو	محسن رضایی، حمیدرضا رجبی، زهرا رفیعی	۱۰۹۹
۱۶۰	۱۱۸۳	بررسی خواص زیستی عصاره گیاه خنجوک حاوی نانوذرات نقره استخراج شده با روش فراصوت	فریده سجادی اصل، حمیدرضا رجبی، علی میرزایی	۱۱۰۵
۱۶۱	۱۱۸۵	حسگر زیستی الکتروشیمیایی جهت تشخیص هیدروکینون در آب های آشامیدنی با استفاده از پلیمرهای کئوردیناسیونی آلی-فلزی	دعا جلیل عبدالساده، سهیلا کاشانیان، مریم نظری، فاطمه پرنیانچی	۱۱۱۱
۱۶۲	۱۱۸۶	شیمی و مفاهیم انتزاعی: واقعیت مجازی در شیمی، یک ناجی فناورانه	الهه کشاورز، فاطمه مصلح، زینب افضل	۱۱۱۶
۱۶۳	۱۱۸۷	بررسی خواص ضدباکتریایی عصاره اتانولی و آبی گیاه کیسه کشیش Capsella bursa-pastoris از منطقه رینه مازندران	تهمینه ظاهری، سید محمد وحدت، فرهوش کیانی	۱۱۲۲

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۶۴	۱۱۸۸	بررسی حذف داروی تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از جاذب Cu-MOF/CMC/SA	حسن اقدسی نیا، عاطفه احسانی، صادق رستم نیا، مهدی ابراهیمی فرشچی	۱۱۲۹
۱۶۵	۱۱۸۹	ساخت حسگر قالب مولکولی حساس و کاملا گزینش پذیر برای سنجش بیلی روبین در بزاق نوزادان	فاطمه پرنیانچی، سهیلا کاشانیان، مریم نظری، کامبیز ورمیرا	۱۱۳۷
۱۶۶	۱۱۹۰	سنتز نانوذرات آهن سبز با استفاده از عصاره برگ گیاه شیرین بیان(Glycyrrhiza glabra) جهت حذف رنگ مالاشیت سبز از محلول های آبی	سیمین عربی، سروناز مقصودی، زهرا عزت پورقدیم، عسل فرخ اسلاملو	۱۱۴۳
۱۶۷	۱۱۹۱	بهبود خواص فوتوولتایی سلول خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی آلیاژی CdS0.75 Se0.25 دوپه شده با دیسپریسیوم	علیرضا امانی قدیم، ساناز احمدیان، فرزانه بیات، شبنم ستاری	۱۱۵۱
۱۶۸	۱۱۹۲	سنتز $MnFe_2O_4@SiO_2-NH_2$ و بررسی اثر فوتوکاتالیستی آن در حذف آلاینده رودامین بی از آب	فاطمه سلیمانی، آرمان مرادی، زهرا حسن پور، ساناز پور مقدم، فاطمه عاشوری، یوسف یاری	۱۱۵۵
۱۶۹	۱۱۹۳	تهیه نانوکامپوزیت TiO_2 و زئولیت کلینو پتیلولیت و بررسی عملکر فوتوکاتالیستی آن در تخریب حشره کش پاراکسن	ناصر قاسمیان	۱۱۶۲
۱۷۰	۱۱۹۶	لایه برداری فیزیکی با استفاده از امواج اولتراسونیک در فاز مایع از کانی طبیعی اکسید تیتانیوم- آهن (ایلمنیت)	حمیده حقیقت، مهرانگیز فتحی نیا	۱۱۶۹
۱۷۱	۱۱۹۷	بررسی اثر تابش فرابنفش بر خواص رنگرزی نخ پشمی با رنگزای طبیعی جاشیر	مریم رشیدی زرندی، سیامک صفاپور، سید هادی سیدسعادتی، مجید مظهرقراملکی	۱۱۷۵
۱۷۲	۱۱۹۸	رنگرزی دوستدار محیط زیست پشم باعصاره گیاه بادرنجبویه و بررسی خواص رنگی و ثباتی آن	مجید مظهرقراملکی، سیامک صفاپور، فاطمه لیاقت	۱۱۸۳
۱۷۳	۱۱۹۹	شبیه سازی دینامیک مولکولی یک مایع یونی محدود شده بین دو دیواره ی موازی روتیل	فرزاد خرمی، محمدحسین کوثری	۱۱۹۰
۱۷۴	۱۲۰۰	اندازه گیری مقدار آلومینیوم در سنگ نفلین سینیت به روش طیف سنجی نشر اتمی شعله	شهرام رستمی، امیر عباس متین، بهزاد سلطانی	۱۱۹۵

ردیف	کد مقاله	عنوان مقاله	نویسندگان	صفحه
۱۷۵	۱۲۰۲	تهیه و به کارگیری هیدروکسید دوگانه لایه ای نیکل-آهن کلسینه شده به عنوان یک نانو جاذب موثر برای استخراج مقادیر بسیار کم فلز روی از آب آشامیدنی، مواد غذایی و پساب¬های صنعتی	حسین عبدالمحمدزاده، زهرا ایازی، مهسا ولادی	۱۲۰۰
۱۷۶	۱۲۰۳	سنتز و به کارگیری نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید نیکل-نیکل فریت-کیتوزان به عنوان نانو جاذب جدید و کارآمد برای استخراج فاز جامد مغناطیسی یون کادمیوم	حسین عبدالمحمدزاده، زهرا ایازی، مهسا ولادی	۱۲۰۶
۱۷۷	۱۲۰۴	مطالعه نظری خواص ساختاری و برهم کنش های پیوند هیدروژنی در مخلوط های اتکتیک بر پایه منتول و اسید میریستیک	سمانه بارانی پور، جابر جهانبین سرد رودی، علیرضا راستکار ابراهیم زاده	۱۲۱۲
۱۷۸	۱۲۰۵	خواص دینامیکی حلال های اوتکتیک عمیق بر پایه اسید دکانوئیک و کولین کلراید: شبیه سازی دینامیک مولکولی	سمانه بارانی پور، جابر جهانبین سرد رودی، علیرضا راستکار ابراهیم زاده	۱۲۱۸
۱۷۹	۱۲۰۶	استفاده از فرآیند پلاسما در حضور کاتالیست $N\text{-}TiO_2$ برای تصفیه پساب شهرک صنعتی اشتهارد	محسن شیدائی، پریسا محرمخانی	۱۲۲۳

مقاله ۱۰۰۵

بررسی کارایی غشاهای نانوفیلتراسیونی اصلاح شده با شیمی دی آزونیوم در فیلتراسیون پساب جلبکی

فریبا اولاد، سیروس زین الدینی، علی اکبر زینتی زاده، علی اشرف درخشان

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده: *پدیده ی شکوفایی جلبک یکی از چالش های عمده ی فرایندهای مرسوم تصفیه ی آب آشامیدنی می باشد به این دلیل که باعث تخلیه ی مقادیر زیادی آلوده کننده های داخل سلولی و ترکیبات بودار در منابع آب می شود . فرایند های غشایی یکی از تکنولوژی های امیدوارکننده برای تصفیه آب های غنی از جلبک به دلیل حذف کامل سلول های جلبکی در نظرگرفته می شوند. با این حال کاربرد این فرایندها با گرفتگی غشا محدود می شود. در این کار غشاهای ضدگرفتگی عملکرد بالا نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون با استفاده از گرافت مبتنی بر دی آزونیوم ساخته و برای درمان پساب جلبکی واقعی استفاده شدند. غشاهای اصلاح شده در تمام مدت فیلتراسیون حذف کامل کدورت و رنگ جلبکی را نشان دادند همچنین غشاهای اصلاح شده ی کوپلینگ و رادیکالی به ترتیب قادر به حذف COD بالای ۹۰٪ و ۸۸٪ بودند در حالیکه راندمان حذف غشای بدون اصلاح ۲۴ ٪ مشاهده شد. شایان به ذکر است که رفتار نسبتا یکنواخت در شار تراوش یافته غشاهای اصلاح شده در طول فیلتراسیون درازمدت پساب جلبکی نشان دهنده ی خصوصیت ضدگرفتگی منحصر به فرد این غشاها می باشد.*

واژه های کلیدی: *غشای پلی اتر سولفون، نانوفیلتراسیون، نمک های دی آزونیوم، تصفیه آب و پساب*

مقدمه

آب یکی از اساسی ترین نیازهای زندگی بشر است اما به دلیل رشد سریع جمعیت، توسعه فعالیت های صنعتی و کشاورزی، سوء استفاده از منابع آب و آلوده کردن آن، مشکل کمبود آب روز به روز جدی و جدی تر می شود. از طرف دیگر افزایش فعالیت های صنعتی منجر به تولید حجم بسیارزیادی از پساب های سمی و آلوده می شود که تخلیه ی این پساب ها به محیط زیست بدون در نظر گرفتن استانداردهای زیست محیطی و اعمال تصفیه مناسب باعث صدمات جبران ناپذیری به اکوسیستم و منابع آب موجود می شود [۱] . ازاین رو تکنولوژی های مقرون به صرفه ای برای گسترش منابع آب و حل مشکلات آلودگی آب باید گسترش یابند. نانوفیلتراسیون های غشایی در ۴ دهه ی گذشته به عنوان یکی از فرایندهای جداسازی کارآمد و موثر شناخته شده اند[۲]. غشاهای پلیمری یکی از پرکاربردترین غشاها برای تصفیه ی آب به دلیل مکانیسم تشکیل منافذ آسان، انعطاف پذیری بالا و هزینه های کمتر در مقایسه با غشاهای معدنی هستند. در میان رنج گسترده ای از غشاهای پلیمری، غشاهای پلی اترسولفون به دلیل پایداری مکانیکی،شیمیایی و حرارتی بالا از محبوبیت خاصی

*sirus.zeinaddini@gmail.com

برخوردار هستند با این حال ماهیت ذاتی آب گریز این پلیمر باعث به وجود آمدن پدیده ی گرفتگی می شود که با پیشرفت این پدیده شار عبوری از غشا کاهش می یابد که باعث مصرف انرژی بیشتر (فشار عملیاتی بالاتر) برای رسیدن به توان عملیاتی مطلوب می شود[۳]. بنابراین مهم ترین استراتژی جهت کاهش گرفتگی، پیشگیری از فعل و انفعالات چسپنده ناخاسته بین فولانت و غشا برای مهار یا به حداقل رساندن روند گرفتگی می باشد. از آنجایی که ارتباط تنگاتنگی بین خصوصیات سطح غشا (آب دوستی، بار الکتریکی، زبری) و روند گرفتگی وجود دارد، دستیابی به غشایی با خاصیت ضدگرفتگی و فلاکس بالا از طریق اصلاح سطح غشا محقق می شود، چون لایه فعال غشا(لایه بالایی) نقش حیاتی در فعل و انفعالات گرفتگی و جداسازی را ایفا می کند [۴]. در این کار تحقیقاتی تاثیر اصلاح سطح رادیکالی و اصلاح سطح کوپلینگی بر روی عملکرد و ساختار غشای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون با استفاده از ۴،۴، دای آمینو دای فنیل سولفون به عنوان پیش ماده ی آغازی برای گرافت مبتنی بر دی آزونیوم مورد مطالعه قرار گرفت. گرافت مبتنی بر دی آزونیوم دارای مزایای متعددی هم چون سهل الوصول بودن و سریع بودن روش اجرا، مقرون به صرفه بودن، عدم احتیاج به وسایل و تجهیزات پیشرفته، پایداری اتصالات کوولانسی، قابلیت انعطاف پذیری و عامل دار کردن رنج گسترده ای از مواد و سطوح می باشد[۵]. گرافت کوولانسی گروه های آب دوست روی سطح غشا به وسیله ی شیمی دی آزونیوم برای رنج گسترده ای از گرو ه های عاملی به راحتی قابل انجام است. برس های پلیمری ایجاد شده بر روی سطح غشا از طریق گرافت کوولانسی خودبه خودی نمک های آریل دی آزونیوم می توانند به عنوان ابزاری قدرتمند برای اصلاح سطح انواع غشاها و با اهداف گوناگونی نظیر، ظهور خصوصیاتی همچون ابر آب دوستی، ابر آب گریزی، کاتالیستی، قابلیت ضد گرفتگی و ضد میکروبی و ... به کار گرفته شوند. هدف از این کار تحقیقاتی ایجاد غشاهایی با خاصیت خودتمیزشوندگی با عبوردهی و پس زنی بالا برای استفاده بدون محدودیت در تصفیه آب و پساب می باشد.

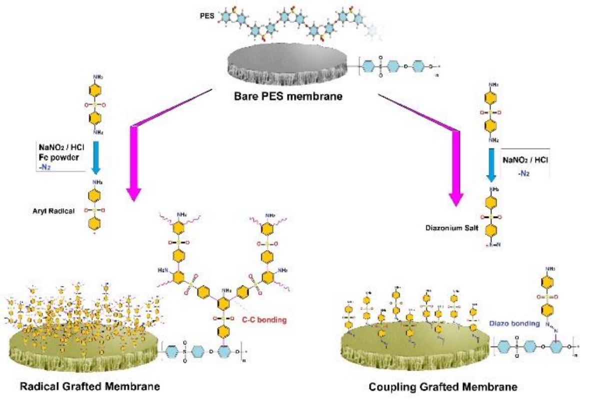
بخش تجربی

پلیمر پلی اتر سولفون و حلال دی متیل استامید از شرکت BASF آلمان تهیه شدند. عامل حفره ساز پلی وینیل پیرولیدون از شرکت Mowiol خریداری شد. ۴،۴، دای آمینو دای فنیل سولفون، اسید هیدروکلریک، سدیم نیترات و پودر آهن از شرکت مرک خریداری شدند. پساب جلبکی مورد استفاده نیز از برکه های تثبیت تصفیه فاضلاب اسلام آباد غرب استان کرمانشاه تهیه شد.

جدایی فاز سهل الوصول ایجاد شده به وسیله ی روش رسوب گیری در اثر غوطه وری برای تهیه ی غشاهای پلی اتر سولفون مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تهیه ی محلول قالبی، ۲۰ درصدوزنی پلیمر پلی اتر سولفون و ۱ درصد وزنی عامل حفره ساز پلی وینیل پیرولیدن به حلال دی متیل استامید اضافه گردید. محلول قالبی حاصل به مدت ۲۴ ساعت به منظور به دست آمدن محلولی همگن ویکنواخت روی استیرر قرار گرفت، سپس به مدت یک شبانه روز دیگر، برای حذف حباب های هوای به دام افتاده در محلول ، ساکن نگه داشته شد. در مرحله ی بعد محلول شفاف حاصل به وسیله ی یک فیلم کش با ضخامت ۱۵۰ میکرون روی یک شیشه ی صاف و تمیز قالب گیری شد. نهایتا محلول قالب گیری شده در یک حمام انعقاد حاوی آب مقطر قرار گرفت. بلافاصله غشای تشکیل شده از حمام انعقاد بیرون آورده شد و به مدت یک شبانه روز دیگر در آب مقطر تازه به منظور اطمینان از تعویض کامل حلال وضدحلال نگه داری شد. در آخر به منظور خشک شدن، غشاها به مدت ۲۴ ساعت بین دو کاغذ صافی قرار گرفته شدند.

نمایی از اصلاح سطح غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون از طریق دو روش متفاوت گرافت مبتنی بر دی آزونیوم (رادیکالی و کوپلینگی) در شکل-۱ نشان داده شده است. روش آزمایشگاهی زیر برای اصلاح کوپلینگ غشای پلی اتر سولفون استفاده شد، ابتدا ۱۰ میلی مول ۴،۴، دای آمینو دای فنیل سولفون در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر با استفاده از افزایش ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید نیم مولار حل می شود. سپس ۱۰ میلی مول سدیم نیتریت در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شده و محلول های

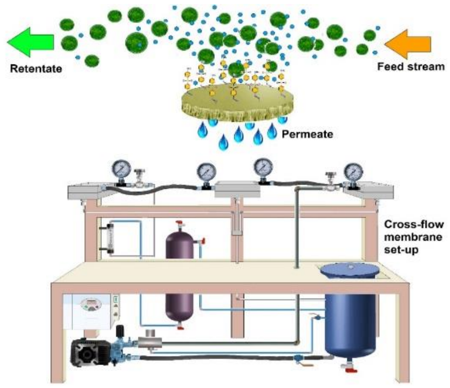
فوق در حمام آب و یخ تا رسیدن به دمای ۵ درجه ی سانتیگراد قرار داده می شوند. به محض رسیدن به دمای ۵ درجه ی سانتیگراد محلول سدیم نیترات قطره قطره به محلول دای آمینو دای فنیل سولفون اضافه می گردد و غشای پلی اتر سولفون آماده شده در محلول فوق غوطه ور شده و به مدت ۲۴۰ دقیقه بر روی استیرر در دمای ۵ درجه ی سانتیگراد قرار داده می شود. روش فوق الذکر با ۱۶/۶ میلی مول سدیم نیتریت برای درمان رادیکالی غشاهای پلی اتر سولفون استفاده می شود. پس از افزایش محلول ها به هم در دمای ۵ درجه ی سانتیگراد، ۷۰۰ میلی گرم پودر آهن به عنوان کاتالیزور برای تولید رادیکال های آریل مربوطه اضافه گشته سپس محلول آماده شده از حمام آب و یخ خارج شده و غشا به مدت ۲۴۰ دقیقه در آن غوطه ور شده و در حمام التراسونیک قرار داده می شود. در اخر غشاهای اصلاح شده با آب مقطر و اتانول تا رسیدن به محلول شست و شوی بی رنگ، شست و شو داده می شوند و در دمای ۷۰ درجه ی سانتیگراد به منظور حذف حلال های اضافی خشک می شوند.



شکل ۱-نمایی از اصلاح سطح انجام شده

پایداری عملکرد غشاهای اصلاح شده در در درمان پساب جلبکی از لحاظ شارتراوش یافته و میزان پس زنی در سیستم جریان عرضی در بازه ی زمانی ۴۰ ساعت مطالعه شد.نمایی از سیستم در شکل-۲ نمایش داده شده است. فرمول (۱) برای محاسبه شارتراوش یافته استفاده شد که در این فرمول M (Kg) وزن آب تراوش یافته، $A(m^2)$ مساحت غشا و Δt زمان می باشد.

فرمول (۲) برای محاسبه میزان پس زنی استفاده شد که در این فرمول C_p غلظت رنگ جلبکی در جریان تراوش یافته و C_f غلظت رنگ جلبکی در جریان خوراک می باشد. فرمول (۳) هم برای محاسبه ی نرخ کاهش فلاکس استفاده شد که $J_{Initial}$ شار آب تراوش یافته در ابتدای فیلتراسیون و J_{Final} شار آب تراوش یافته در انتهای فیلتراسیون می باشد. آزمایش عملکرد گرفتگی غشاها در ۳ دوره فیلتراسیون متوالی از پساب جلبکی (آب مقطر اولیه ۶۰ دقیقه- پساب ۱۲۰ دقیقه- آب مقطر ثانویه ۶۰ دقیقه) بررسی شد. میزان گرفتگی غشاها با درصد بازیابی شار (FRR) سنجیده می شود که در فرمول (۴) نشان داده شده است که در این فرمول $J_{w,1}$ شار آب مقطر اولیه و $J_{w,2}$ شار آب مقطر ثانویه می باشد.



شکل ۲-نمایی از سیستم جریان عرضی

$$j_{w,1} = \frac{M}{A \cdot \Delta t} \quad (۱)$$

$$R(\%) = \left(1 - {C_p}/{C_f}\right) \times 100 \quad (۲)$$

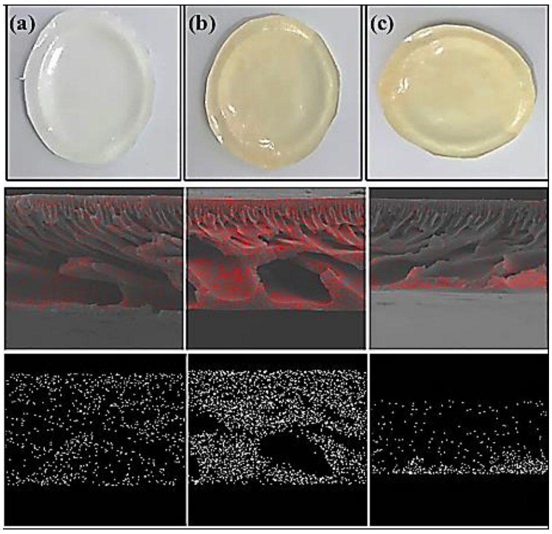
$$RFR\ (\%) = \left(\frac{J_{Initial} - J_{Final}}{J_{Initial}}\right) \times 100 \quad (۳)$$

$$FRR\ (\%) = \left(\frac{J_{W,1}}{J_{W,2}}\right) \times 100 \quad (۴)$$

نتایج و بحث

حضور اصلاح کننده های استفاده شده در سطح غشا به وسیله ی آنالیز EDX تایید شد. EDX به منظور ارزیابی نمایه توزیع عنصر نیتروژن روی سطح غشا استفاده شد. شکل-۳ تفاوت توزیع

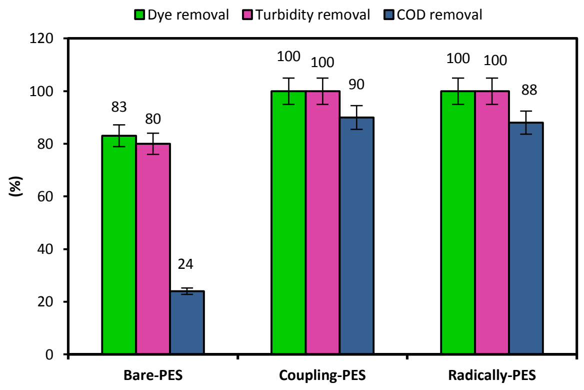
عنصر نیتروژن در غشاهای سنتز شده را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود غشای کوپلینگی پوشش مشخص و یکنواختی از مولکول های نیتروژن را به دلیل وجود ۳ اتم نیتروژن در هر مولکول کوپل شده به نمایش می گذارد. پوشش نیتروژنی غیریکنواختی در سطح زیرین غشای رادیکالی به دلیل شرایط واکنش رادیکالی مشاهده شد. پودر آهن که به عنوان کاتالیست برای تولید رادیکال های آریل استفاده شده در سطح زیرین غشای پلی اترسولفون پاشیده شده است به همین دلیل مقادیر عمده رادیکال در همان سمت غشا تشکیل شده و منجر به پوشش غیریکنواختی از نیتروژن شده است. مقداری نیتروژن به صورت پراکنده در غشای پلی اترسولفون پایه نیز مشاهده شده که به دلیل حضور پلی وینیل پیرولیدون و دی متیل استامید در محلول قالبی



می باشد.

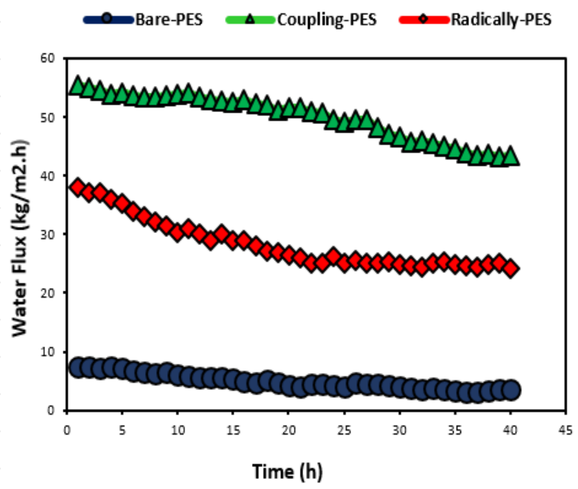
شکل ۳-تصاویر آنالیز EDX (a- غشای پایه)، (b- غشای کوپلینگ) ، (c- غشای رادیکالی)

شکل-۴ راندمان حذف رنگ، کدورت و COD غشاهای سنتز شده در طول ۴۰ ساعت فیلتراسیون پساب جلبکی در سیستم جریان عرضی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود غشاهای کوپلینگ و رادیکالی قادر به حذف کامل رنگ و کدورت در تمام مدت زمان فیلتراسیون بودند در صورتی که غشای پایه دارای ۸۳٪ حذف رنگ و ۸۰٪ حذف کدورت بود. همچنین مقایسه راندمان حذفCOD غشاهای اصلاح شده در مقایسه با غشای پایه بهبود قابل توجهی را نشان می دهد. عملکرد بالای غشاهای اصلاح شده در طول فیلتراسیون مربوط به لایه های آب دوست گرافت شده روی سطح این غشاها بود که باعث تشکیل لایه ای از مولکول های آب روی سطح شده و نفوذ مولکول های آلوده کننده به منافذ داخلی غشا را با محدودیت روبرو می کند.



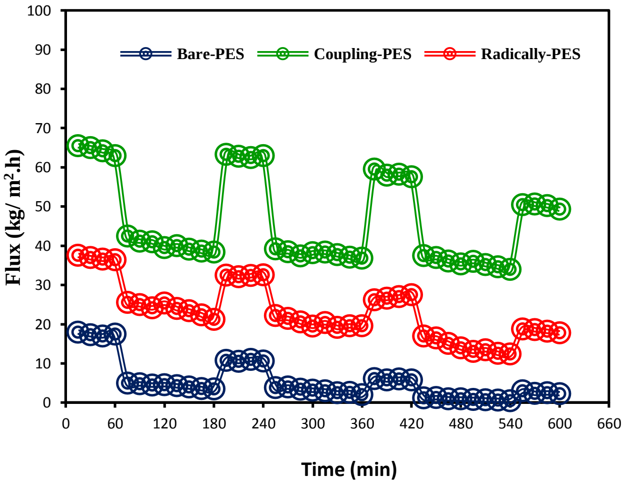
شکل ٤-نمودار مقایسه عملکرد غشاهای اصلاح شده ونشده در طول فیلتراسیون رنگ جلبکی

شکل-۵ پایداری عملکرد غشا از لحاظ شار آب تراوش یافته در طول فیلتراسیون پساب جلبکی را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود شار آب تراوش یافته از غشاها با گذشت زمان به دلیل تجمع مولکول های آلوده کننده در نزدیکی سطح غشا کاهش می یابد. بالاترین نرخ کاهش شار (۵۳٪) برای غشای پایه مشاهده شد که این روند بالای گرفتگی در ارتباط با ماهیت آب گریز غشای پلی اتر سولفون پایه می باشد. غشای رادیکالی روند گرفتگی کندتر و ملایم تری در مقایسه با غشای پایه داشته و در انتهای فیلتراسیون ۳۶/۳۱٪ کاهش شار را به نمایش گذاشته است. یک روند یکنواخت تر و پایدارتری در شار با کاهش فقط ۲۱/۶۲٪ فلاکس برای غشای کوپلینگ مشاهده شد که این خاصیت ضدگرفتگی غشای کوپلینگ در ارتباط با گرافت زنجیره های آب دوست روی سطح غشا می باشد که منجر به پس زنی مولکول های آلوده کننده روی سطح شده و روند گرفتگی را کاهش می دهد.



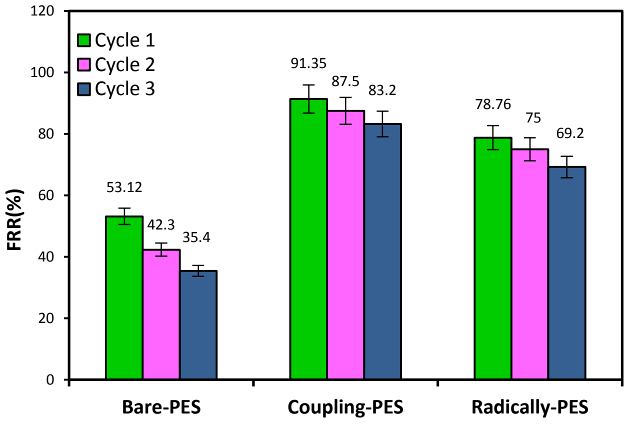
شکل ۵-نمودار شار آب تراوش یافته از غشاها در طول فیلتراسیون پساب جلبکی در سیستم جریان عرضی

شکل-۶ پروفایل فلاکس تراوش یافته در برابر زمان را برای غشاهای سنتز شده در ۳ دوره متواالی فیلتراسیون پساب جلبکی در سیستم انتها بسته نشان می دهد. همانطور که به وضوح مشاهده می شود قابلیت تراوایی برای تمامی غشاهای سنتز شده به محض تعویض آب مقطر با پساب جلبکی کاهش می یابد که دلیل آن پلاریزاسیون غلظتی در نزدیکی سطح غشا می باشد. پس از شست و شوی غشاهای آلوده با آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه، قابلیت تراوایی غشاهای سنتز شده بسته به مشخصات ذاتی آنها تا حدی بازیابی می شود.



شکل ٦- پروفایل شار آب تراوش یافته از غشاها در برابر زمان در طول سه دوره فیلتراسیون پساب جلبکی در سیستم انتها بسته

به منظور ارزیابی قابلیت خودتمیزشوندگی غشاها، درصد بازیابی شار (FRR) محاسبه شد و نتایج آن در شکل-۷ نشان داده شده است. بازیابی شار غشاهای اصلاح شده ی کوپلینگ و رادیکالی در هر سه دوره فیلتراسیون بیشتر از غشای خالص است که اثباتی بر بهبود خاصیت ضدگرفتگی و قابلیت خودتمیزشوندگی غشاهای اصلاح شده می باشد.



شکل ۷-نمودار مقایسه بازیابی شار غشاهای آماده شده در سه دوره متوالی فیلتراسیون پساب جلبکی

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده ی کوپلینگ و رادیکالی با استفاده از روش جدایش فازی و گرافت مبتنی بر کاهش شیمیایی نمک های آریل دی آزونیوم برای تصفیه کارامد پساب جلبکی ساخته شدند. حضور عوامل اصلاح کننده در سطح با آنالیز EDX تایید شد. نتایج نشان می دهد که گرافت گروه های آب دوست کوپلینگ و رادیکالی روی سطح غشا در بهبود عملکرد غشا نقش به سزایی داشته به طوری که میزان تراوایی، میزان پس زنی و خاصیت ضدگرفتگی غشاهای فوق بیشتر از غشای پلی اتر سولفون خالص بوده ضمن اینکه این بهبود کارایی در راهبری های دراز مدت نیز همچنان حفظ می شود..

تقدیر و تشکر

از دانشگاه رازی بابت حمایت مالی از این پروژه قدردانی می گردد.

منابع

[1] Oulad F., Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Derakhshan A.A. Fabrication and characterization of a novel Tannic acid coated boehmite/PES high performance antifouling NF membrane and application for licorice dye removal, *Chem. Eng. J., 397:* 125105 (2020).

[2] Oulad F., Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Derakhshan A.A. Novel (4,4-diaminodiphenyl sulfone coupling modified PES/PES) mixed matrix nanofiltration membranes with high permeability and anti-fouling property, *Sep. Purif. Technol. 236:* 116292 (2020).

[3] Oulad F., Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Derakhshan A.A. Preparation and characterization of loose antifouling nanofiltration membrane using branched aniline oligomers grafted onto polyether sulfone and application for real algal dye removal, *Chem. Eng. J., 401:* 125861 (2020).

[4] Oulad F., Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Derakhshan A.A. Influence of process and operating variables on the performance and fouling behavior of modified nanofiltration membranes treating licorice aqueous solution, *Journal of Applied Research in Water and Wastewater, 11: 131*-137 (2019).

[5] Picot M., Rodulfo R., Nicolas I., Szymczyk A., Barriere F., Rabiller-Baudry, M. A versatile route to modify polyethersulfone membranes by chemical reduction of aryldiazonium salts, *J. Membr. Sci., 417–418:* 131–136 (2012).

Performance Evaluation of Modified Nanofiltration Membranes by Diazonium Chemistry in Algal Effluent Filtration

Fariba oulad, Sirus Zinadini, Ali Akbar Zinatizadeh, Ali Ashraf Derakhshan

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

Abstract*:*

The algae bloom phenomenon is one of the major challenge to conventional drinking water treatment processes due to the discharges of a large amount of intracellular pollutants and odor compounds in the water sources. Membrane processes have been considered as promising technologies to the treatment of algal-rich water due to complete algal cell rejection however, its application has been limited by membrane fouling. In this work, the high-performance antifouling PES NF membranes were fabricated using diazonium-induced grafting and applied to treating real algal effluent. The modified membranes exhibited complete algal dye removal and turbidity removal throughout the long-term filtration. Also, the coupling and radically modified membranes can be able to removed COD by up to 90 % and 88 %, respectively while a removal efficiency of 24 % was observed for bare membrane. It is worth noting that, a relative smooth behavior in permeate flux by modified membranes during prolonged algal dye filtration, demonstrating exceptional anti-fouling property of membranes.

Keywords: PES membrane; Nanofiltration; Diazonium salts; Water and wastewater treatment.

*Corresponding author: sirus.zeinaddini@gmail.com

مقاله ۱۰۰۶

تاثیر نانوکامپوزیت سریم اکسید/گرافن اکسید (CeO_2/GO) در بهبود عملکرد غشاهای پلی‌اترسولفون

سعید نجاری زاد پیوستی[۱]، مهدیه صفرپور[*۱]، علیرضا ختائی[۲]

۱- دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی
۲- دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، آزمایشگاه فرآیندهای پیشرفته تصفیه آب و پساب

چکیده: *در این پژوهش، تلاش شده تا با اصلاح ساختار غشاهای پلی‌اترسولفون با افزودن نانوکامپوزیت، خواص آن بهبود داده شود. نانوکامپوزیت سریم اکسید/گرافن اکسید (CeO_2/GO) توسط نانو صفحات GO و نمک $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ به روش هیدروترمال سنتز شد. غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌اترسولفون با غلظت‌های متنوعی از نانوکامپوزیت از صفر تا ۰/۵۰ درصد وزنی ساخته شد. غشاهای مذکور با ضخامت ۱۵۰μm فیلمکشی شده و به روش وارونگی فازی تهیه شدند. تست‌های فلاکس آب مقطر و محلول پروتئینی انجام گردید تا تاثیر حضور نانوکامپوزیت در تراوش‌پذیری و همچنین مقاومت در برابر گرفتگی غشاها بررسی شود. طبق نتایج بدست آمده، فلاکس آب مقطر و همچنین فلاکس محلول پروتئینی با افزودن نانوکامپوزیت، افزایش یافت. غشاهایی که نانوکامپوزیت بیشتری داشتند، بهتر توانستند در برابر گرفتگی مقاومت نشان دهند. و بعد از شستشو درصد بیشتری از فلاکس اولیه خود را بازیافتند.*

واژه های کلیدی: *غشا، فیلتراسیون غشایی، غشای زمینه مخلوط، گرافن اکسید، سریم اکسید*

مقدمه

روز به روز مساله کمبود آب جدی‌تر می‌شود و منابع آب‌های در دسترس نیز به دلیل فعالیت‌های صنعتی، آلوده می‌شوند و به همین دلیل آلودگی آب‌ها یک مشکل مهم در این سال‌ها محسوب می‌شود. به همین دلیل دغدغه‌ای که وجود دارد، فراهم کردن آب تمیز برای آیندگان است [۱]. بنابراین پساب‌های صنعتی نباید مستقیما وارد طبیعت شده و با ذخایر آب‌های طبیعی ترکیب شوند چونکه باعث آلودگی ذخایر آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و مشکلات زیست بومی را بوجود خواهند آورد. به عنوان مثال، صنایع نساجی یکی از این صنایع می‌باشد که پساب خروجی از این کارخانه‌ها دارای مقادیر زیادی از انواع رنگ‌ها و سایر مواد شیمیایی می‌باشد. به همین دلیل قبل از ورود پساب کارخانه‌ها به طبیعت، باید اقدام به حذف این آلودگی‌ها نمود زیرا هزینه لازم برای تصفیه آب‌های آلوده برای استفاده انسان‌ها، خیلی بیشتر از هزینه لازم برای تصفیه پساب‌ها و جلوگیری از آلوده شدن ذخایر آب‌های طبیعی می‌باشد [۲].

مساله مهم دیگری که حذف آلایندگی‌ها را از آب‌ها

*ac.safarpour@azaruniv.ac.ir (safarpour_88@yahoo.com)

ضروری کرده است، سمی بودن این آلودگی‌ها می‌باشد که راه یافتن این مواد به منابع آب‌های طبیعی باعث ایجاد انواع بیماری و سرطان شده و سلامتی انسان‌ها و سایر موجودات زنده را به خطر می‌اندازد. از این رو مقررات بین المللی سختی شکل یافته و صنایع را مجبور به تصفیه پساب خروجی و حذف آلودگی‌های آن قبل از رها شدن در طبیعت کرده است [۳]. همچنین در آینده به دلیل کمبود آب، صنایع مجبور به تصفیه آب خروجی و استفاده مجدد از آن در چرخه تولید خود خواهند بود [۴].

روش‌های متنوعی برای تصفیه آب وجود دارد که می‌توان به روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، جذب توسط جاذب‌ها، انعقاد و لخته‌سازی، ازوناسیون، الکتروشیمیایی، مبادله یون و فیلتراسیون اشاره کرد [۱, ۴]. از میان این روش‌ها، روش تصفیه بر اساس فیلتراسیون غشایی اهمیت زیادی پیدا کرده است [۴]. از میان انواع مختلف روش‌های غشایی، روش‌هایی که بر اساس نیروی محرکه فشار کار می‌کنند به دلیل بازدهی بالا، صرفه‌جویی در انرژی و سهولت در کارکرد، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵]. تکنولوژی غشایی علاوه بر تصفیه آب، در صنایع داروسازی، صنایع ساخت باتری و بسیاری از صنایع دیگر نیز کاربرد دارد [۶].

غشاها در طول عملکرد، آب را از خود عبور می‌دهند و مانع از عبور آلاینده می‌شوند که با گذشت زمان و پیشروی فیلتراسیون، غلظت آلاینده در پشت غشا بیشتر شده و گرادیان غلظتی ایجاد می‌شود و افزایش غلظت آلاینده تا جایی پیشروی می‌کند که یک لایه فشرده از آلاینده در سطح غشا تشکیل می‌شود که به آن لایه کیک مانند گفته می‌شود. این اتفاق باعث می‌شود که حفرات غشا گرفته شوند و این لایه کیک مانند، مثل یک سد از عبور آب ممانعت می‌کند و راندمان جداسازی کاهش یافته و فلاکس عبوری نیز کاهش می‌یابد. پس باید شرایطی را مهیا کرد که از تجمع ذرات آلاینده در سطح غشا و به تبع آن تشکیل لایه کیک آلاینده جلوگیری کرد و همچنین در صورت تشکیل کیک آلاینده و گرفتگی غشا، بتوان به راحتی با شستشوی ساده، درصد بالایی از گرفتگی‌ها را زدود و استفاده مجدد از غشا را ممکن ساخته و تعویض غشاها را به تاخیر انداخت. دلیل اصلی ایجاد لایه کیک آلاینده در سطح غشا، ماهیت آبگریز بودن آلاینده و سطح غشاها می‌باشد که اگر بتوان با افزودن مواد آبدوست به ساختار غشاها، غشاها را آبدوست کرد، از تجمع آلاینده‌ها ممانعت می‌شود و تشکیل کیک آلاینده به تاخیر می‌افتد. همچنین آبدوست شدن غشا باعث افزایش فلاکس آب نیز می‌شود. افزایش آبدوستی غشاها باعث می‌شود که شستشوی غشاها به سادگی انجام شود و درصد بیشتری از فلاکس از دست رفته احیا شود [۷].

بخش تجربی

مواد مصرفی: اکسید گرافن (GO) از انستیتو تحقیقاتی نانومواد آمریکا، دی متیل استامید (DMAc)، آمونیاک و $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ از شرکت Merk آلمان، پلی‌اترسولفون (PES) از شرکت BASF آلمان، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) با میانگین جرم مولکولی ۳۰000g/mol از شرکت رهاورد تامین ایران، پودر آب پنیر از شرکت Optimum Nutrition ایرلند تهیه شدند.

سنتز نانو کامپوزیت CeO_2/GO: ۱۰۰mg از GO در آب مقطر پخش شده و به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا لایه‌های آن‌ها از هم جدا شوند. سپس $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ به میزان ۰/۴۵۲g به محلول قبلی افزوده شد. محلول روی همزن قرار داده شده و در حین همزدن، pH محلول با افزودن آمونیاک به ۱۰ رسانده شد. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. محلول به درون اتوکلاو منتقل شده و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰°C قرار گرفت تا نانوکامپوزیت CeO_2/GO به روش هیدروترمال سنتز شود. بعد از سپری شدن زمان مورد نظر و رسیدن دمای اتوکلاو به دمای محیط، محلول چندین بار سانتریفیوژ شده و با آب مقطر شسته شد سپس در دمای محیط خشک گردید [۸].

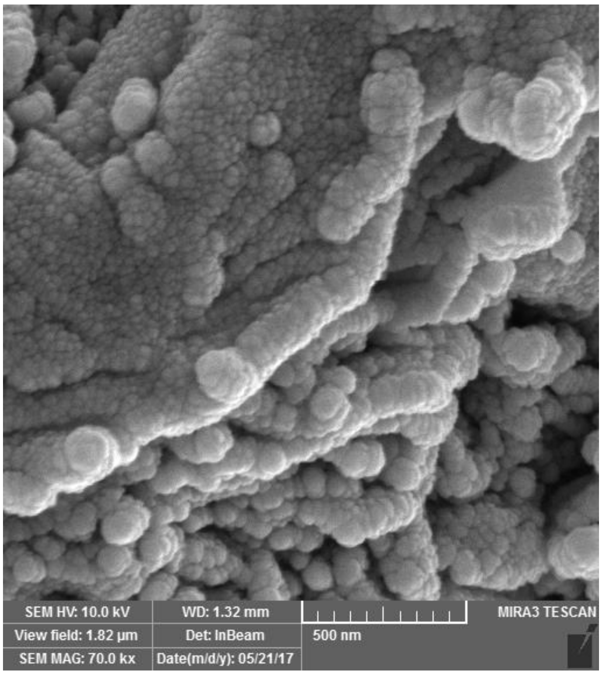
ساخت غشا: محلول‌های ۱۸٪ از PES و ۱٪ از PVP به همراه درصدهای مختلفی از نانوکامپوزیت CeO_2/GO و CeO_2 تهیه شد. غشاها به روش جدایش فازی ساخته شدند. به این صورت که محلول پلیمری با ضخامت ۱۵۰µm بر روی شیشه فیلمکشی شده و سپس در حمام آب که نقش ضدحلال را دارد، قرار داده شد.

تست عملکرد: تست عملکرد غشا در چند مرحله و برای بررسی‌های مختلف انجام گرفت. برای تست غشاها از سیستم انتها بسته استفاده شد و فشار عملیاتی، توسط پمپ هوا اعمال شد. فشار عملیاتی در تمام مراحل ۳ bar بود بجز ۲۰ دقیقه ابتدایی تست که با هدف فشرده سازی ساختار غشا و رسیدن به یک ثبات نسبی، در فشار ۴ bar انجام گرفت. در مرحله اول، میزان فلاکس خروجی آب مقطر برای غشاها به مدت ۹۰ دقیقه بررسی و اندازه‌گیری شد. سپس محلول ۵۰۰ ppm پروتئین ساخته شده و یک ساعت جداسازی با محلول پروتئین انجام گرفت و فلاکس آب خروجی اندازه گرفته شد. سپس غشاها به منظور شستشو به مدت ۲۰ دقیقه در آب مقطر قرار گرفتند و دوباره تست آب مقطر انجام شد. فلاکس خروجی از غشاها اندازه‌گیری شده و با فلاکس آب مقطر اولیه و همچنین فلاکس پروتئین مقایسه شد تا توانایی غشا در بازیابی فلاکس اولیه بدست آید.

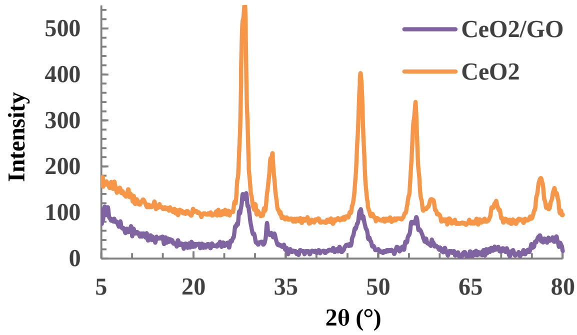
آبدوستی سطح غشاها با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب بررسی شد. تثبیت نانوذرات CeO_2 بر روی صفحات GO با آنالیزهای XRD و SEM مورد تایید قرار گرفت.

نتایج و بحث

نانوکامپوزیت سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی SEM تصویربرداری شد و نتایج در شکل ۱ آورده شده است. طبق این تصویر مشخص می‌شود که نانوذرات به خوبی بر روی صفحات GO تثبیت شده اند. همچنین از روی الگوهای XRD که در شکل ۲ آورده شده است نیز می‌توان به حضور نانوذرات CeO_2 در کامپوزیت سنتز شده پی برد.

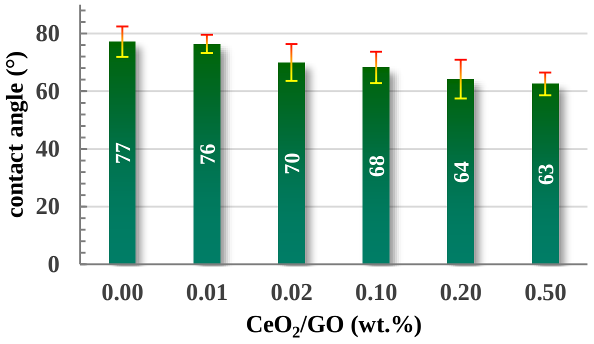


شکل ۱- تصویر SEM از CeO_2/GO.



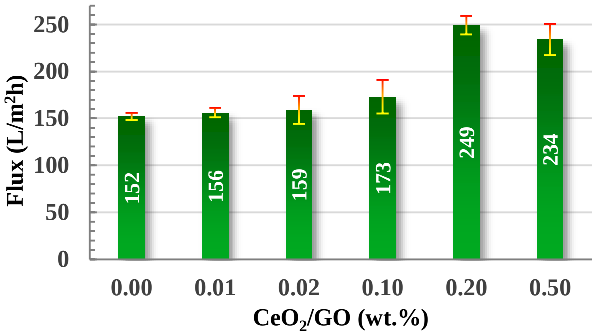
شکل ۲- الگوی XRD برای CeO_2 و CeO_2/GO.

برای بررسی تاثیر نانوکامپوزیت بر میزان آبدوستی سطح غشاها، زاویه تماس قطره آب با سطح غشا اندازه‌گیری شد که نتایج آن در نمودار شکل ۳ آورده شده است. حضور نانوکامپوزیت باعث کاهش زاویه سطح تماس از °۷۳/۲۳ به °۵۸/۶۲ به ترتیب برای غشایی که فاقد نانو کامپوزیت و غشایی که ۰/۵۰٪ نانوکامپوزیت داشت شده است. طبق نتایج بدست آمده، افزودن نانوکامپوزیت به دلیل حضور نانومواد آبدوست حاوی گروه‌های عاملی آبدوست باعث افزایش میزان آبدوستی سطح غشاها می‌شود.

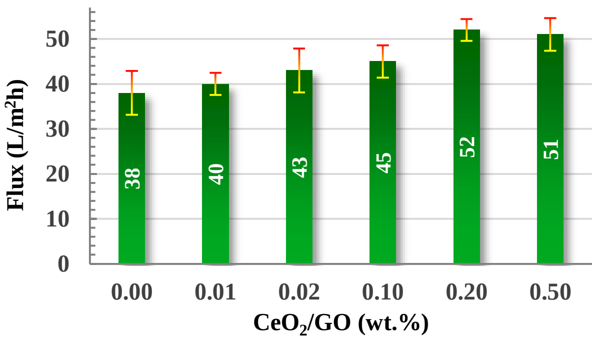


شکل ۳- زاویه سطح تماس غشاهای ساخته شده.

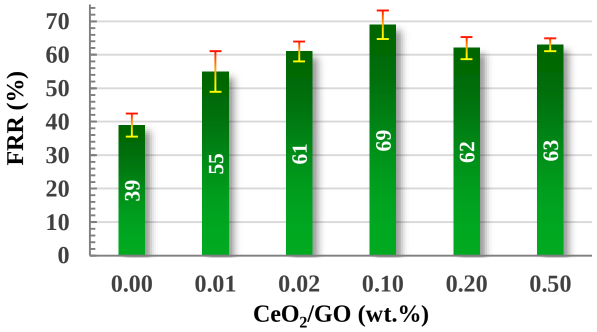
نتایج فلاکس آب مقطر غشاهای ساخته شده در نمودار شکل ۴ آورده شده است. طبق نتایج بدست آمده، با افزایش میزان نانو کامپوزیت تا ٪۰/۲۰ وزنی، فلاکس آب مقطر افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش آبدوستی غشا باشد. دلیل کاهش فلاکس در درصدهای بالاتر از نانوکامپوزیت را می‌توان به گرفتگی حفرات غشا توسط نانوکامپوزیت نسبت داد. فلاکس مربوط به جداسازی محلول آب پنیر در نمودار شکل ۵ آورده شده است و مشخص است که حضور نانوکامپوزیت در غشاها باعث افزایش فلاکس گردیده که دلیل این مسئله را می‌توان اینگونه بیان کرد که چون پروتئین ماهیت آبگریز دارد و افزودن نانوکاپوزیت باعث افزایش آبدوستی سطح غشا شده است و درنتیجه دفع پروتئین آبگریز از سطح آبدوست غشا باعث کاهش گرفتگی غشا و به تاخیر افتادن تشکیل لایه کیک آلاینده و افزایش فلاکس گردیده است میزان بازیابی فلاکس بعد از شستشو (FRR) محاسبه شده و در نمودار شکل ۶ آورده شده است. افزایش میزان نانوکامپوزیت باعث افزایش FRR می‌شود ولی این روند افزایشی تا ٪۰/۱۰ وزنی از نانوکامپوزیت می‌باشد و بعد از آن شروع به کاهش می‌کند. دلیل افزایش FRR را می‌توان به خاطر افزایش آبدوستی سطح غشا دانست که باعث می‌شود کیک آلاینده که ماهیت آبگریز دارد، به راحتی از سطح آبدوست غشا جدا شود و غشا بتواند فلاکس اولیه خود را بازیابد.



شکل ٤- نمودار فلاکس آب مقطر برای غشاهای حاوی درصدهای مختلف از نانوکامپوزیت CeO_2/GO.



شکل ٥- نمودار فلاکس محلول آب پنیر باغلظت ۵۰۰ppm برای غشاهای حاوی درصدهای مختلفی از نانوکامپوزیت CeO_2/GO.



شکل ٦- نمودار بازیابی فلاکس بعد از شستشو برای غشاهای حاوی درصدهای مختلف از نانوکامپوزیت CeO_2/GO.

بنابراین، درصد وزنی بهینه نانوکامپوزیت برای فلاکس و FRR به ترتیب ٪۰/۲۰ و ٪۰/۱۰ می‌باشد.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از این پژوهش، استفاده از نانوکامپوزیت CeO_2/GO در غشاهای پلی‌اترسولفون به دلیل

اضافه شدن گروه‌های آبدوست به غشا، باعث افزایش آبدوستی سطح غشا می‌شود که می‌تواند موجب افزایش فلاکس آب و کاهش گرفتگی غشاهای حاصل گردد. FRR در غشای حاوی ۰/۱۰٪ از نانوکامپوزیت نسبت به غشای فاقد نانوکامپوزیت، به میزان ۳۰٪ افزایش داشته است و از ۳۹٪ به ۶۹٪ درصد رسیده است.

منابع

[1] Schwarze M., Seo D., Bibouche B., Schomäcker R., Comparison of positively charged polymer species and cationic surfactants for methyl orange removal via polyelectrolyte and micellar enhanced ultrafiltration, *J. Water Process Eng. 36:* 101287 (2020).
[2] Majewska-Nowak K., The effect of a polyelectrolyte on the efficiency of dye-surfactant solution treatment by ultrafiltration, *Desalination, 221:* 395-404 (2008).
[3] Lam B., Déon S., Morin-Crini N., Crini G., Fievet P., Polymer-enhanced ultrafiltration for heavy metal removal: Influence of chitosan and carboxymethyl cellulose on filtration performances, *J. Clean. Product. 171:* 927-933 (2018).
[4] Fradj A.B., Boubakri A., Hafiane A., Hamouda S.B., Removal of azoic dyes from aqueous solutions by chitosan enhanced ultrafiltration, *Result. Chem. 2:* 100017 (2020).
[5] Cojocaru C., Clima L., Polymer assisted ultrafiltration of AO7 anionic dye from aqueous solutions: Experimental design, multivariate optimization, and molecular docking insights, *J. Membr. Sci. 604:* 118054 (2020).
[6] Mateur M.N., Gonzalez Ortiz D., Jellouli Ennigrou D., Horchani-Naifer K., Bechelany M., Miele P., Pochat-Bohatier C., Porous Gelatin Membranes Obtained from Pickering Emulsions Stabilized with h-BNNS: Application for Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration, *Membranes, 10:* 144 (2020).
[7] Alkhouzaam A., Qiblawey H., Novel polysulfone ultrafiltration membranes incorporating polydopamine functionalized graphene oxide with enhanced flux and fouling resistance, *J. Membr. Sci. 620:* 118900 (2020).
[8] Hassandoost R., Pouran S.R., Khataee A., Orooji Y., Joo S.W., Hierarchically structured ternary heterojunctions based on Ce3+/Ce4+ modified Fe3O4 nanoparticles anchored onto graphene oxide sheets as magnetic visible-light-active photocatalysts for decontamination of oxytetracycline, *J. Hazard. Mater. 376:* 200-211 (2019).

Effect of Cerium Oxide/Graphene Oxide (CeO_2/GO) Nanocomposite on the Performance Improvement of Polyethersulfone Membranes

Saeed Najjarizad-Peyvasti [a], Mahdie Safarpour [a]*, Alireza Khataee [b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this research, an attempt has been made to improve polyethersulfone membrane properties by modifying the structure of them by adding nanocomposites. Cerium oxide/graphene oxide (CeO_2/GO) nanocomposites were synthesized by GO nanosheets and Ce $(NO_3)_3.6H_2O$ salt by hydrothermal method. Polyethersulfone ultrafiltration membranes were fabricated with different concentrations of nanocomposites from zero to 0.50 wt.%. The mentioned membranes were cast with a thickness of 150 µm and prepared by the phase-separation method. Flux tests of distilled water and protein solution were performed to investigate the nanocomposites effect on the permeability and fouling resistance of the membranes. According to the results, the fluxes increased by the addition of nanocomposites. Membranes with higher nanocomposites showed better antifouling properties and recovered a higher percentage of their primary flux after washing.

Keywords: Membrane; Membrane filtration; Mixed matrix membrane; Graphen oxide; Cerium oxide.

*Corresponding author: ac.safarpour@azaruniv.ac.ir (safarpour_88@yahoo.com)

مقاله ۱۰۰۷

ارزیابی بازده و درصد محتویات روغن های تهیه شده از بذر و کنجاله سیاه دانه

محسن مقیسه[۱]، محمدرضا طاهری[۲*]، مژگان متاعی[۲]، مصطفی حمیدی[۱]، محمد صفری[۱]

۱- مرکز خدمات تخصصی گیاهان دارویی، جهاددانشگاهی استان گلستان، گرگان، ایران
۲- گروه شیمی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

چکیده: *به منظور تعیین بازده روغن بدست آمده از بذر و کنجاله سیاه دانه، بذر سیاه دانه از روستای قلی آباد واقع در استان گلستان جمع آوری شد. سپس، روغن گیری از بذر با روش پرس سرد و از کنجاله با روش حلالی و با استفاده از سوکسله ا انجام شد. میزان روغن بدست آمده از کنجاله تقریبا ۳۰ درصد بود. روغن بدست آمده از کنجاله میزان اسیدچرب اشباع و اولئیک اسید بالا یی در حد ۴۰ و ۳۰ درصد نشان داد. با این حال میزان اسیدچرب غیراشباع (لینولئیک اسید) در روغن حاصل از بذر مقدار بیشتری (در حد ۶۰ درصد) را دارا بود. بنابراین، روغن حاصل از کنجاله بدلیل حضور اسیدچرب های اشباع درصد جامد بسیار بالاتری را در دمای محیط نشان می دهد.*

واژه های کلیدی: *سیاه دانه، عصاره گیری، کنجاله، پرس سرد، NMR، سوکسله.*

مقدمه

گیاه سیاه دانه با نام علمی *Nigella sativa Linn.* یک گیاه دارویی سالیانه متعلق به خانواده Ranunculaceae است. این گیاه بومی اروپای جنوبی، جنوب غربی آسیا و آفریقای شمالی می باشد. سیاه دانه یا شونیز (در زبان فارسی) دارویی است که برای درمان آسم، سرفه، تب، فشار خون بالا، برونشیت، آنفلوانزا، التهاب و سردرد استفاده می شود. مطالعات مختلفی از لحاظ داروشناختی بر روی این گیاه و عصاره های آن صورت گرفته و خواص ضدالتهابی، ضدآسم، ضد سرطانی و ضد میکروبی تایید شده است. با این حال دانه های سیاه دانه در طب سنتی خواص دارویی بسیار گسترده برای سلامتی داشته و از آن بعنوان "داروی هر بیماری بجر مرگ" نامبرده می شود. مطالعات متعدد نیز خواص بیولوژیکی عصاره را ناشی شده از محتوای شیمیایی آن می دانند که تا حد زیادی تحت تاثیر منطقه و شرایط رشد این گیاه قرار می گیرد [۱].

از بین ترکیبات فعال سیاه دانه می توان به آلکانوئیدها، کوئینون ها، ترپینن، استرول ها و ساپونین ها اشاره نمود. این دانه ها همچنین ۲۴٫۹٪ کربوهیدرات، ۲۸٫۵ ٪ چربی و ۲۶٫۷ ٪ پروتئین را شامل می شود. میزان درصد فیبر نامحلول نیز ۸٫۴ ٪ می باشد. روغن دانه های این گیاه از اسید چرب های غیراشباع (مثل لینولئیک اسید و اولئیک اسید) غنی است. آنالیزهای متعددی از جهت تعیین کمی میزان ویتامین های موجود در چربی روغن سیاه دانه با استفاده از HPLC انجام شده و پایداری اکسیداسیون روغن نیز صورت پذیرفته است [۱و۲]. اغلب خواص منتسب به دانه ها یا عصاره آن ها به محتوای ترکیبات کینونی عصاره از قبیل تیموکینون مربوط است. تیموکینون بعنوان ترکیب اصلی اسانس سیاه دانه بشمار میرود، ترکیبی که خواص آنتی اکسیداسیون بسیار خوبی دارا می باشد [۲].

روغن سیاه دانه به طور مرسوم با استفاده از پرس مکانیکی یا استخراج حلالی (اغلب نرمال هگزان) دانه های پودر شده سیاه دانه بدست می آید. هدف اصلی این پژوهش بررسی میزان اسیدهای چرب اشباع شده و غیر اشباع (امگا ۳ و امگا ۶) در بذر

های سیاه دانه و کنجاله حاصل از دستگاه پرس سرد با استفاده از طیف نگاری NMR می باشد. بنابراین بدین طریق میزان اثربخشی روش و امکان استفاده صنعتی از تفاله های سیاه دانه بررسی می گردد.

بخش تجربی

مواد

بذر سیاه دانه از روستای قلی آباد از توابع بخش بهاران شهرستان گرگان تهیه شد. حلال هگزان به صورت آزمایشگاهی و با خلوص بالای ۹۵ درصد خریداری شد.

روش

به ترتیب از روش پرس سرد و سوکسله (حلال نرمال هگزان) به منظور عصاره گیری از بذر سیاه دانه و تفاله (کنجاله سیاه دانه) استفاده شد. به منظور عصاره گیری از بذر، نمونه بوجاری شده با دستگاه پرس سرد اضافه تا تحت فشار مکانیکی عصاره گیری انجام گردد. تفاله بدست آمده از دستگاه پرس سرد نیز با کمک آسیاب تیغه ای به طور کامل پودر شد. سپس مقدار ۵۰ گرم از مواد پودر شده به کارتوش مناسب منتقل و با استفاده از ۲۰۰ میلی لیتر نرمال هگزن استخراج انجام شد [۲].

روغن بدست آمده از هر دو نمونه از کاغذ صافی عبور داده شد و در دمای ۳ تا ۵ درجه سانتی گراد و به دور از نور خورشید نگه داری شد. میزان بازده مربوط به استخراج در جدول ۱ نشان داده شده است.

تعیین اسید چرب اشباع و غیر اشباع

به منظور تعیین میزان درصد روغن های اشباع و غیراشباع از پیک های محدوده ی ۰٫۸۳-۰٫۹۳ مربوط به گروه CH3– (مربوط به گروه آسیل لینولئیک، اولئیک و اسید چرب های اشباع)، ۰٫۹۳-۱٫۰۳ مربوط به گروه CH3– (مربوط به گروه آسیل لینولنیک)، ۱٫۹۴-۲٫۱۴ مربوط به گروه -CH2-CH=CH-، ۲٫۲۳-۲٫۳۶ مربوط به گروه -OCO-CH2و ۲٫۷۰-۲٫۸۴ مربوط به گروه =CH-CH2-CH= در طیف نگاری رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) استفاده شد [۳].

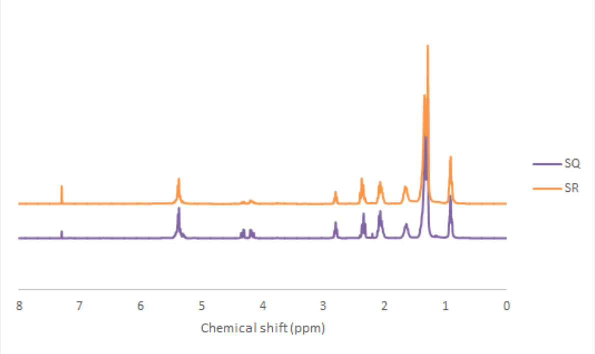
نتایج و بحث

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، کنجاله حاصل از دستگاه پرس سرد مقدار عصاره قابل توجهی (تقریبا ۳۰ درصد) را نشان می دهد. این در حالی است که بازده بدست آمده با مقدار نتیجه شده در نتیجه استفاده از روش مشابه برای عصاره گیری از بذر تفاوت جندانی را نشان نمی دهد.

جدول ۱ بررسی میزان بازده تهیه عصاره از نمونه بذر و کنجاله سیاه دانه

نمونه	میزان بازده عصاره بدست آمده با استفاده از روش پرس سرد (٪)	میزان بازده عصاره بدست آمده با استفاده از روش حلالی (٪)
نمونه بذری (SQ)	۳۰	۳۹٫۸
نمونه کنجاله (SR)	–	۲۷٫۸

نتایج کیفی و کمی مربوط به میزان درصد اسیدهای چرب اشباع و غیر اشباع با توجه به آنالیز ^{1}H-NMR در شکل ۱ ارائه و درجدول ۲ تعیین کمی شده است. همانطور که در جدول ۲ نیز نشان داده شده، روغن بذر میزان لینولئیک اسید (از دسته اسید چرب های غیر اشباع امگا ۶) بالاتری نسبت به روغن بدست آمده از کنجاله (۵۸ درصد) نشان می دهد. با این حال میزان درصد اسیدهای چرب اشباع و اولئیک اسید روغن حاصل از کنجاله مقدار بالاتری (به ترتیب، ۴۱ و ۳۰ درصد) نسبت به روغن حاصل از بذر نشان می دهد.



شکل ۱- طیف NMR نمونه روغن بدست آمده از بذر (SQ) و کنجاله سیاه دانه (SR).

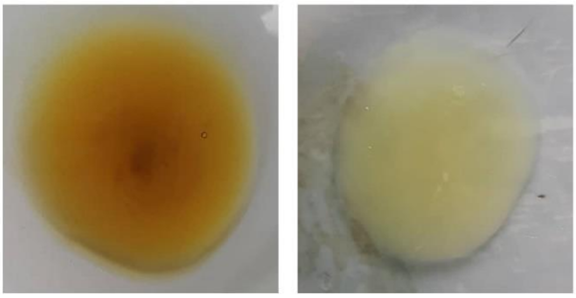
میزان لینولنیک اسید (از دسته اسیدچرب های غیر اشباع امگا ۳) در هر دو نمونه تهیه شده تقریبا مقدار یکسانی را نشان می دهند، با این حال مقدار گزارش شده در مورد روغن تهیه شده بوسیله کنجاله نسبتاً بیشتر است.

جدول ۲ بررسی میزان درصد اسید چرب در روغن استحصال شده

اسید چرب	روغن نمونه بذری (SQ)	روغن نمونه کنجاله (SR)
لینولنیک اسید	۱,۰۵	۱,۴۴
لینولئیک اسید	۵۸,۱۰	۲۸,۵۰
اولئیک اسید	۸,۹۰	۲۹,۳۶
مجموع اسید چرب اشباع	۳۱,۹۶	۴۰,۷۰

بنابراین می توان این طور برداشت نمود که استفاده از فشار مکانیکی در روش پرس سرد باعث استخراج درصد زیادی از اسید چرب های غیر اشباع امگا ۶ و۳ (از قبیل لینولئیک اسید و لینولنیک اسید) از بذر سیاه دانه می شود.

همانطورکه در شکل ۲ نیز نشان داده شده روغن حاصل از کنجاله سیاه دانه بدلیل وجود درصد بالای اسید چرب اشباع در دمای ۴ درجه سانتی گراد به صورت جامد نمایان است. این در حالی است که روغن حاصل از بذر بدلیل درصد بالای زنجیره های غیراشباع به صورت کاملا مایع دیده می شود.



شکل ۲- تصویر روغن تهیه شده از بذر (سمت چپ) و کنجاله (سمت راست).

نتیجه گیری

در این پژوهش میزان روغن مربوط به بذر و کنجاله سیاه دانه و درصد مواد تشکیل دهنده آن مورد بررسی قرار گرفت. کنجاله مربوط به بذر سیاه دانه روغنگیری شده بوسیله دستگاه پرس سرد میزان روغن قابل توجهی (در حد ۳۰ درصد) را در شرایط مشابه به استخراج بوسیله حلال نشان داد. روغن تهیه شده از کنجاله میزان اسید چرب اشباع و اولئیک اسید بالاتری نسبت به نمونه روغن بدست آمده از خود بذر نشان می دهد.

تقدیر و تشکر

محققین این پژوهش از مجموعه جهاددانشگاهی واحد گلستان بابت فراهم آوردن شرایط جهت جمع آوری و آنالیز نمونه ها کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

[1] Rostaei M., Fallah S., Lorigooini Z., Surki, A. A., Crop productivity and chemical compositions of black cumin essential oil in sole crop and intercropped with soybean under contrasting fertilization. *Indust. Crops Product. 125*: 622-629 (2018).

[2] Ghanavi Z., Velayati A.A., Farnia P., Naji A.M., Kalatehjari, S., Essential oil composition of Nigella sativa seeds from different populations of Iran. *J. Essen. Oil Bear. Plant. 21*(6): 1652-1659 (2018).

[3] Subratti A., Lalgee L.J., Jalsa, N.K., Efficient extraction of black cumin (Nigella sativa L.) seed oil containing thymol, using liquefied dimethyl ether (DME). *J. Food Process. Preserv.43*(4): e13913 (2019).

Evaluation of Yield and Percentage of Ingredients in Oils Prepared from Seeds and Press Cake of Black Cumin

Mohsen Mogheiseh [a], Mohammadreza Taheri *[b], Mojgan Mataee [b], Mostafa Hamidi [a], Mohammad Safari [a]

[a] *Special Service Center for medicinal plant, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Golestan Branch, Gorgan, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran*

Abstract: In order to determine the yield of oil obtained from seeds and press cake of black cumin, a sample was collected from Qoliabad village in Golestan province. After determining the proper method, extraction of seed samples and press cake was performed using solvent method at the same conditions. The amount of extract obtained from the oil cake is approximately 30%. The extract obtained from the press cake shows a high level of saturated fatty acid and oleic acid in the range of 40 and 30%, respectively. However, the amount of unsaturated fatty acid (linoleic acid) in oil is up to 60% of the resultant oil. The oil obtained by extraction of press cake shows much higher percentage of oily paste at the ambient temperature.

Keywords: *Nigella sativa* L.; Black cumin; NMR; Cold press; Press cake; Soxhlet.

*Corresponding author: mr.taheri@gu.ac.ir

مقاله ۱۰۰۸

بررسی میزان اسانس و ماده موثره گیاه نعناع فلفلی کشت شده در سطح استان گلستان

محسن مقیسه[۱]، محمدرضا طاهری[۲*]، راحله داغلیه[۲]، مصطفی حمیدی[۱]، محمد صفری[۱]

۱- مرکز خدمات تخصصی گیاهان دارویی، جهاددانشگاهی استان گلستان، گرگان، ایران
۲- گروه شیمی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

چکیده: *به منظور بررسی میزان بازده اسانس و درصد مواد تشکیل دهنده دو نوع مختلف از گیاه نعناع فلفلی، نمونه های تازه از محل کشت از نقاط مختلف استان جمع آوری شدند. نمونه های نعناع فلفلی با برگ های بزرگتر میزان بازده بالاتری از جهت میزان اسانس دارا می باشد. نتایج حاصل از آنالیز GCMS اسانس های تهیه شده نیز حضور ۸ تا ۱۸ ترکیب مختلف را در اسانس ها نشان می دهد. از بین ترکیبات تشکیل دهنده، منتول و منتون بیشترین میزان درصد را شامل می شود. میزان منتول و منتون در اسانس گیاه نعناع فلفلی کشت شده در منطقه نومل (منطقه با آب و هوای نسبتا سردتر) به ترتیب بیشترین و کم ترین میزان (۶۹ و ۲۴ درصد) را نشان می دهد.*

واژه های کلیدی: *نعناع فلفلی، اسانس، ماده موثره، منتول، GCMS.*

مقدمه

ویژگی درمانی گیاهان معطر از سالیان گذشته مورد توجه بوده است. خانواده نعناعیان از مهم ترین گیاهان دارویی ایران بوده و کاربردهای مهمی در صنایع دارویی، بهداشتی داراست و ترکیبات اسانس آن به عنوان عامل ضد باکتریایی، ضد قارچی و عوامل آللوپاتیک شناخته می شود [۱]. نعناع فلفلی (*Mentha piperita*)، گیاهی علفی، پایا و دارای ساقه های خزنده بوده و ارتفاع آن حدود ۶۰ سانتی متر می باشد. از کلیه قسمت های هوایی این گیاه بوی معطر و مطبوعی استشمام می شود و در صورت جویده شدن مزه تند و خنک در دهان ایجاد می شود. گل های آن در ماه های تیر و مرداد ظاهر می گردد. رنگ ارغوانی مایل به بنفش دارد و به تعداد زیاد در مجاور یکدیگر به نحوی قرار می گیرند که درمجموع در قسمت انتهایی ساقه ها به صورت سنبله هایی با شکل ظاهری بیضوی نوک تیز جلوه می کنند. این گونه در واقع یک هیبرید طبیعی از دو گونه *M. aquatica* و *M. spicata* var. viridis می باشد [۲].

اسانس گیاه نعناع فلفلی شامل ۴/۵ تا ۱۰٪ از استرها شامل منتیل استات (Mentyl acetate) بیش از ۴۴٪ از الکل های آزاد نظیر منتول (Menthol) و ۱۵-۳۲٪ از کتون ها شامل منتون (Menthone) می باشد. به طور کلی سزکوئی ترپن ها کمتر از ۲ ٪ و مونوترپن ها بیش از ۹۸٪ از مواد موثره اسانس گیاه نعناع فلفلی را تشکیل می دهند [۳].

نعناع را در اکثر نقاط کشور می توان کشت کرد اما مناطق خیلی سرد برای کشت این گیاه مناسب نیست. همچنین درجه حرارت مناسب برای افزایش تولید اسانس ۱۸ تا ۲۰ درجه سانتی گراد می باشد [۴].

استان گلستان بدلیل شرایط آب و هوایی مساعد رویشگاه مناسبی برای کشت این گیاه بشمار می آید و بدلیل حجم تناژ

بالای محصول در هکتار برای توصیه کشت به کشاورزان به صرفه به نظر می رسد.

بررسی های انجام شده در زمینه تاثیر کودها، حکایت از نقش تعیین کننده این مواد در مراحل مختلف فعالیت های متابولیکی در گیاهان دارویی دارد. نتایج تحقیقات صورت گرفته نشان می دهد که افزایش اسانس با استفاده بیشتر از ازت همسویی داشته است. همچنین ترکیب هایی همانند آلفا-ترپینول، منتون، لیمونن، آلفا-پینن و سابینن تحت تاثیر کود ازته قرار نمی گیرد. این در حالی است که مقدار منتول و ایزومنتول با افزایش این کود افزایش می یابد. همچنین ترکیباتی از قبیل پولگون، لینالول و نئومنتول با افزایش کود ازت روند نزولی را در پی داشته است [۵].

عملکرد اسانس از مرحله شروع گلدهی تا بعد از گل دهی در گیاه نعناع فلفلی روند افزایشی داشته و ترکیب های معطر از قبیل منتول و منتون در مرحله گلدهی کامل به حد بهینه رسیده است.

هدف اصلی این پژوهش بررسی میزان ماده موثره گیاه نعناع فلفلی کشت شده در سطح استان گلستان و تعیین منطقه مناسب جهت کشت این گیاه برای افزایش بهره وری می باشد.

بخش تجربی

مواد

به منظور تهیه اسانس و آنالیز آن مقدار مشخص از سه نمونه تر از زمین های محدوده شهرستان گرگان تهیه شد.

روش

نمونه های تهیه شده بعد از شسته شدن در دمای اتاق خشک شد. سپس ۵۰ گرم از نمونه با آسیاب تیغه ای پودر شد. از روش تقطیر با آب و ابزار کلونجر برای اسانس گیری استفاده شد. اسانس بدست آمده بعد از جمع آوری و آبگیری وزن و بازده تعیین گردید.

تعیین مواد تشکیل دهنده اسانس نعناع فلفلی

اسانس حاصله بعد از رقیق سازی با حلال به منظور تعیین درصد ماده موثره ی گیاه به دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنجی جرمی (GC-MS) تزریق گردید. در این دستگاه اجزای موجود در نمونه ها با توجه به تفاوت در زمان بازداری و زمان خروج از ستون کروماتوگرافی، جداسازی و مورد شناسایی قرار گرفت [۶]. سپس جدول و نمودارهای موارد فوق ترسیم و با یکدیگر مقایسه شد. با مقایسه ی نمودارها و جداول به دست آمده ضمن بررسی دقیق میزان منتول بدست آمده از هر گیاه، بهترین نوع و منطقه کشت در استان از لحاظ بالاترین میزان کمیت و کیفیت اسانس و ماده ی موثره معرفی شد.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به میزان درصد اسانس در جدول ۱ نشان داده شده است. در بین سه نمونه بررسی شده دیده می شود که با کاهش اندازه برگ در نمونه SR، میزان درصد اسانس نیز به میزان زیادی (تا ۱/۳ درصد) کاهش می یابد. این در حالی است که نمونه های با برگ های بزرگتر با وجود درصد برگ دهی کمتر، حداکثر میزان اسانس تا حد ۱/۹۷ درصد را نشان می دهد. بنابراین ارتباط بین اندازه برگ ها و درصد اسانس می تواند در آینده با تعداد بیشتر نمونه مورد بررسی دقیقتر قرار گیرد تا مشخص شود که آیا واقعا اندازه برگ ها با درصد اسانس رابطه معناداری دارد یا خیر.

نتایج بررسی حاصل از آنالیز GC-MS نمونه های تهیه شده میزان درصد منتول اسانس، درصد منتون و سایر ترکیبات شناسایی شده در اسانس به ترتیب درصد فراوانی را به صورت زیر نشان داده شده است:

جدول ۱ میزان بازده اسانس نعناع فلفلی برداشت شده از مناطق مختلف شهرستان گرگان

ردیف	نمونه	طول، عرض و ارتفاع محیط کشت	درصد اسانس
۱	SF	۵۴,۲۰ ,۳۶,۸۰ ,۱۰	۱/۹۷
۲	SR	۳۶,۸۰،۵۴,۵۴, ۲۸۶	۱/۳
۳	SD	-	۱/۸۵

جدول ۲ مقایسه میزان درصد ماده ی موثره و دیگر ترکیبات شناسایی شده با آنالیز GC-MS

ردیف	نام منطقه	نام نمونه	تعداد ترکیبات شناسایی شده	ترکیبات شناسایی شده به ترتیب درصد فراوانی	درصد منتول	درصد منتون
۱	نومل	SF	۸	dl-Menthol, l-Menthone, Menthyl acetate, D- Limonene, Piperitone, alpha-Pinene, beta-Pinene	۶۹	۲۴
۲	ایلوار	SR	۱۸	dl-Menthol, l-Menthone, Eucalyptol, Menthyl acetate, D-Limonene, beta-Pinene, alpha-Pinene, p-Cymene, Sabinene	۴۱	۳۱

تعداد ترکیبات موجود در اسانس آنالیز شده بین ۸ تا ۱۸ ترکیب متغییر است. بالاترین میزان درصد منتول در نمونه اسانس استحصال شده از نمونه با برگ بزرگ کشت شده در منطقه نومل می باشد. با این حال میزان درصد منتون در نمونه با درصد برگ بیشتر و اندازه برگ کوچک تر به میزان بیشتری دیده می شود.

دلیل اصلی اختلاف مشاهده شده را می توان به کوهستانی بودن منطقه نومل در مقایسه با منطقه ایلوار اشاره کرد.

همانطورکه از گزارش های پیشین نیز دیده می شود، ترکیباتی از قبیل منتول، منتون، منتیل استات، ترپنوئیدهایی از قبیل پینن ها در اسانس فرار اغلب گیاهان نعناعیان گزارش شده اند. با این حال، حضور ماده منتول در گیاه نعناع فلفلی پررنگ تر بوده و ارزش اقتصادی اسانس حاصل از این گیاه بدلیل حضور این ماده می باشد.

تحقیقات صورت گرفته در کشورهای با آب و هوای گرم نشان می دهد که ترکیبات و محتوای اسانس در اثر شرایط محیطی تغییر کرده و ترکیبات به هم تبدیل می گردند. به طور مثال منتول به نئومنتول و منتون به پیپرتون تبدیل می شود. بنابراین حرارت تاثیر مستقیمی بر تبدیل ترکیبات مونوترپنوئیدی در گیاه دارد.

بنابراین گیاه نعناع فلفلی با اندازه برگ بزرگ، نوع مناسب و منطق با دمای پایین برای افزایش درصد اسانس و ماده موثره مناسب تر است.

نتیجه گیری

در این پژوهش میزان درصد اسانس مربوط به دو نوع مختلف (از لحاظ شکلی؛ درصد برگ و شکل برگ) و درصد مواد تشکیل دهنده آن مورد بررسی قرار گرفت. در نمونه با برگ های بزرگ تر میزان درصد اسانس بالاتر است. با توجه به ارتفاع بالای منطقه نومل و سرد بودن منطقه میزان درصد منتول و منتون در نمونه کشت شده به ترتیب درصد بالاتر و پایین تری را نشان می دهد.

تقدیر و تشکر

محققین این پژوهش از مجموعه جهاددانشگاهی واحد گلستان بابت فراهم آوردن شرایط جهت جمع آوری و آنالیز نمونه ها کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

[1] Verma R.S., Joshi N., Padalia R.C., Singh V.R., Goswami P., Kumar A., Iqbal H., Verma R.K., Chanda D., Chauhan A., Saikia D., Chemical Composition and Allelopathic, Antibacterial, Antifungal, and Antiacetylcholinesterase Activity of Fish- mint (Houttuynia cordataThunb.) from India. *Chem. Biodiver.*14(10): e1700189 (2017).

[2] Maffei M., Codignola A., Fieschi M., Essential oil from Mentha spicata L.(spearmint) cultivated in Italy. *Flav. Frag. J.*1(3): 105-109 (1986).

[3] Gassenmeier K., Identification and quantification of l- menthyl lactate in essential oils from Mentha

arvensis L. from India and model studies on the formation of l- menthyl lactate during essential oil production. *Flav. Fragr. J.*21(4): 725-730 (2006).

[4] Lange B.M., Mahmoud S.S., Wildung M.R., Turner G.W., Davis E.M., Lange I., Croteau R.B., Improving peppermint essential oil yield and composition by metabolic engineering. *Proceed. e National Academy Sci.108*(41): 16944-16949 (2011).

[5] Marotti M., Piccaglia R., Giovanelli E., Deans S. G., Eaglesham E., Effects of planting time and mineral fertilization on peppermint (Mentha x piperita L.) essential oil composition and its biological activity. *Flav. Frag. J. 9*(3): 125-129 (1994).

[6] Rohloff J. Monoterpene composition of essential oil from peppermint (Mentha× piperita L.) with regard to leaf position using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry analysis. *J. Agri. Food Chem.*, *47*(9): 3782-3786 (1999).

Evaluation of Active Ingredient of Peppermint Essential Oil Cultivated in Golestan Province

Mohsen Mogheiseh [a]*, Mohammadreza Taheri [b], Raheleh Daqeliye [b], Mostafa Hamidi [a], Mohammad Safari [a]

[a] *Special Service Center for Medicinal Plant, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Golestan Branch, Gorgan, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran*

Abstract*:* In order to evaluate the yield of essential oil and the percentage of ingredients of two different types of peppermint plants, fresh samples were collected from different location of Golestan province. Peppermint samples with larger leaves have a higher yield in terms of essential oil content. The results of GCMS analysis of the prepared essential oils also show the presence of 8 to 18 different compounds in the essential oils. Among the constituent compounds, menthol and menthol contain the highest percentage, respectively. In the essential oil of peppermint plant cultivated in Normal region (region with relatively colder climate), Menthol and Menthone shows the highest and the lowest levels (69 and 24%), respectively.

Keywords: Peppermint; Essential oil; Active ingredient; Menthol; Gas Chromatography; Mass spectroscopy.

*Corresponding author: mr.taheri@gu.ac.ir

مقاله ۱۰۰۹ جذب یون‌های کروم با استفاده از نانولوله‌های کربنی بر پایه پوسته تخم مرغ

حسن علیجانی*

خوزستان- اهواز- دانشگاه شهید جمران اهواز- دانشکده علوم- گروه شیمی

چکیده: *در این پژوهش نانولوله‌های کربنی چند دیواره(MWCNT) با روش رسوب بخار شیمیایی بر روی آهن بارگذاری شده بر پایه پوسته تخم مرغ به عنوان کاتالیست و جاذب کارآمد، تولید شد. جاذب تهیه شده علاوه بر قیمت ارزان به علت حضور آهن دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشد. است. نانولوله‌های تهیه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و درصد آهن برابر ۱۵٪ به وسیله اتیلن دی آمین و تریس(۲-آمینو اتیل) آمین عاملدار شد. مواد تهیه شده به وسیله انالیزهای XRD، TGA، FT-IR و Raman مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین تاثیر درصد آهن و دما بر روی بازده تولید مورد ارزیابی قرار گرفت. چهار جاذب نانولوله خالص (MWCNT)،نانولوله اکسید شده (Oxidized-MWCNT)و نانولوله-های عاملدار شده با اتلین دی آمین و تریس(۲-آمینو اتیل) آمین برای حذف یون کروم از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای موثر جذب مانند pH، دما و زمان بهینه‌سازی شد. مطالعات سینتیکی و ایزوترمی نشان داد که جاذب‌های عاملدار شده از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرده و با مدل ایزوترمی لانگمویر در زمان تعادل ۳۰ دقیقه، همخوانی دارد. ظرفیت جذب برای MWCNT برابر ۱۲۵، O-MWCNT برابر ۱۶۶ و برای دو جاذب عاملدار شده برابر ۳۳۳/۳ میلی گرم بر گرم است.*

واژه های کلیدی: *نانولوله‌های کربنی، کروم، پوسته تخم مرغ*

مقدمه

فلزات سنگین از عناصری هستند که به وفور در پوسته زمین یافت می‌شوند و طی فرآیندهای صنعتی مختلف و از طریق مواد زائد صنعتی وارد محیط زیست می گردند. با توجه به مضرات جیوه گسترش روش‌های حذف این فلز بسیار مهم است. در دهه-های اخیر کاربرد نانو فناوری در تصفیه آلاینده‌ها با توجه به سهولت و اقتصادی بودن آن، در مقایسه با روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی متداول، توسعه بیشتری یافته است. فلز جیوه در صورت ورود به سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی فاضلاب که برای شهرها متداول است، اختلال ایجاد می‌کند. با توجه به مشکلات عدیده این فلز و ضرورت حذف آن، روش‌های خاص جداسازی مانند روش‌های شیمیایی و برخی روش‌های بیولوژیکی مطرح می‌باشد که یکی از این روشهای شیمیایی استفاده از جذب با نانولوله های کربنی می‌باشد. نانولوله‌های

*h.alijani@scu.ac.ir

کربنی با داشتن سطح ویژه بالا دارای توانایی بسیار زیادی جهت حذف یون‌های فلزی می‌باشد. عامل بسیار مهمی که نانولوله‌ها را برای کاربرد به عنوان جاذب مناسب می‌سازد قابلیت این مواد جهت عاملدار شدن می‌باشد که می‌توان با استفاده از آنها عامل‌های مناسب را روی سطح این مواد نشانده و با استفاده از آنها جاذب‌هایی تولید نمود که به صورت اختصاصی برای حذف یک یا چند یون فلزی عمل می‌نماید.

در طی سال‌های اخیر روش‌های متنوعی برای تولید نانولوله های کربنی پایه‌گذاری شده است که سه روش مهم عبارت‌انداز روش تخلیه قوس الکتریکی[۱]، روش تابش لیزر[۲] و رسوب‌دهی بخار شیمیایی[۳-۷]. دو روش نخست، روش‌های فیزیکی سنتز نانولوله‌های کربنی هستند که برای پیش ماده‌های کربنی حالت جامد کاربرد دارند که در آنها نیاز به تبخیر کربن در دمای بالا می‌باشد. به هر حال به‌دلیل هزینه های عملیاتی بالا و هم‌چنین سرعت پایین تولید نانولوله‌ها در دو روش قوس الکتریکی و روش تبخیر لیزری، استفاده از این روش‌ها را دشوار می‌سازد. در حالی که روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی، روشی مناسب جهت تولید نانولوله‌های کربنی یکنواخت در مقیاس انبوه و هزینه نسبتا پایین می‌باشد.

روش رسوب بخار شیمیایی یک روش کاتالیستی برای تولید نانولوله‌های کربنی است. برای نشاندن فاز فعال، پخش مناسب و جلوگیری از تجمع ذرات فاز فعال کاتالیست، ترکیبات مناسبی به عنوان بستر کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دلیل مساحت سطح بالای مواد نانو متخلخل عموما سعی بر استفاده از این مواد به عنوان بستر کاتالیزور می‌باشد.

نانولوله‌های کربنی به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین، مواد معدنی، مواد آلی نظیر بنزن، اتیل بنزن و تولوئن و نیز آلودگی‌های بیولوژیکی به کار رفته است. توجه به خواص این مواد در تصفیه آب از آن جهت است که این مواد برای حذف انواع آلاینده‌های شیمیایی و بیولوژیکی موثر هستند[۸]. مطالعات زیادی در رابطه با توانایی نانولوله‌های کربنی در حذف فلزات سنگین انجام شده است. در این خصوص می‌توان به مطالعات تاوابینی و همکارانش اشاره کرد که به بررسی کاربردها و قابلیت‌های نانولوله‌های کربنی در حذف فلزات سنگین از جمله جیوه پرداخته‌اند و تاثیر فاکتورهای مختلف از جمله pH، زمان واکنش و غلظت نانولوله‌ها را در این خصوص مورد بررسی قرار داده‌اند. آنها مشخص کردند که زمان تعادل برای جذب جیوه یک ساعت بوده و مدل جذبی لانگمویر با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری دارد[۹]. احمدپور و همکارانش مطالعاتی را برای حذف یون کروم از محیط‌های آبی به وسیله نانولوله‌های کربنی با مورفولوژی مختلف انجام دادند. نتایج بررسی‌های آنها نشانداد نانولوله‌های کربنی دارای ترک‌های بیشتر به دلیل کیفیت کمتر و سهولت عاملدار شدن دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر می‌باشد[۱۰]. آدرنا و همکارانش با استفاده از نانولوله‌های پوشش داده شده با اکسید آهن به حذف یون‌های آرسنیک از محیط‌های آبی پرداختند. مطالعات آنها نشان داد که زمان بهینه برای به تعادل رسیدن واکنش‌های حذف نزدیک به چهار ساعت می‌باشد. طبق بررسی‌های آنها آهن عنصری به علت تولید گونه‌های حذف کننده بیشتر نسبت به اکسیدهای آهن، از ظرفیت جذب بالاتری برخوردار می‌باشد. جاذب‌های بکار رفته در کار آنها تماما از مدا لانگمویر پیروی می کردند[۱۱]. علیجانی و همکارانش با استفاده از نانولوله‌های مغناطیسی تهیه شده بر روی بستر دیاتومیت به حذف یون‌های فلزات سنگین از جمله سرب پرداختند. نتایج کار نشان داد نانولوله‌های اکسید شده به دلیل وجود عامل‌های جذب بیشتر دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به نانولوله‌های اکسید نشده می‌باشند. داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری با مدل لانگمویر داشته و واکنش از نظر ترمودینامیکی نیز گرماده بوده است[۱۲]. حسین بیکی و همکارانش با استفاده از نانولوله‌های کربنی عاملدار شده به وسیله ملامین و اتیلن دی آمین به حذف یون‌های اورانیوم از محلول‌های آبی پرداختند و تاثیر فاکتورهای مختلف از جمله pH، زمان و دما را در واکنش حذف مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که جاذب‌های دارای گروه عاملی ملامین به دلیل بیشتر بودن سایت‌های جذب دارای بیشترین ظرفیت جذب می‌باشد[۱۳].

هدف از این پژوهش یافتن شرایط بهینه برای حذف یون‌های کروم (VI) با اتیلن دی آمین و تریس(۲-آمینو اتیل)آمین و ارائه نتایج و استفاده از آنها جهت گسترش روش حذف آلاینده کروم (VI) در پساب کارخانه‌های صنعتی است.

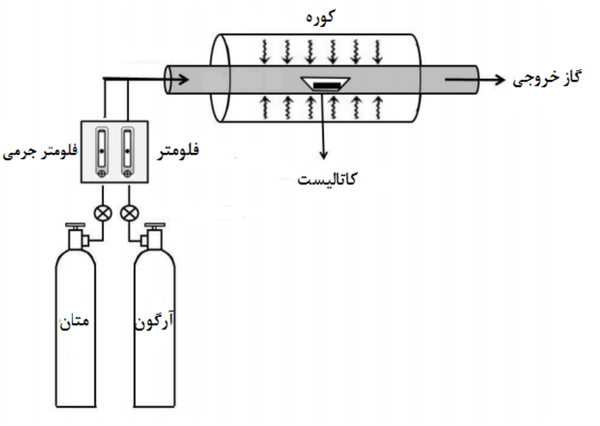
بخش تجربی

تهیه کاتالیست

برای تهیه پایه با استفاده از پوسته تخم مرغ ابتدا پوسته تخم مرغ شسته و خرد شد و در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد. سپس به صورت پودر درآورده شد و به عنوان پایه کاتالیزور برای نشاندن فلز فعال آهن مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه کاتالیست پوسته تخم مرغ/ آهن، از $Fe(NO_3)_3$ و روش تلقیح استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا ۲۰۰ میلی‌لیتر متانول در یک بالن ریخته شد. سپس مقدار محاسبه شده‌ای از پوسته تخم مرغ و $Fe(NO_3)_3$ بر روی آن ریخته شد تا سه محلول ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ از آهن به دست آمد. سپس محلول‌ها تحت مگنت به مدت ۲ ساعت به هم خورده شدند و تحت روتاری تبخیر حلال صورت گرفت. آنگاه به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد عملیات خشک شدن صورت گرفت و بعد آن نیز به مدت ۶ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد عملیات کلسیناسیون صورت گرفت.

تولید نانولوله‌های کربنی و تهیه جاذب

برای تولید نانولوله‌های کربنی ابتدا سیستم تولید به روش رسوبدهی بخار شیمیایی در آزمایشگاه ساخته شد. نمای شماتیک سیستم استفاده شده در سنتز نانولوله‌های کربنی در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تولید نانولوله ابتدا مقدار ۰/۵ گرم کاتالیست در یک بوته قرار داده می‌شود و به مرکز این کوره انتقال داده می‌شود پس دمای کوره در دمای مورد نظر تنظیم می‌شود و تا رسیدن دما به مقدار مورد نظر گاز آرگون از درون کوره عبور داده می‌شود و زمانی که دما به مقدار مورد نظر رسید اندکی زمان داده می‌شود تا حالت پایدار بوجود آید. سپس کپسول آرگون بسته شده و کپسول متان باز می‌شود و در مدت زمان مورد نظر، دمای تعیین شده و میزان رطوبت مورد مطالعه گاز متان از درون راکتور کوارتزی عبور داده می‌شود، بعد از زمان مورد نظر کپسول آرگون باز و کپسول متان بسته می‌شود و تا رسیدن دما به ۱۲۰ درجه سانتیگراد گاز آرگون از روی نمونه عبور می‌کند و بعد رسیدن دما به نزدیک ۱۰۰ درجه سانتیگراد نمونه از لوله کوارتزی خارج می‌شود. ضمن اینکه در طی این مدت بعد بسته شدن کپسول متان برای خنک کردن از دستگاه خنک‌کننده استفاده می‌شود. برای تولید نانولوله با استفاده از کاتالیست پوسته تخم مرغ/ آهن، نانولوله‌ها در دمای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد در سه غلظت ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد آهن تولید شدند. با بررسی‌های انجام شده دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و غلظت ۱۵٪ آهن به عنوان شرایط بهینه برای تولید نانولوله‌های کربنی انتخاب شد. نانولوله‌های تولید شده در شرایط بهینه برای ساخت جاذب مورد استفاده قرار گرفتند.

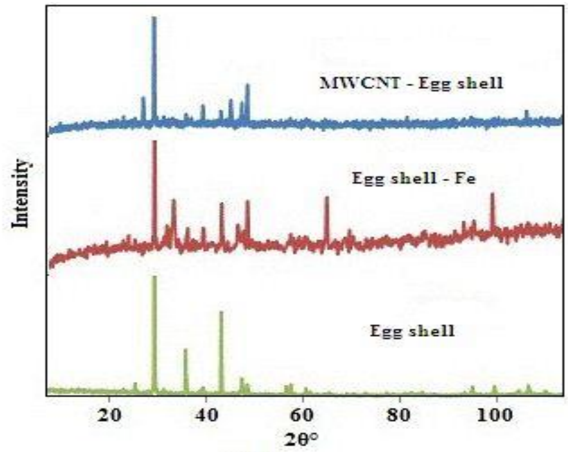


شکل ۱- سیستم تولید نانولوله‌های کربنی

نتایج و بحث

بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز XRD

برای شناسایی ساختار کریستالی پوسته تخم مرغ، کاتالیست حاوی ۱۵٪ آهن و نانولوله ساخته شده بر روی این کاتالیست در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، آنالیز XRD مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲ تصاویر XRD این سه نمونه را نشان می‌دهد.

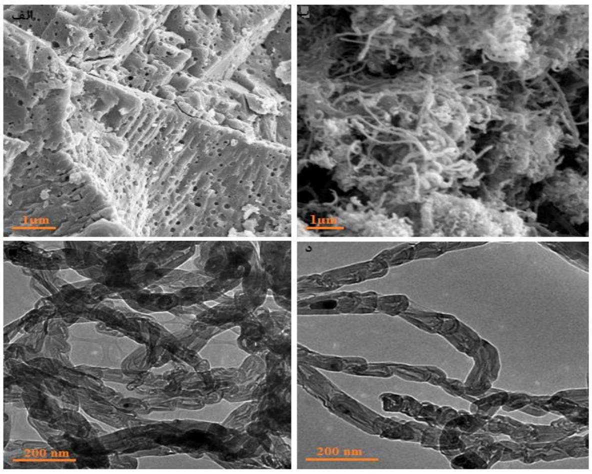


شکل ۲- تصاویر XRD پوسته تخم مرغ(Egg shell)، کاتالیست پوسته تخم مرغ/آهن (Egg shell – Fe) و نانولوله‌های تهیه شده (Egg shell – Fe)

با توجه به شکل ۲ طیف XRD مربوط به پوسته تخم مرغ (Egg shell) دارای پیک‌هایی می‌باشد که بسیار شبیه به پیک کلسیت می‌باشند. پر شدت‌ترین پیک موجود در این طیف °۲۹ = 2θ می‌باشد که به صفحه (۱۰۴) مربوط می‌شود. با این حال پیک-های ۲۷، ۳۲ و ۴۳ درجه نیز در این طیف مشاهده می‌شود که از پیک‌های مشخصه کلسیت به حساب می‌آید. با بارگذاری آهن بر روی پوسته تخم مرغ به علت تشکیل فاز Fe_2O_3 تفاوت‌هایی در طیف XRD مربوط به کاتالیست ظاهر می‌شود. طیف مربوط به کاتالیست دارای پیک در 2θهای ۲۴، ۳۴/۱، ۵۰/۵۲ و ۶۳/۲ درجه می‌باشد که به صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۰۲۴) و (۲۱۴) ساختار کریستالی هماتیت مربوط می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود هر چند که شدت پیک‌های مربوط به کلسیت کاهش پیدا می‌کند اما کاملا مشخص است که ساختار کریستالی کلسیت همچنان بدون تغییر باقی مانده است. با سنتز نانولوله‌های کربنی پیک ۲۷/۲ درجه در طیف XRD ظاهر می‌شود که مربوط به نانولوله‌های کربنی است. طیف XRD نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به هماتیت تقریبا ناپدید شده و پیک مربوط به Fe^0 در ۴۵ درجه که در اثر کاهش اکسیدهای آهن به وسیله هیدروژن تولید شده به وجود می‌آید در طیف ظاهر می‌شود.

مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از تصاویر SEM و TEM

مورفولوژی و ساختار پوسته تخم مرغ و نانولوله‌های سنتز شده در شکل ۳ با استفاده از تصاویر SEM و TEM نشان داده شده است.



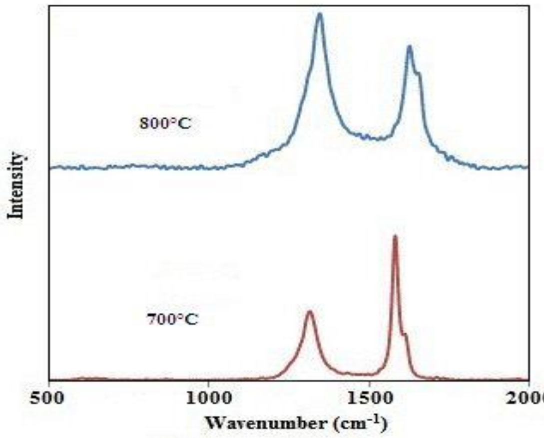
شکل ۳- الف) تصویر SEM پوسته تخم مرغ ب) تصویر SEM نانولوله‌های سنتز شده د و ج) تصویر TEM نانولوله‌های سنتز شده

تصویر SEM پوسته تخم مرغ نشان دهنده ساختاری با تخلخل بالا می‌باشد که می‌تواند سطح بسیار مناسبی را برای قرارگیری نانوذرات آهن و جلوگیری از تجمع آنها برای سنتز نانولوله‌های کربنی فراهم کند. تصویر SEM نانولوله‌های تولید شده نشان می-دهد که این لوله‌ها به صورت دسته‌ای سنتز شده‌اند. علت دسته‌ای شدن نانولوله‌ها را می توان به نیروی جاذبه قوی واندروالسی تک رشته‌های نانولوله مرتبط دانست.

بررسی میزان نقص در ساختار نانولوله‌ها با استفاده از آنالیز رامان

آنالیز رامان یک روش مناسب با صرف زمان پایین، با مقدار کم نمونه و غیر مخرب می‌باشد. سنتز نانولوله‌ها در دو دمای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. شکل ۴ طیف رامان مربوط به نانولوله‌های سنتز شده در این دو دما را نشان می‌دهد. همانطور که قبلا توضیح داده شد در طیف‌بینی رامان وجود باندهای D در محدوده cm^{-1} ۱۴۰۰–۱۲۰۰ ($۱۳۴۰cm^{-1}$) و G در نواحی cm^{-1} ۱۶۰۰–۱۵۰۰ ($۱۵۹۰cm^{-1}$) نشان دهنده وجود نانولوله‌های کربنی در نمونه‌های سنتز شده هستند. نسبت باند G به باند D نشان دهنده کیفیت نانولوله‌های سنتز شده می‌باشد. با توجه به شکل مشخص

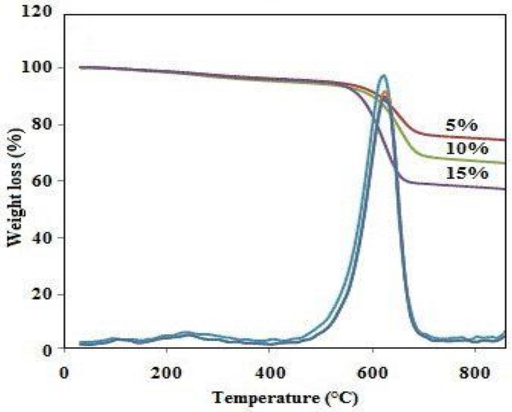
است که میزان کیفیت نانولوله‌های تولید شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کمتر است. با توجه به اینکه در ادامه برای عاملدار کردن نانولوله‌ها و کاربرد آنها برای واکنش‌های حذف بهتر است که از نانولوله‌های با کیفیت کمتر استفاده شود دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد برای سنتز مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ٤- طیف رامان مربوط به نانولوله‌های سنتز شده در دمای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی

طیف‌های تجزیه حرارتی وزن سنجی (TGA) سه نمونه نانولوله تولید شده بر روی کاتالیست‌های حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵٪ آهن در شکل ۵ نشان داده شده است.

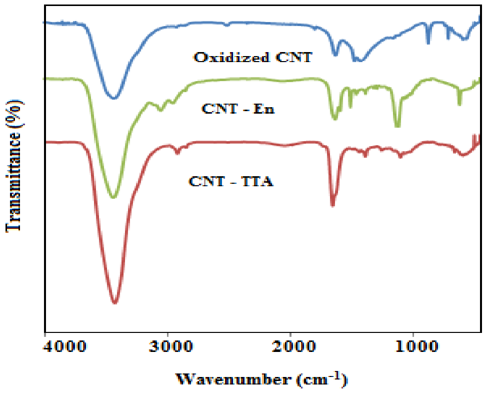


شکل ٥- آنالیز TGA مربوط به نانولوله‌های سنتز شده بر روی کاتالیست‌های ۵، ۱۰ و ۱۵٪ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

در طیف TGA کاهش وزن در دمای زیر ۴۵۰-۴۰۰ مربوط به سوختن کربن آمورف و کاهش وزن در محدوده دمایی ۷۰۰-۵۰۰ مربوط به سوختن نانولوله‌های کربنی می‌باشد. توجه به شکل مشخص است که مقدار کربن آمورف موجود در نمونه‌ها بسیار کم می‌باشد. شکل ۵ نشان می‌دهد که میزان بازده نانولوله‌های تولید شده بر پایه کاتالیست ۱۵٪ به علت غلظت بیشتر آهن که به عنوان مراکز تولید نانولوله می‌باشد از دو کاتالیست دیگر بیشتر است بنابراین این کاتالیست برای سنتز نانولوله‌های مورد نیاز برای حذف کروم مورد استفاده قرار گرفت.

عاملدار کردن نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های تهیه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و غلظت ۱۵٪ آهن با استفاده از اسید نیتریک اکسید شده و سپس با استفاده از اتیلن دی آمین و تریس(۲-آمینواتیل)آمین عاملدار شدند. شکل ۶ طیف FT-IR نانولوله‌های اکسید شده و عاملدار شده را نشان می‌دهد.



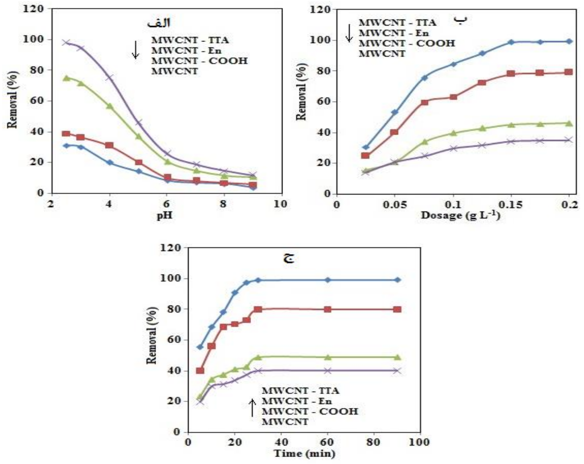
شکل ٦- طیف FT-IR نانولوله‌های اکسید شده و عاملدار شده

در طیف FT-IR نانولوله‌های اکسید شده چندین باند قابل مشاهده است. باند cm^{-1} ۸۵۵ و cm^{-1} ۱۰۸۲ نشان دهنده باند خمشی خارج از صفحه آروماتیکی C-H می‌باشد. همچنین پیک cm^{-1} ۲۹۰۰ و cm^{-1} ۳۵۰۰-۳۰۰۰ نشان دهنده باند ارتعاشی C-H و O-H می‌باشد. همچنین پیک cm^{-1} ۱۵۰۰-۱۱۰۰ نشان دهنده باند کششی C=C می‌باشد. به علاوه پیک cm^{-1} ۱۶۳۰ نشان

دهنده باند کششی ارتعاش C=O است. بعد از عاملدار کردن نانولوله‌های اکسید شده شدت باند ارتعاشی C-H در اطراف cm^{-1} ۲۹۴۰ و باند ارتعاشی آمین در محدوده cm^{-1} ۳۵۰۰–۳۰۰۰ به علت حضور اتیلن دی آمین و و تریس(۲-آمینواتیل)آمین در سطح نانولوله‌های اکسید شده افزایش پیدا می‌کند.

بهینه‌سازی pH، غلظت جاذب و زمان جذب

شکل ۷ نمودار بهینه‌سازی pH را برای چهار جاذب نانولوله-های کربنی خام (MWCNT)، نانولوله‌های اکسید شده (MWCNT-COOH)، نانولوله‌های عاملدار شده با اتیلن دی آمین (MWCNT-En) و نانولوله‌های عاملدار شده با تریس(۲-آمینواتیل)آمین (MWCNT-TTA) را نشان می‌دهد.



شکل ۷- الف) بهینه‌سازی pH ب) بهینه‌سازی غلظت جاذب ج) بهینه-سازی زمان جذب

با توجه به نمودار مشخص است که میزان درصد جذب برای هر چهار جاذب در pH = ۲-۳ بالاترین مقدار را دارا می‌باشد و با افزایش pH درصد جذب به سرعت کاهش پیدا می‌کند. مهمترین واکنش‌های Cr(VI) در pHهای مختلف را می‌توان به صورت زیر نشان داد.

$H_2CrO_4 \leftrightarrow H^+ + HCrO^{4-}$, $pK_a = 4.1$

$HCrO_4^- \leftrightarrow H^+ + CrO_4^{2-}$, $pK_a = 5.9$

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2HCrO^{4-}$ $pK_a = 2.2$

در pHهای ۳-۲ دو گونه $HCrO^{4-}$ و $CrO4^{2-}$ با هم در محلول وجود دارند اما گونه $HCrO^{4-}$ بالای ۹۵٪ از غلظت Cr(VI) را به خود اختصاص می‌دهد. با توجه به اینکه سطح جاذب در pHهای بالای ۳ دارای بار منفی است بنابراین گونه‌های کروم و سطح جاذب در بالاتر از pH = ۳ همدیگر دفع کرده و باعث کاهش درصد جذب می‌شوند.

شکل ۷ ب) نشان می‌دهد که میزان جذب برای هر جاذب در ابتدا افزایش یافته و سپس ثابت می‌شود. مقدار بهینه جاذب برای هر چهار نمونه برابر g/L ۰/۱۵ می‌باشد. برای بررسی اثر زمان تماس واکنش‌های جذب در زمان ۹۰-۵ دقیقه انجام گرفتند. با توجه به شکل ۷ ج) زمان بهینه برای کامل شدن فرایند حذف با استفاده از هر چهار جاذب برابر ۳۰ دقیقه به دست آمد.

سینتیک جذب

مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بیان کمی سینتیک جذب بکار می‌روند .مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می باشد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکا ن‌های اشغال نشده در سطح جاذب است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت زیر است:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

در معادله بالا Q_e ظرفیت جذب یون جیوه در حالت تعادل، Qtظرفیت جذب یون جیوه در زمان t و k_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول می‌باشد. برای به دست آوردن Q از رابطه زیر استفاده می‌شود.

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m$$

در رابطه بالا C_0 غلظت اولیه، C_e غلظت نهایی، V حجم محلول و m جرم جاذب می‌باشد.

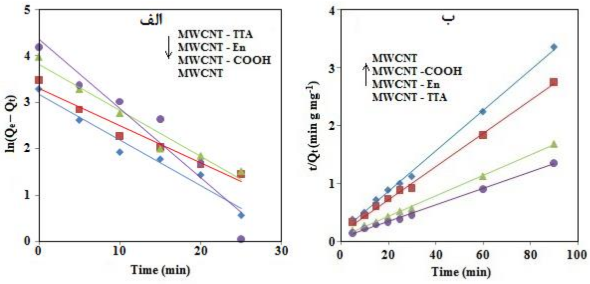
مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می کند و بر مبنای جذب فاز جامد می باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکا ن‌های اشغال نشده است. شکل خطی مدل سینتیکی

شبه مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$t/Q_t = 1/ (K_2\, Q_{e2}) + (1/Q_e)\, t$$

در معادله بالا Q_e ظرفیت جذب یون جیوه در حالت تعادل، Q_tظرفیت جذب یون جیوه در زمان t و k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه اول می‌باشد.

نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر یون‌های کروم در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- الف) نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول ب) نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم برای حذف یون کروم با غلظت اولیه ۱۰ ppm

با توجه به شکل ۸الف) مشخص است که دو جاذب عاملدار شده دارای عرض از مبدا بیشتری نسبت به جاذب عاملدار نشده و جاذب اکسید شده هستند که این نشان دهنده بیشتر بودن ظرفیت جذب در جاذب‌های عاملدار شده به دلیل وجود سایت‌های جذب بیشتر دو گروه نیتروژنی در MWCNT-En و سه گروه نیتروژنی در MWCNT-TTA به ازای هر گروه کربوکسیلیک در جاذب MWCNT-COOH می‌باشد. همچنین جاذب MWCNT-TTA نیز به دلیل وجود سه گروه نیتروژنی نسبت به جاذب MWCNT-En که دارای دو گروه نیتروژنی است دارای عرض از مبدا بیشتر و در نتیجه ظرفیت جذب بیشتر می‌باشد.

با توجه به شکل ۸ ب) می‌توان دریافت که دوجاذب عاملدار به دلیل بیشتر بودن ظرفیت جذب در نتیجه وجود سایت‌های جذب بیشتر دارای عرض از مبدا کمتری نسبت به دو جاذب عاملدار نشده و اکسید شده می‌باشند.

داده‌های مربوط به این دو مدل سینتیکی در جدول ۱ نشان داده شده است.

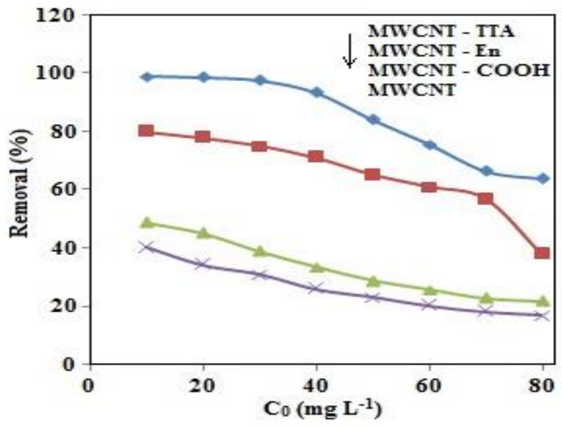
جدول ۱- داده‌های سینتیکی

	First order	Scond order
	R^2	R^2
CNT	0.96	0.98
CNT-COOH	0.97	0.99
CNT-en	0.95	0.99
CNT-TTA	0.89	0.99

با توجه به جدول ۱ مشخص است که میزان R^2 مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای هر چهار جاذب نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بیشتر است که این می‌تواند نشان دهنده همخوانی بیشتر داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم باشد. اما همانطور که قبلا ذکر شد، با توجه به اینکه میزان R^2 به دست آمده با استفاده از هر دو مدل بالای ۰/۹ می‌باشد باید از میزان انحراف Q_e تجربی با Q_e به دست آمده از مدل سینتیکی استفاده کرد تا مشخص گردد که واکنش جذب با کدام مدل سینتیکی همخوانی دارد. با به دست آوردن میزان انحراف از جدول ۱ کاملا مشخص است که میزان انحراف جاذب اکسید نشده یعنی MWCNT از مدل شبه مرتبه اول کمتر و میزان انحراف جاذب‌های اکسید شده و عاملدار شده یعنی MWCNT-COOH، MWCNT-En و MWCNT - TTA از مدل شبه مرتبه دوم کمتر است. بنابراین جاذب اکسید نشده از مدل شبه مرتبه اول و سه جاذب دیگر از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند.

مطالعه ایزوترم

برای مطالعه ایزوترم‌ها از هشت غلظت اولیه ۸۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر کروم استفاده شده است. شکل ۹ درصد حذف کروم را در غلظت‌های اولیه مختلف نشان می‌دهد.

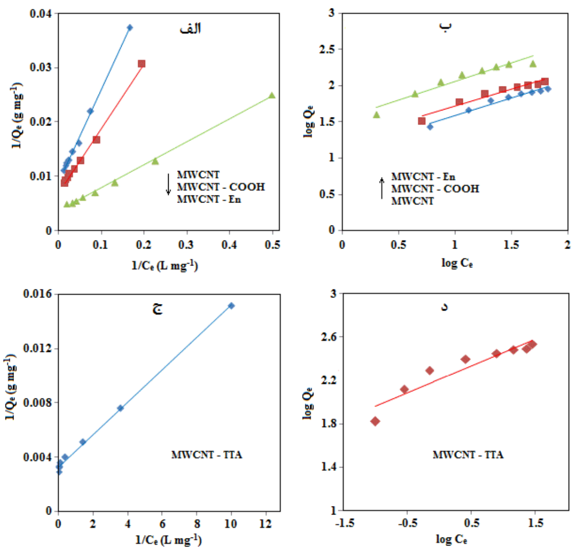


شکل ۹- تاثیر غلظت اولیه یون کروم بر درصد حذف

با توجه به شکل میزان حذف یون‌های کروم در غلظت اولیه ۲۰ ppm به وسیله جاذب MWCNT – TTA برابر٪۹۸/۶ است. در این شرایط بازده حذف برای جاذب‌های CNT – En، MWCNT – COOH و MWCNT به ترتیب برابر٪۷۸، ٪۴۵ و ٪۳۴ می‌باشد. این نتایج اثبات می‌کنند که میزان کارایی MWCNT – TTA به علت کارایی بیشتر عامل نشانده شده بر روی نانولوله‌های کربنی از سه عامل دیگر بیشتر می‌باشد.

نمودار خطی مدل ایزوترم جذب فرندلیچ و لانگمویر در محدوده غلظتی ۸۰-۱۰ میلی گرم از یون‌های کروم در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

در مدل لانگمویر عرض از مبدا برابر معکوس ماکزیمم ظرفیت جذب می‌باشد. با توجه به شکل ۱۰ الف و ج) مشخص است که جاذب عاملدار شده CNT-TTA به دلیل بیشتر بودن سایت‌های جذب درای عرض از مبدا کمتری نسبت به سه جاذب دیگر می‌باشد و ماکزیمم ظرفیت جذب در آن بیشتر است.



شکل ۱۰- نمودار جذب لانگمویر (الف،ج) و نمودار جذب فرندلیچ (ب،د) برای حذف یون Cr (VI)

با استفاده از شکل ۱۰ ب و د) مقدار K_f برای هر جاذب از روی عرض از مبدا به دست آمد. این پارامتر برای چهار جاذب MWCNT، MWCNT-COOH، MWCNT-En و MWCNT-TTA به ترتیب برابر ۱۲/۴۴، ۱۷/۶۶، ۳۴/۹۱ و ۱۶۲/۵ به دست آمد. با توجه به اینکه مقدار K_f نشان دهنده ماکزیمم ظرفیت جذب است مشخص است که جاذب MWCNT-TTA دارای بیشترین ظرفیت جذب می‌باشد.

جدول ۲- داده‌های ایزوترم‌های جذب

	Langmuir		Freundlich	
	Qm(mg/g)	R^2	K_f	R^2
CNT	125	0.99	12.44	0.96
CNT-COOH	166.66	0.99	17.66	0.95
CNT-en	333.33	0.99	34.91	0.93
CNT-TTA	333.33	0.99	162.5	0.88

با توجه به جدول ۲ میزان 1/n برای هر چهار جاذب بین صفر و یک است که نشان دهنده مطلوب بودن جذب می‌باشد. میزان ماکزیمم ظرفیت جذب برای CNT برابر ۱۲۵، برای CNT-COOH برابر ۱۶۶و برای CNT-En و CNT-TTA برابر ۳۳۳ میلی گرم بر گرم می‌باشد. مشاهده می‌شود که میزان ظرفیت جذب دو جاذب عاملدار شده به علت وجود عامل‌های موثر جذب و

همچنین وجود تعداد بیشتری از سایت‌های جذب یون‌های کروم از دو جاذب دیگر بیشتر است. همچنین می‌توان مشاهده نمود که میزان R^2 هر چهار جاذب برای ایزوترم جذب لانگمویر برابر ۰/۹۹ و بیشتر از ایزوترم جذب فرندلیچ است که نشان دهنده این است که فرایند جذب بر روی هر چهار جاذب به صورت تک لایه می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از روش CVD برای سنتز نانولوله های کربنی استفاده شده است. برای ساخت کاتالیست پوسته تخم مرغ/آهن، فلز فعال آن با سه درصد ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ با روش تلقیح بر روی پوسته تخم مرغ نشانده شد. نتایج نشان دادند بازده تولید نانولوله-های کربنی در دمای ۸۰۰ °C بیشتر از دمای ۷۰۰ °C بوده و در ۱۵٪ آهن حاکثر می‌شود. نانولوله‌های تولید شده پس از اکسید شدن با استفاده از تریس(۲-آمینو اتیل)آمین و اتیلن دی آمین عاملدار شدند و به همراه نانولوله‌های اکسید شده و اکسید نشده به عنوان جاذب برای حذف یون کروم مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که جاذبی که با عامل تریس(۲-آمینو اتیل)آمین عاملدار شده است دارای بیشترین ظرفیت جذب می‌باشد. ظرفیت ماکزیمم جذب در این جاذب برابر ۳۳۳ mg/g است.

منابع

[1] Chaudhary S. K., Singh K. K. Complex Phenomenal Growth of Multi-walled Carbon Nanotubes in Conventional Arc Discharge Process, *scientific reports*., 74: 2043-2048(2021).

[2] Raid I., Mayyadah H. M., Abdulrahman, , K. A. Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application, *Physica E.*, 119: 113997 (2020).

[3] Greef D. N., Zhang L., Magrez A. Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical Properties of carbon fibers, *Diam Relat Mater*., 51: 39–48 (2015).

[4] Vemna B., Sewani H., Balomajumder C. Synthesis of carbon nanotubes via chemical vapor deposition: an advanced application in the Management of Electroplating Effluent, *RESEARCH ARTICLE*., 27:14007–14018 (2020).

[5]Krasnovskii A. N., Kishchuk P. S. Effect of catalyst mass on CVD synthesis of carbon nanotubes, *catalysts*., 90: 721-725 (2017).

[6] Su M., Zheng B., Liu J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, *Chem. phys. Lett*., 322(5): 321-326 (2000).

[7] Delzeit L., Chen B., Cassell A., Stevens R., Nguyen C., Meyyappan M. Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. *Chem. phys. Lett*., 348(5): 368-374 (2001).

[8] Susana A. N., Somenath M. Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube–zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, *Journal of Colloid and Interface Science*., 375(7): 154–159 (2012).

[9] Tawabini B., Al-Khaldi S., Atieh M., Khaled M. Removal of mercury from water by multi-walled carbon nanotubes, *Water Sci. Technol*., 61(3): 591-598 (2010).

[10] Ahmadpour A., Eftekhari N., Ayati A. Performance of MWCNTs and a low-cost adsorbent for Chromium(VI) ion removal, *J Nanostruct Chem*., 4(1): 171–178 (2014).

[11] Adra A., Morin G., Ona-Nguema G., Brest J. Arsenate and arsenite adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for arsenic immobilization after neutralization of acid mine drainage, *Appl. Geochem.*, 64, 2-9 (2016).

[12] Alijani H., Hossein Beyki M.., Shariatinia Z., Bayat M., Shemirani F. A new approach for one step synthesis of magnetic carbon nanotubes/diatomite earth composite by chemical vapor deposition method: application for removal of lead ions, *Chem. Eng. J*., 253: 456–463 (2014).

[13] Hossein Beyki M., Alijani H., Ghasemi M. H. Melamine-anchored magnetic multiwall carbon nanotubes: tailoring functional groups reactivity for efficient adsorption of anionic dye, *Desalination and Water Treatment.*, 57(43): 20565–20573 (2016).

Chromium Adsorption by Using of MWCNT: Synthesized on Egg – Shell

Hassan Alijani *

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract:

In this research multiwall carbon nanotube (MWCNT) was synthesized by chemical vapor deposition method on iron doped egg – shell as an efficient catalyst and substrate. As employed substratehas low cost moreover, iron fragment induce superparamagnetic property on as synthesized MWCNT. As synthesized material (at 800°C and 15% catalyst) was functionalized with ethylenediamine (En) as well as triethylenetetramine (TTA).Prepared material was characterized with XRD, TGA, FT – IR and Raman techniques. Effect of iron percentage on the MWCNT yield and effect of temperature on the product quality was also investigated. In view of practical application, as synthesized MWCNT, oxidized MWCNTand amine functionalized MWCNT were employed for Cr (VI) removal from aqueous solution. Effective parameters on adsorption efficiency such as pH, contact time and adsorbent dosage were optimized. Kinetic and isotherm study revealed that chromium adsorption by modified adsorbents followed second order and Langmuir adsorption model with the equilibrium time of 30 min and adsorption capacity of 125 and 166.6 mg g^{-1} using MWCNT and oxidized CNT and 333.3 mg g^{-1} with both amine functionalized MWCNT.

Keywords: Multiwall carbon nanotube; Chromium; Egg – shell

---

*Corresponding author: h.alijani@scu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۱۰

جذب یون‌های نیکل دوظرفیتی از محلول‌های آبی با بکارگیری نانوسیلیکا استخراج شده از پوسته برنج و عامل‌دار شده با دندریمر پلیمر

علی اکبر اصغری‌نژاد، مرتضی فقیهی، محسن اسماعیل‌پور*

گروه شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده: *پژوهش حاضر یک استراتژی سنتزی بمنظور تهیه سیلیکا منفذدار با بکارگیری مواد طبیعی و دورریز از پوسته برنج بعنوان منبع سیلیکا را نمایش می‌دهد. در مرحله بعد مولکول‌های دندریمر پلیمر ساپورت شده بروی نانوسیلیکا با گروه‌های آمینی سنتز شدند. خصوصیات و ویژگی‌های نانوساختارهای سنتزی با بکارگیری تکنیک‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز حرارتی (TGA)، توزیع اندازه ذرات (DLS) و جذب-واجذب گاز نیتروژن (BET) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اندازه ذرات و مورفولوژی جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) بررسی شدند. مطالعات سینتیکی جاذب بمنظور حذف یون‌های نیکل از پساب و محلول‌های آبی نشان‌دهنده آن است که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ماکزیمم مقدار جذب نیکل دو ظرفیتی برابر با ۹۱ درصد می‌باشد. علاوه بر این، جاذب قابلیت بازیابی و استفاده مجدد برای ۶ مرتبه بدون کاهش جدی در فعالیت را دارا می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *خاکستر پوسته برنج، نانوسیلیکا، دندریمر پلیمر، یون‌های نیکل، حذف مؤثر، جذب سینتیکی*

مقدمه

یون‌های فلزی سنگین در پساب‌های صنعتی به عنوان یک تهدید جدی برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست شناخته شده‌اند و از اینرو حذف آنها و پایش مداوم غلظت آنها بعنوان یک موضوع حیاتی و مهم مورد توجه قرار گرفته است. اگر چه بعضی از این یون های فلزی بعنوان مواد معدنی خوراکی برای متابولیسم بشر لازم و ضروری هستند اما تمامی آنها در غلظت‌های بالا سمیت بالقوه‌ای را از خود نشان می‌دهند [۱]. از اینرو در سالیان اخیر فرآیندهای گوناگونی همچون بیولوژیکی و شیمی فیزیکی شامل روش‌های جذبی، تبادل یونی، رسوب‌دهی، جذب زیستی، اسمز معکوس و فیلتراسیون بمنظور حذف یون‌های فلزی از آب‌های آلوده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲]. از بین روش های ذکر شده، بکارگیری تکنیک های جذبی و ترکیبات آلی کئوردینه کننده بمنظور حذف یون های فلزی سنگین بدلیل خصوصیات سازگار با محیط، پایداری، هزینه تولید پایین و تأثیرپذیری بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند[۳]. نیکل یکی از فلزات سنگین خطرناک و مضر در محیط زیست می‌باشد، که می‌تواند اثرات سوء از جمله انواع سرطان‌ها و بیماری‌های صعب العلاج را در انسان ایجاد کند. نیکل می‌تواند بر گیاهان، جانداران و آبزیان اثرات مضری داشته باشد که از جمله‌ی آن ها از بین رفتن گیاهان، موجودات زنده و تغییرات ژنتیکی در آنها می‌باشد [۴]. به طور کلی نیکل می‌تواند هنگام

* Mesmaeilpour@nri.ac.ir

استخراج فلزات از معادن به همراه سایر فلزات به صورت ترکیبی و یا رگه‌ای در کنار فلزات دیگر ا ستخراج شده و در هنگام رفع ناخالصی و پالایش فلزات که توسط حرارت و ذوب فلزات انجام می‌شود، آزاد شده و وارد محیط زیست شود. همچنین نیکل کاربرد صنعتی وسیعی از جمله آبکاری سایر فلزات دارد که می‌تواند به راحتی از طریق فا ضلاب صنعتی یا تماس مستقیم وارد آب و خاک و حتی هوا شود [۵].

در سالیان اخیر سنتز ذرات با اندازه نانو بعنوان یک موضوع تحقیقاتی رو به رشد در علوم شیمیایی، مواد و در تطابق با توسعه گسترده نانوتکنولوژی شناخته شده‌اند [۶]. خصوصیات و ویژگی های کاهش اندازه ذرات موجب توسعه کاربردهای جدید در ناحیه هایی همچون جذب، کا تالیستی، نوری و الکترونیک شده‌اند [۷].

دندریمرها دسته جدیدی از نانوساختارهای پلیمری با انشعاب‌های فراوان می‌باشند که همگی از یک هسته منشا گرفته‌اند و به عنوان ماکرو مولکول‌هایی با ساختار شاخه‌ای سه بعدی توصیف می‌شوند [۸]. دندریمرها دارای ویژگی‌هایی از قبیل اندازه کنترل شده، گرانروی ذاتی، بالاترین درجه ایجاد شاخه، تک پاشیدگی، حلالیت در آب، گروه‌های سطحی تغییرپذیر و وجود حفره‌های درونی هستند. این قابلیت های منحصربه فرد، منجر به طراحی دندریمرهای جدید برای کاربردهای متنوع در زیست پزشکی، تصفیه آب، سامانه های حامل، نانومواد، کاتالیزگر و ...شده است [۱۰ و ۹].

در سالیان اخیر توسعه سنتز سریع جاذب‌های سبز، مقرون بصرفه و غیر سمی از ضایعات کشاورزی بعنوان یک مو ضوع در حال توسعه مورد توجه قرار گرفته است. پوسته برنج یک محصول کم ارزش از آ سیاب پو سته برنج می‌با شد که محتوای سیلیکای موجود در آن حدود ۹۴ درصد شناخته شده است [۱۱]. سیلیکا بعنوان یک ماده صنعتی بسیار مهم دارای کاربردهای گسترده‌ای می‌با شد بویژه نانوذرات سیلیکا بدلیل ناحیه سطح ویژه بالا مورد تو جه ز یادی قرار گرفته‌ا ند و دارای کاربرد های کلیدی در زمینه های گو ناگون همچون عایق، سنسور، جداسازی و کاتالیست می‌باشند [۱۲]. امروزه روش‌های گوناگونی به منظور سنتز این نانوذرات با کنترل اندازه، مورفولوژی و تخلخل شناخته شده‌اند اما یکی از معایب اکثریت این روش‌ها شامل هزینه بالا می‌با شد. همچنین بسیاری از روش‌های سنتزی نانو سیلیکا نیازمند دمای بالا، فشار بالا و محیط اسیدی قوی می‌باشند [۱۳]. از اینرو در کار حاضر ابتدا نانوسیلیکا با بکارگیری یک روش ساده و مقرون بصرفه از پوسته برنج بعنوان یک منبع قابل دسترس و ارزان استخراج شد (**طرح ۱**) و پس از عامل‌دار شدن با دندریمر پلیمرهای اشباع شده با گروه‌های آمینی (**طرح ۲**) بعنوان یک جاذب مؤثر و قابل بازیافت در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب بمنظور حذف نیکل دوظرفیتی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت‌های موادشیمیایی مرک و آلدریچ خریداری شدند. همه مواد دیگر در درجه تجزیه‌ای هستند و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف سنجی تبدیل‌فوریه مادون‌قرمز (FT-IR) از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Shimadzu FT-IR 8300 انجام شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تصاویر در میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلیپس EM208 با افزایش ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت به‌دست آمد و پراش نور دینامیکی (DLS) با دستگاه HORIBA-LB550 بدست آمد. سطح BET و تخلخل کاتالیزور از جذب-واجذب ایزوترم نیتروژن بوسیله روش(Brunauer-Emmett-Teller (BET مشخص شد و تعیین اندازه حفره توزیع بوسیله‌ی روش Barrett-Joyner-Halenda (BJH) بدست آمد. ترموگرام‌های TGA در دستگاه Perkin Elmer و با استفاده از گاز حامل N_2 و سرعت تغییر دمایی ^{o}C min^{-1} ۲۰ مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت یون‌های نیکل در محلول با بکارگیری پلاسمای جفت شده القایی مورد بررسی قرار گرفت (ICP, analysis (Varian, Vista-pro).

سنتز نانوذرات سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج و عامل‌دار شده با نانوذرات پالادیوم کپسوله شده با دندریمر پلیمر

در ابتدا پوسته برنج چندین بار با آب و اتانول به منظور حذف آلودگی‌ها شسته شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. پوسته برنج موردنظر به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در یک کوره آزمایشگاهی قرار گرفت. سپس به ۵ گرم از خاکستر پوسته برنج حاصل شده ۳۰۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱ مولار اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. پودر سفید تولید شده چندین بار با آب و اتانول شسته شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس ۳ گرم از سیلیکا استخراج شده با ۲ گرم سدیم هیدروکسید مخلوط شد و در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. پودر بدست آمده در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب حل شد و محلول حاصل فیلتر شد و باقیمانده با ۵۰ میلی‌لیتر آب گرم شسته شد. بنابراین در این حالت محلولی از سدیم سیلیکات حاصل شد. سپس ۴ میلی‌لیتر استیک اسید به محلولی از سدیم تری‌متیل آمونیوم برمید (۲ گرم) و ۵۰ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید ۲ مولار اضافه شد و سپس محلول حاصل به مدت ۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس این محلول در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قطره به قطره و تحت چرخش مکانیکی شدید به ۳۰ میلی‌لیتر محلول سدیم‌سیلیکات (۱۰ درصد وزنی) اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط قرار گرفت. پودر سفید تشکیل شده با استفاده از سانتریفیوژ فیلتر شد و چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به رسوب حاصل اضافه شد و pH مخلوط با هیدرو کلریدریک اسید ۲ مولار به ۲ نزدیک شد و به مدت ۱ ساعت در معرض امواج فرا صوت قرار گرفت. پس از انجام واکنش هیدروترمال در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، نانوذرات تولیدی با بکارگیری سانتریفیوژ جمع آوری، شسته و در دمای محیط خشک شد. در نهایت رسوب حاصل در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت به منظور تهیه نانوذرات سیلیکا کلسینه شد [۱۴] (**طرح ۱**).

سنتز نانوذرات سیلیکای عامل‌دار شده با ۳-(تری اتوکسی سایلیل)-پروپیل آمین ($nSiO_2-NH_2$)

۱ گرم از نانوسیلیکا به ۰,۳۵۲ گرم از ۳-(تری‌اتوکسی سایلیل)-پروپیل آمین (۲ میلی‌مول) در ۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس مخلوط تا دمای محیط سرد شد و محصول جامد با سانتریفیوژ جداسازی و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با آب و اتانول شسته شد و نهایتاً در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد [۱۴].

طرح ۱: یک مسیر مقرون به صرفه، مؤثر از لحاظ انرژی و سبز برای استخراج نانوسیلیکا از پوسته برنج.

سنتز $MA1-nSiO_2$

۱ گرم از نانوذرات SiO_2-NH_2 به محلول در حال چرخش مکانیکی متیل آکریلات (۰,۴۲ گرم، ۵ میلی‌مول) در ۵ میلی‌لیتر متانول اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با سانتریفیوژ جدا سازی شد و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با متانول گرم شسته شد و نهایتاً در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون خلاء خشک شد [۱۴].

سنتز $NH_2(1)-MA1-nSiO_2$

به یک مخلوطی از $MA1-nSiO_2$ در ۵ میلی‌لیتر متانول، ۱,۲ میلی‌لیتر بیس-۳-(آمینوپروپیل)آمین (۱۰ میلی‌مول) اضافه شد و

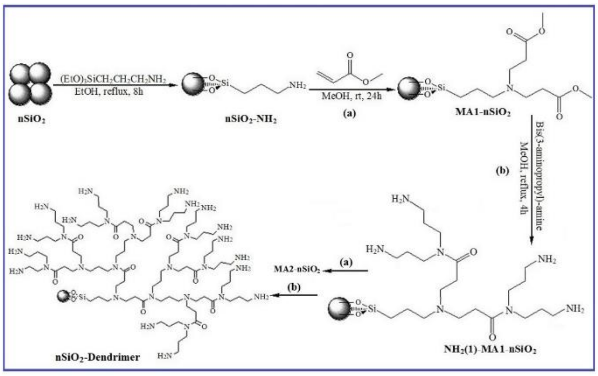
مخلوط واکنش تحت شرایط رفلاکس به مدت ۴ ساعت یا تحت تابش مایکروویو (۲۰۰ وات) به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. سپس محصول نهایی با بکارگیری سانتریفیوژ جداسازی و با متانول گرم به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون خلاء خشک شد [۱۴].

سنتز نانوذرات سیلیکای عامل‌دار شده با مولکول‌های دندریمر پلیمر ($nSiO_2$-Dendrimer)

به محلولی از متیل‌آکریلات (۱۰ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر متانول، ۱ گرم نانوذرات NH_2(1)-MA1-$nSiO_2$ اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی MA2-$nSiO_2$ با بکارگیری ساتریفیوژ جداسازی و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با متانول گرم شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون خلاء خشک شد. سپس به ۱ گرم از نانوذرات MA2-$nSiO_2$ در ۱۰ میلی‌لیتر متانول، ۲٫۴ میلی‌لیتر بیس-۳-(آمینوپروپیل)آمین (۲۰ میلی‌مول) اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۴ ساعت تحت شرایط رفلاکس یا تابش مایکروویو (۲۰۰ وات، ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. محصول نهایی با بکارگیری سانتریفیوژ جداسازی و با متانول گرم به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده شسته شد و نهایتاً در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون خلاء خشک شد [۱۴].

نتایج و بحث

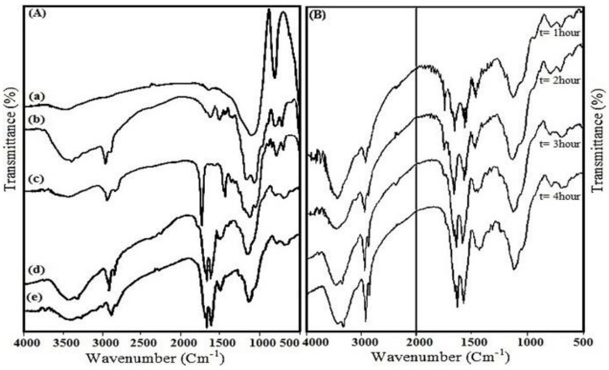
در ابتدا نانوذرات سیلیکا با یک توزیع اندازه باریک و ناحیه سطحی بالا از پوسته برنج سنتز شدند. **طرح ۱** مراحل سنتزی برای تهیه نانوذرات سیلیکا ($nSiO_2$) را نشان می‌دهد. سپس این نانوسیلیکا سنتزی با مولکول‌های دندریمر عامل‌دار شده و خصوصیات و ویژگی‌های آن با بکارگیری تکنیک‌های FT-IR، TEM، FE-SEM، DLS و TGA مورد بررسی قرار گرفت.



طرح ۲: شماتیک سنتز نانوذرات سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج و عامل‌دار شده با دندریمر پلیمر

شکل ۱ طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات $nSiO_2$، $nSiO_2$-NH_2، MA1-$nSiO_2$، NH_2(1)-MA1-$nSiO_2$ و $nSiO_2$-Dendrimer در دامنه عدد موجی ۴۰۰۰-۵۰۰ Cm^{-1} را نشان می‌دهد. پیک‌های قابل شناسایی در دامنه ۱۱۵۰-۱۰۰۰ Cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند Si-O در ساختار Si-O-Si مربوط می شود (شکل 1Aa). همچنین باندهای جذبی در Cm^{-1} ۱۶۵۰-۱۶۲۰ به ارتعاشات خمشی H-O-H اختصاص داده می‌شود [۱۴]. علاوه براین وجود یک پیک پهن در اطراف Cm^{-1} ۳۴۰۰ تأییدکننده ارتعاشات کششی مولکول‌های آب می‌باشد. حضور پیک‌ها در ناحیه‌های ۱۱۵۰-۱۰۰۰، ۱۴۱۰-۱۴۰۰ و Cm^{-1} ۱۵۴۳ که به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، ارتعاشات کششی C-N و ارتعاشات خمشی N-H مرتبط می‌باشد تشکیل نانوذرات $nSiO_2$-NH_2 را تأیید می‌کند (شکل Ab ۱). همچنین حضور چندین پیک با شدت متوسط در ناحیه ۲۹۸۵-۲۸۰۸ و Cm^{-1} ۳۳۸۶-۳۱۶۵ مرتبط با ارتعاشات کششی C-H گروه‌های پروپیل و N-H می‌باشد [۱۴]. تبدیل کامل آمین (نانوذرات $nSiO_2$-NH_2) به استر (MA1-$nSiO_2$) و استر به آمید (-NH_2(1) MA1-$nSiO_2$) نیز با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد تأیید قرار گرفتند. حضور پیک‌های جذبی در ناحیه‌های ۲۹۸۵-۲۸۱۰، ۱۷۳۵، ۱۳۸۷، ۱۳۱۰-۱۲۵۰، ۱۲۰۵-۱۱۶۵ و Cm^{-1} ۱۱۵۰-۱۰۰۰ به ترتیب مرتبط با ارتعاشات C-H (کششی)، C=O (استر، کششی)، CH_3 (خمشی)، C-O (کششی)، C-N (کششی) و Si-O-Si (کششی) می‌باشد که حضور نانوذرات MA1-$nSiO_2$

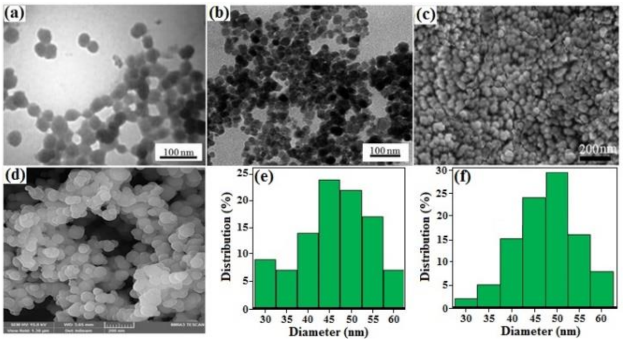
را در شکل Ac ۱ تأیید می کند. علاوه بر این پیک‌های جذبی در $1641\ Cm^{-1}$ که اختصاص به نانوذرات $NH_2(1)$-MA1-$nSiO_2$ و $nSiO_2$-Dendrimer دارند در طیف FT-IR شکل ۱ Ad,e نشان داده شده است [۱۴]. همچنین حضور پیک‌های جذبی در ۳۴۰۰ (O-H کششی)، ۳۳۸۰-۳۱۵۰ (N-H کششی)، ۲۹۸۵-۲۸۱۰ (C-H کششی)، ۱۴۷۰-۱۴۶۰ (CH_2 خمشی)، ۱۲۰۵-۱۱۶۵ (C-N) و $1000-1150\ Cm^{-1}$ (Si-O-Si کششی) نشان‌دهنده حضور نانوذرات $NH_2(1)$-MA1-$nSiO_2$ و $nSiO_2$-Dendrimer در طیف FT-IR می‌باشند (شکل ۱Ad,e).



شکل ۱: (A) طیف FT-IR نانوذرات $nSiO_2$ (a)، $nSiO_2$-NH_2 (b)، (c) MA1-$nSiO_2$، NH_2(A)-MA1-$nSiO_2$ (d) و $nSiO_2$-Dendrimer (e)، (B) مانیتورینگ تبدیل نانوذرات MA2-$nSiO_2$ به $nSiO_2$-Dendrimer با طیف‌سنجی FT-IR

بمنظور بررسی تبدیل کامل مرحله آمیداسیون، رفلاکس مخلوط نانوذرات استر MA2-$nSiO_2$ و بیس(۳-آمینوپروپیل) آمین در حضور ۵ میلی‌لیتر متانول انجام گرفت و پیشرفت واکنش با طیف‌سنجی FT-IR در هر ساعت مورد بررسی قرار گرفت که حذف پیک استری در $1735\ Cm^{-1}$ و پدیدار شدن پیک آمیدی در $1641 Cm^{-1}$ تأیید کننده انجام واکنش و تبدیل استر به آمید می‌باشد (شکل 1B) [۱۴]. تبدیل کامل نانوذرات استری به آمیدی بعد از ۴ ساعت از انجام واکنش در شرایط رفلاکس انجام شد.

بررسی اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکرسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و متوسط اندازه ذرات (D.L.S) تصاویر میکرسکوپ الکترونی عبوری، میکرسکوب الکترونی روبشی و توزیع اندازه ذرات نانوذرات سنتزی در شکل۲ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۲a نشان داده شده است اندازه ذرات نانوسیلیکات در توافق خوبی با نتایج توزیع اندازه ذرات و میکرسکوپ الکترونی روبشی می‌باشند. شکل c و e تصاویر FE-SEM و DLS نانوسیلیکات سنتزی را نمایش می‌دهند که این ذرات دارای مورفولوژی تقریباً کروی با یک قطر میانگین ۴۵ نانومتر می‌باشند [۱۴]. عامل‌دار شدن سطحی نانوذرات سیلیکا با مولکول‌های دندریمر پلیمر منجر به افزایش جزئی در اندازه ذرات به حدود ۵۰ نانومتر می شود. همچنین شکل d و f نشان‌دهنده مورفولوژی کروی (FE-SEM) و میانگین اندازه ذرات (DLS) ۵۰ نانومتر برای $nSiO_2$-Dendrimer می‌باشد که در تطابق عالی با تصویر TEM می‌باشند.

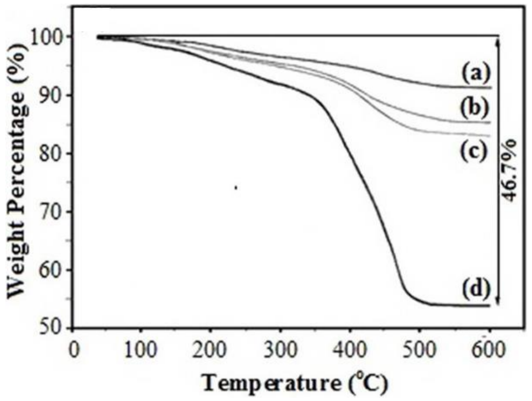


شکل ۲: تصاویر a TEM) نانوسیلیکا و b) $nSiO_2$-Dendrimer، تصاویر c FE-SEM) نانوسیلیکا و d) نانوذرات $nSiO_2$-Dendrimer ; نتایج توزیع اندازه ذرات برای e) نانوذرات سیلیکا و f) $nSiO_2$-Dendrimer.

پایداری حرارتی نانوذرات $nSiO_2$-NH_2، MA1-$nSiO_2$، $NH_2(1)$-MA1-$nSiO_2$ و $nSiO_2$-Dendrimer مطابق با شکل ۳ با آنالیز گرمایی TGA مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای TGA دو مرحله کاهش وزنی را نشان می‌دهد. اولین مرحله مربوط به حذف گروه‌های هیدروکسی و حلال‌های جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد در حالیکه کاهش وزنی مرحله دوم بخاطر حذف گونه های آلی بروی سطح نانوذرات سیلیکا می‌باشد [۱۴].

نتایج آنالیز حرارتی در جدول ۱ خلاصه شده است. کاهش وزنی ترکیبات آلی مشاهده شده برای نانوذرات $nSiO_2$-NH_2، MA1-$nSiO_2$، $NH_2(1)$-MA1-$nSiO_2$ و $nSiO_2$-Dendrimer

به ترتیب برابر با ۶٫۷۱، ۱۱٫۱، ۱۳٫۶۹ و ۴۳٫۲% می‌باشد. بر این اساس میزان تبدیل تئوری نانوذرات nSiO$_2$-NH$_2$ به MA1-nSiO$_2$ برابر با ۴۲%، MA1-nSiO$_2$ به NH$_2$(1)-MA1-nSiO$_2$ برابر با ۷۷ % و برای تبدیل NH$_2$(1)-MA1-nSiO$_2$ به nSiO$_2$-Dendrimer برابر با ۶۲% می‌باشد [۱۴].



شکل ۳: آنالیز حرارتی نانوذرات a) nSiO$_2$-NH$_2$، b) MA1-nSiO$_2$، c) NH$_2$(1)-MA1-nSiO$_2$ و d) nSiO$_2$-Dendrimer.

جدول ۱: نتایج آنالیز حرارتی (TGA) نانوذرات سنتزی.

نمونه	ترکیب آلی [wt%][a]	ترکیب آلی [mmolg^{-1}nSiO$_2$]	راندمان (درصد)
nSiO$_2$-NH$_2$	۶٫۷۱	۱٫۱۵	-
MA1-nSiO$_2$	۱۱٫۱۰۸	۰٫۴۸	۴۲
NH$_2$(1)-MA1-nSiO$_2$	۱۳٫۶۹۳	۰٫۳۷	۷۷
nSiO$_2$-Dendrimer	۴۳٫۲۸۴	۰٫۲۳	۶۲

[a] درصد کاهش وزنی در دامنه دمایی ۶۰۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد.

آنالیز جذب-واجذب نیتروژن

آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن (BET) اطلاعاتی را در مورد ناحیه سطح ویژه و تخلخل نانوذرات سنتزی را برآورده می‌سازد. مقادیر ناحیه سطح ویژه، قطر میانگین منافذ (مطابق با روش BJH) و حجم کلی منافذ و خلل و فرج ها در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. مطابق با این نتایج، ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات nSiO$_2$، NH$_2$(1)-MA1-nSiO$_2$ و nSiO$_2$-Dendrimer به ترتیب برابر با ۴۳۰٫۵، ۳۸۰٫۱ و ۳۵۰٫۲ m^2/g می‌باشد (جدول ۲) [۱۴].

جدول۲: نتایج BET برای نانوذرات nSiO$_2$، NH$_2$(1)-MA1-nSiO$_2$ و nSiO$_2$-Dendrimer.

ردیف	نانوذره	ناحیه سطحی ویژه (m^2/g)	حجم منافذ (cm^3/g)	میانگین شعاع منافذ (nm)
۱	nSiO$_2$	٤٣٠٫٥	۰٫۷۷	۱٫۸۱
۲	NH$_2$(1)-MA1-nSiO$_2$	۳۸۰٫۱	۰٫۷۱	۱٫۸۵
۳	nSiO$_2$-Dendrimer	۳۵۰٫۲	۰٫٦٥	۱٫۹۲

[a] محاسبه شده با روش BJH

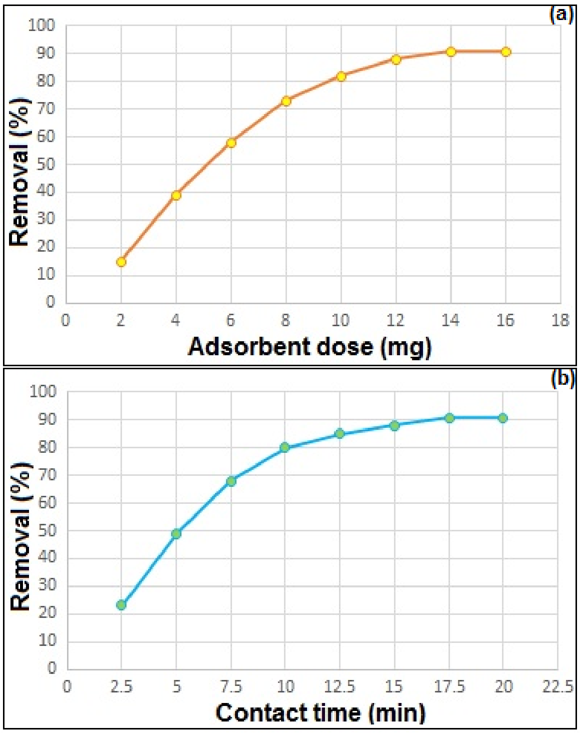
[b] نتایج BET کاتالیست بعد از بازیافت

تأثیر مقادیر جاذب بروی جذب یون‌های نیکل

مقادیر مختلف جاذب (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶ میلی‌گرم) در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول نیکل (۰٫۳ mmol/L) در دمای محیط بمنظور بررسی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۴a مشخص می‌باشد بهترین شرایط از لحاظ مقدار جاذب زمانی می‌باشد که از ۱۴ mg جاذب nSiO$_2$-Dendrimer استفاده شود و بکارگیری مقادیر بیشتر جاذب (۱۶ mg) تأثیری در عملکرد بهتر جذب نشان نمی‌دهد.

جذب سینتیکی

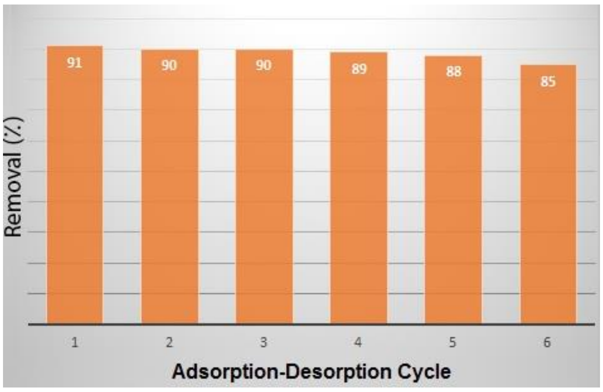
شکل ۴b میزان جذب یون‌های نیکل (غلظت اولیه mmol/L ۰٫۳) را بعنوان عاملی از زمان نشان می‌دهد. میزان جذب یون‌های نیکل با افزایش زمان تماس تا ۱۷٫۵ دقیقه افزایش می یابد که منجر به جذب ۹۱٪ از یون‌ها می‌گردد درحالیکه افزایش بیشتر زمان تماس (۲۰ دقیقه) تأثیری در عملکرد بهتر جذب نمایش نمی‌دهد. حضور گروه‌های فعال آمینی بروی مولکول‌های دندریمر، نسبت سطح به حجم بالا نانوجاذب سنتزی و همچنین افزایش نفوذ یون‌های نیکل در سطوح آزاد سطحی در تداخل‌های جامد-مایع از دلایل اصلی عملکرد عالی این جاذب می‌باشد. علاوه بر این کاهش سرعت جذب با افزایش زمان تماس بدلیل کاهش غلظت یون‌های باقیمانده در محلول و اشباع سایت‌های جاذب در شکل ۴b به وضوح مشاهده می‌شود.



شکل ٤: a) تأثیرات مقدار جاذب nSiO$_2$-Dendrimer بروی میزان جذب یون‌های نیکل دوظرفیتی، b) اثرات زمان تماس جاذب بروی جذب نیکل دوظرفیتی.

قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوجاذب

یک فاکتور حیاتی برای هر جاذب پیشرفته قابلیت استفاده مجدد و باز سازی ظرفیت جذب می‌با شد. دو امتیاز ویژه این نوع جاذب‌ها ظرفیت جذب بالا همزمان با خصوصیات واجذب عالی می‌با شد که تأثیر بسزایی در کاهش هزینه کلی سیستم دارد. از اینرو عملکرد جاذب برای ۶ مرتبه بازیافت و استفاده مجدد در شرایط بهینه جذب-واجذب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان می‌دهد که کاهش چشمگیری در میزان جذب و فعالیت جاذب مشاهده نمی‌شود (**شکل ۵**). این موضوع عملکرد عالی و پایداری نانوجاذب بعد از چرخه های متوالی جذب-واجذب را نشان می‌دهد.



شکل۵: بررسی اثرات جذب یون‌های نیکل در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب در حضور nSiO$_2$-Dendrimer.

نتیجه گیری

در این پژوهش nSiO$_2$-Dendrimer بعنوان یک جاذب مؤثر بمنظور حذف یون‌های نیکل از محلول‌های آبی سنتز شد که عملکرد جذب عالی از طریق کمپلکس یون‌های نیکل با گروه‌های آمینی ساپورت شده روی نانوسیلیکای استخراج شده از پوسته برنج را نشان می‌دهد. این جاذب دارای ویژگی‌هایی همچون سادگی روش و استفاده از مواد دور ریز در مراحل سنتزی، پایداری، قابلیت بازیافت و ا ستفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب می باشد. بنابراین nSiO$_2$-Dendrimer بعنوان یک نانوجاذب قدرتمند با عملکرد عالی قابلیت بکارگیری در حذف یون‌های فلزی از آلودگی‌های پسابی را دارا می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور استهبان و پژوهشگاه نیرو صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] Chiban M., Soudani A., Sinan F., Persin M. Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly Carpobrotus edulis plant, *Colloids Surf., B., 82:* 267-276 (2011)
[2] Rudnicki P., Hubicki Z., Kołodynska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams, *Chem. Eng. J., 252*: 362-373 (2014)
[3] Hu Z.T., Chen Z. Goei R., Wu W., Lim T.T. Magnetically recyclable Bi/Fe-based hierarchical nanostructures via self-assembly for environmental decontamination, *Nanoscale., 8*:12736-12746 (2016)

[4] Hatamie A., Parham H., Zargar B., Heidari Z. Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment, *J. Mol. Liq.*, *219*: 694-702 (2016)
[5] Xu G., Xie Y., Cao J., Tao, M., Zhang W.Q. Highly selective and efficient chelating fiber functionalized by bis(2-pyridylmethyl)amino group for heavy metal ions, *Polym. Chem*., *7*: 3874-3883 (2016)
[6] Dindarloo Inaloo I., Esmaeilpour M., Majnooni S., Oveisi A.R. Nickel-Catalyzed Synthesis of *N*-(Hetero) aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride, Chem. Cat. Chem., *12*: 5486-5491 (2020)
[7] He D., Garg S., Waite T.D. H_2O_2-mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species, *Langmuir*., *28*: 10266-10275 (2012)
[8] Dutta T., Jain N. K., McMillan, N. A. J., Parekh H. S. RETRACTED: Dendrimer nanocarriers as versatile vectors in gene delivery, *Nanomed. Nanotech. Biol. Med*., 6: 25-34 (2010)
[9] Uhrlandt S., in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, (2006).
[10] Tekade R., Kumar, P. V., Jain, N. K. Dendrimers in oncology: an expanding horizon, *Chem. Rev*., *109*: 49-87 (2009)
[11] Dash S., Mishra S., Patel S., Mishra B.K. Organically modified silica: synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules, *Adv. Colloid Interface Sci., 140*: 77-94 (2008)
[12] Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., Nadargi D.Y. Silica aerogel: synthesis and applications, *J. Nanomater.* 1 (2010)
[13] Ehrlich H., Demadis K.D., Pokrovsky O.S., Koutsoukos P.G. Modern views on desilicification: biosilica and abiotic silica dissolution in natural and artificial environments, *Chem. Rev., 110*, 4656-4689 (2010)
[14] Esmaeilpour M., Sardarian A., Javidi, J. Dendrimer-encapsulated Pd(0) nanoparticles immobilized on nanosilica as a highly active and recyclable catalyst for the copper- and phosphine-free Sonogashira-Hagihara coupling reactions in water, *Catal. Sci. Technol*., *6*: 4005-4019 (2016)

Absorption of Ni(II) Ions from Aqueous System Using Dendritic Polymer Supported on Nanosilica Extracted from Rice Husk

Ali Akbar Asgharinezhad, Morteza Faghihi, Mohsen Esmaeilpour*

Chemistry and Process Department, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

Abstract*:*

This study demonstrates a synthetic strategy for the preparation of porous SiO_2 using natural and waste materials from rice husks as the source of biosilica. Then, dendrimer polymer supported on nano silica with surface amino groups were fabricated. The synthesized nanostructures were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic light scattering (DLS). The morphologies of the adsorbent were characterized using a transmission electron microscope (TEM) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The adsorption kinetics studies of the novel adsorbent in removing nickel ions from wastewater showed that the maximum absorption amounts of Ni(Π) were 91% at 25 ^{o}C. Furthermore, the adsorbent could be regenerated for six cycles without significant loss of activity.

Keywords: Rice husk ash; Silica nanoparticles; Dendrimer polymer; Nickel ions; Removal efficiency; Adsorption kinetics

*Corresponding author: Mesmaeilpour@nri.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۱۳

تاثیر بازدارندگی عصاره گیاهی گزنه در خوردگی آلیاژ آلومینیومی

مجتبی محرم نژاد*[۱]، مهرناز شاهی[۲]

۱- کارشناسی ارشد رشته نانوشیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشگاه سمنان

چکیده: *خوردگی آسیبی شیمیایی و یا الکتروشیمیایی و بعضا بیولوژیکی، بین فلز و محیط اطراف آن است. در متداول‌ترین کاربرد عبارت خوردگی فولاد، می‌توان به معنی اکسیداسیون الکتروشیمیایی فلز در واکنش با اکسیدانی مانند اکسیژن یا سولفات‌ها اشاره کرد. یکی از راه‌های جلوگیری از خوردگی در صنایع استفاده از بازدارنده‌های آلی(طبیعی) و معدنی می‌باشد. بازدارنده یک ماده شیمیایی است که با اضافه‌شدن به یک محیط با غلظت کم، تحت مکانیسم‌های مختلف موجب کاهش سرعت خوردگی، کنترل، کاهش یا واکنش فلز با محیط می‌شود. با توجه به نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش بازدارنده‌ها را می‌توان بر مبنای میزان تأثیر و احتمال در هر یک از واکنش‌های ذکر شده به بازدارنده‌های آندی، کاتدی و یا مختلط تقسیم کرد. امروزه معرفی و استفاده از عصاره‌های گیاهی به عنوان بازدارنده به علت عدم سمیت و دسترسی آسان در سال‌های اخیر افزایش یافته است. عملکرد مناسب عصاره‌های گیاهی به عنوان بازدارنده را می‌توان به عملکرد ترکیبی این ترکیبات آلی در کنار همدیگر نسبت داد. این ترکیبات عموما ساختارهای مولکولی هستند که حضور پیوند دوگانه حلقه بنزنی، هترواتم و ... در آن‌ها مشاهده می‌شود. از دستگاه Ivium V21508, Vertex برای آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون استفاده شد. مشاهده شد که مهار با افزایش غلظت عصاره گزنه افزایش یافته و حداکثر بازده مهارکنندگی تا ۵۰۰ سی سی برای Al در غلظت ۱ مولار از اسید مشاهده، که داده‌های قطبش نشان داد که عصاره گزنه با مواد موثره مناسب به عنوان مهارکننده‌های خوب نوع آندی برای خوردگی آلیاژ Al عمل می‌کند. در نهایت، نمودارهای امپدانس Nyquist و bode توضیح می‌دهند که پاسخ امپدانس Al در محیط اسیدی از نیم دایره ساده تشکیل شده است.*

کلمات کلیدی: *خوردگی، بازدارنده‌های آلی، عصاره گیاهی گزنه، آزمون‌های EIS، نمودارهای امپدانس Nyquist و bode*

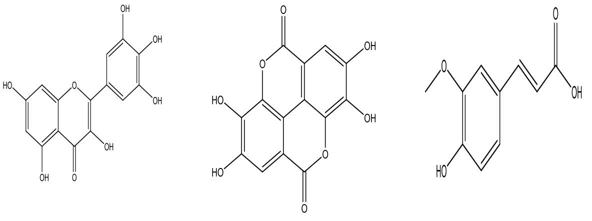
مقدمه

بیشتر فعالیت‌های بشری، به گونه‌ای، دستخوش پدیده خوردگی قرار گرفته‌اند [۱]. در متداول‌ترین کاربرد عبارت خوردگی فولاد، می‌توان به معنی اکسیداسیون الکتروشیمیایی فلز در واکنش با اکسیدانی مانند اکسیژن یا سولفات‌ها اشاره کرد. زنگ‌زدگی و تشکیل اکسیدهای آهن، نمونه‌ای شناخته شده از خوردگی الکتروشیمیایی است که این نوع آسیب معمولا منجر به تولید یک رنگ نارنجی مشخص می‌شود. همچنین خوردگی می تواند در موادی غیر از فلزات و فولاد مانند سرامیک‌ها یا پلیمرها وجود داشته باشد، گرچه در این زمینه اصطلاح "تخریب" بیشتر دیده می‌شود. خوردگی باعث کاهش خصوصیات مفید مواد و سازه‌ها از جمله مقاومت، ظاهر و نفوذپذیری مایعات و گازها نیز می‌شود [۲]. یکی از راه‌های جلوگیری از خوردگی در صنایع استفاده از بازدارنده‌های آلی(طبیعی) و معدنی می‌باشد. بازدارنده یک ماده شیمیایی

*Mojtabamoharramnezhad@gmail.com

است که با اضافه‌شدن به یک محیط با غلظت کم، تحت مکانیسم‌های مختلف موجب کاهش سرعت خوردگی، کنترل، کاهش یا واکنش فلز با محیط می‌شود. بازدارنده‌های خوردگی به سیستم‌های بسیاری از جمله سیستم‌های خنک‌کننده، واحدهای پالایشگاهی، عملیات شیمیایی، ژنراتور بخار، مخازن بالستیک و واحدهای تولید نفت و گاز، اضافه می‌شوند. بازدارنده‌های خوردگی برای محافظت از خوردگی فلزات، از جمله حفاظت موقت در حین ذخیره یا حمل و نقل و همچنین حفاظت موضعی مورد نیاز است؛ برای مثال، از آب نمک برای جلوگیری از خوردگی احتمالی ناشی از انباشت مقادیر کم و ایجاد مرحله تهاجمی، استفاده می‌شود. در یک فاز غیر تهاجمی، مانند روغن که یک بازدارنده کارآمد و سازگار با محیط است، اثر مناسبی را با غلظت کم ایجاد می کند[۳][۴]. با توجه به نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش بازدارنده‌ها را می‌توان بر مبنای میزان تأثیر و احتمال در هر یک از واکنش‌های ذکر شده به بازدارنده‌های آندی، کاتدی و یا مختلط تقسیم کرد [۵]. بازدارنده‌ها بر اساس ماهیت ترکیب شیمیایی به بازدارنده‌های آلی و غیرآلی طبقه‌بندی می‌شوند. تقسیم‌بندی دیگر اسیدشویی، سیستم‌های خنک‌کننده، منابع انتقال آب و یا صنایع نفت و گاز است، همچنین با توجه به نوع محیط، به بازدارنده‌های اسیدی، خنثی و یا قلیایی تقسیم می‌شوند [۶]. همچنین بر اساس مکانیسم بازدارندگی همانند جذب فیزیکی، جذب شیمیایی، تشکیل سد حفاظتی، مسدود ساختن سایت‌های فعال، اخلال در واکنش‌های الکترود و تغییر در خواص لایه دوگانه الکتریکی می‌توان انواع بازدارنده‌ها را تقسیم‌بندی نمود [۷]. از مشکلات اصلی بازدارنده های آلی می‌توان به گران بودن، سمی بودن و عدم‌سازگاری با محیط زیست اشاره کرد. از این رو استفاده از بازدارنده‌های دوست‌دار محیط‌زیست که بازدارنده‌های سبز نامیده می‌شوند، با کمترین مشکل آلودگی و سمی بودن ضروری به نظر می‌رسد. یکی از منابع اصلی بازدارنده‌های سبز، گیاهان موجود در طبیعت هستند. این منابع سبز به دلیل داشتن گروه‌های بسیار زیاد هیدروکسید و همچنین اتم‌های الکترونگاتیو همچون نیتروژن و گوگرد موجود در ترکیباتی نظیر سرتونین، تانن و غیره در ساختار گیاه باعث واکنش با سطح فلز شده و با ایجاد نمایه‌ای بر روی سطح فلز جلوگیری می‌کنند [۷]. امروزه معرفی و استفاده از عصاره‌های گیاهی با خاصیت دارویی به عنوان بازدارنده به علت عدم سمیت و دسترسی آسان در سال‌های اخیر افزایش یافته است [۸]. استفاده از عصاره گیاهان جهت جلوگیری از خوردگی به سال ۱۹۴۱میلادی برمی‌گردد، زمانی که تانین و مشتقات آن جهت جلوگیری از خوردگی بر روی فولاد استفاده شده است [۹]. این ترکیبات عموما ساختارهای مولکولی هستند که حضور پیوند دوگانه حلقه بنزنی، هترواتم و ... در آن‌ها مشاهده می‌شود [۱۰].

در این پژوهش بررسی خاصیت بازدارندگی عصاره گیاه گزنه بر روی خوردگی آلیاژی از آلومینیوم بررسی می‌شود. در شکل۱ چندین ساختار شیمیایی مواد موثره گیاه گزنه نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختارشیمیایی مواد موثره عصاره گیاهی گزنه

بخش تجربی

مواد اولیه

عصاره گیاه گزنه یک مولار از شهر فومن و اسید سولفوریک یک مولار به‌عنوان محیط خورنده اسیدی از شرکت مرک تهیه شد. صفحات آلومینیوم AA1005 به عنوان بستر فلزی جهت بررسی خواص ضدخوردگی عصاره گیاه گزنه از شرکت آلومینیوم ایران (ایرالکو) تهیه شد. همچنین اتانول و

استون صنعتی جهت شستشوی تجهیزات و وسایل مورد استفاده قرار گرفت.

روش کار

حدود ۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار عصاره گیاه گزنه در داخل دستگاه کلونجر ریخته و عصاره پودری شکل نهایی جمع‌آوری شد. قطعات آلومینیوم نرم با ابعاد ۱×۴۰×۱۰۰ میلی متر تهیه شدند. جهت حذف لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی آن و همین‌طور سایر آلودگی‌ها با استفاده از کاغذهای سنباده صیقل داده شدند. سپس با محلول استون و اتانول به منظور زدودن هرگونه چربی و آلودگی، در دستگاه فراصوت حمامی قرار گرفتند و پس از آن با استفاده از جریان هوای گرم خشک شدند. به‌منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، مساحت۱×۱ سانتی متر مربع از آن‌ها به عنوان سطح در تماس با محیط خورنده انتخاب شدند و بقیه سطح قطعات آلومینیومی با استفاده از آمیزه داغ موم زنبور و رزین کلوفونی عایق‌بندی شدند.

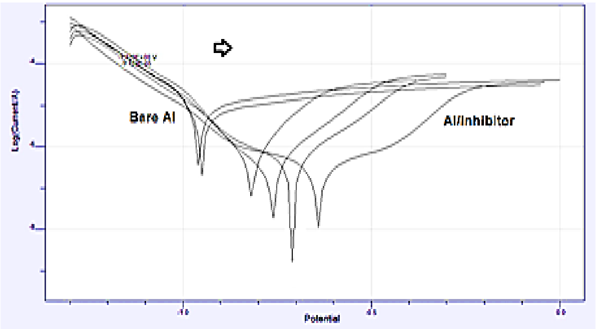
آزمون‌های الکتروشیمیایی

از دستگاه Ivium V21508, Vertex برای آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون استفاده شد. محدوده فرکانسی ۰,۰۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز برای آزمون EIS انتخاب شد. از سه الکترود کار، مرجع (SCE) و کمکی در سل الکتروشیمیایی استفاده شد و اندازه‌گیری‌ها در پتانسیل مدار باز (OCP) و در دامنه اغتشاش ۱۰ میلی‌ولت انجام گرفتند. در این پژوهش مساحت ۱ سانتی‌متر مربع از قطعات آلومینیومی آماده سازی شده در تماس با محلول‌های اسید سولفوریک ۱مولار خالص بدون بازدارنده و در حضور ۵۰۰ میلی‌لیتر از عصاره گیاه گزنه قرار گرفتند. سپس آزمون بالا در زمان‌های مختلف غوطه وری انجام پذیرفت. برای بررسی شیوه عملکرد بازدارندگی عصاره گیاه گزنه از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون نیز در فاز محلول پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری قطعات آلومینیومی در محلول‌های تهیه شده با سرعت روبش ۰,۵ میلی ولت بر ثانیه از OCP به کمک دستگاه و سل الکتروشیمیایی مشابه استفاده شده برای آزمون EIS انجام گرفت.

نتایج و بحث

قطبش پتانسیودینامیک

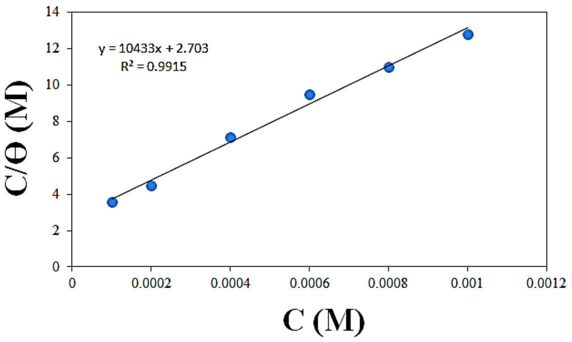
در شکل ۲ منحنی قطبش آندی و کاتدی را برای Al را در غلظت مشخص گفته شده اسید در حضور یا غیاب عصاره گیاه گزنه نشان می‌دهد. این ارقام نشان می‌دهد که علاوه بر عصاره گیاه گزنه، بر منحنی‌های قطبش آندی بر روی Al تاثیر گذاشته و این عصاره می‌تواند به عنوان بازدارنده‌های آندی طبقه‌بندی شود. منحنی‌های قطبش آندی برای آلیاژ، رفتار تافلی را نشان داده که نشان دهنده اکسیداسیون Al با انتقال بار به تشکیل Al^{3+} کنترل می‌شود.



شکل۲- منحنی پلاریزاسیون برای Al در اسید با غلظت ۱ مولار در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف عصاره گیاه گزنه در ۲۵ درجه سلسیوس

در محاسبه پوشش سطح (θ)، فرض بر این بود که مهار عمدتا به دلیل مسدود شدن سایت‌های فعال در سطح است. از این رو $\theta = \eta / 100$ بوده که تلاشی برای آزمایش ایزوترم های لانگمویر، تمکین و فرومکین انجام شد. مشخص شد که

ایزوترم جذب لانگمویر با داده‌های تجربی همانطور که در شکل ۳ مطابقت دارد، نشان داده شده است.

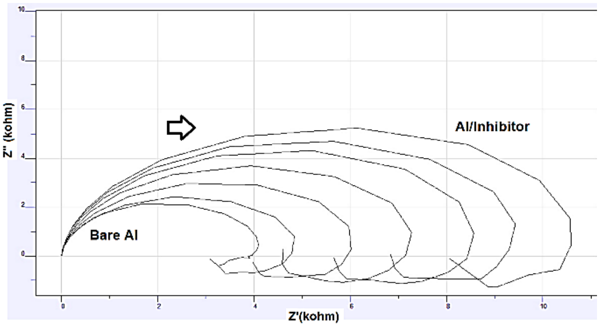


شکل۳- ایزوترم جذب لانگمویر از مهارکننده‌ها با استفاده از مقدار پوشش سطح محاسبه شده توسط مقاطع تافلی

نمودار C / θ در مقابل C برای عصاره گیاه گزنه، یک خط مستقیم با ضریب همبستگی نزدیک به ۱٫۰ را نشان داده این موضوع بیان می‌کند که جذب این مهارکننده به خوبی توسط ایزوترم جذب لانگمویر توصیف شده است. در ایزوترم لانگمویر، فرض بر این است که تمام سایت‌های جذب معادل بوده و احتمال جذب مولکول‌های عصاره در سایت‌های فعال مستقل از اشغال سایت‌های مجاور است.

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای امپدانس Nyquist و bode برای Al در غلظت مشخص شده از اسید سولفوریک در حضور و غیاب عصاره گیاه گزنه در شکل ۴ نشان داده شده است. نمودارهای امپدانس توضیح می‌دهند که پاسخ امپدانس از نیم دایره ساده تشکیل شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه نیم دایره با افزایش غلظت عصاره گیاه گزنه افزایش می‌یابد. تجزیه و تحلیل طیف های امپدانس برای نمودارهای مختلف Nyquist با تطبیق داده های آزمایشی به یک مدل مدار معادل ساده که شامل مقاومت محلول Rs و ظرفیت دو لایه (CPE) است که به صورت موازی برای انتقال بار قرار می‌گیرد، انجام شد. مقاومت، Rct. مقدار Rct اندازه گیری انتقال الکترون در سطح یا مقاومت انتقال بار است.



شکل٤- نمودار Nyquist و bode برای Al در غلظت ۱ مولار اسیدسولفوریک در غیاب و حضور عصاره گیاه گزنه

نتیجه گیری

۱. غلظت‌های بررسی شده از عصاره گیاه گزنه به عنوان بازدارنده‌های خوردگی Al در هر دو محلول با غلظت ۱ مولار اسیدسولفوریک عمل خواهد کرد.

۲. مشخص شد که مهار با افزایش غلظت عصاره گیاه گزنه افزایش می‌یابد.

۳. حداکثر بازده مهارکنندگی تا ۵۰۰ میلی‌لیتر برای Al در غلظت ۱ مولار از اسید مشاهده شده، که داده‌های قطبش نشان داد که عصاره گیاه گزنه با مواد موثره به عنوان مهارکننده‌های خوب نوع آندی برای خوردگی Al عمل می کند.

۴. نتایج EIS نشان داد که فرآیند انحلال Al با انتقال بار الکترون رخ می‌دهد.

۵. نمودارهای امپدانس Nyquist توضیح می‌دهند که پاسخ امپدانس Al در محیط اسیدی از نیم دایره ساده تشکیل شده است.

تقدیر و تشکر

از دکتر علی احسانی عضو هیئت علمی دانشگاه جامع قم بابت کمک و هدایت های دلسوزانه ایشان در این پژوهش کمال تشکر و قدردانی داریم.

منابع

[1] Fontana M.G., N.D. Greene, Corrosion engineering. McGraw-hill (2018).
[2] Chmitt G., Fundamental aspects of CO_2 metal loss corrosion. Part II: Influence of different parameters on CO_2 corrosion mechanism. *in CORROSION*, OnePetro (2015).
[3] Semerád J., et al., Environmental fate of sulfidated nZVI particles: the interplay of nanoparticle corrosion and toxicity during aging. *Environ. Sci. Nano*, *7(6):*1794-1806 (2020).
[4] Warner T.D., Mitchell J.A., Cyclooxygenases: new forms, new inhibitors, and lessons from the clinic. *FASEB J.*, *18*(7): 790-804 (2004).
[5] Ferguson F.M., Gray N.S., Kinase inhibitors: the road ahead. *Nat. Rev. Drug Discov.*, *17(5):* 353-377 (2018).
[6] Jenkins, R.W., Barbie D.A., Flaherty K.T., Mechanisms of resistance to immune checkpoint inhibitors. *Br. J. Cancer*, *118*(1): 9-16 (2018).
[7] Hasson D., Shemer H., Sher A., State of the art of friendly "green" scale control inhibitors: a review article. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *50*(12): 7601-7607 (2011).
[8] Ghosh, A., N. Chowdhury, and G. Chandra, Plant extracts as potential mosquito larvicides. Indian J. Med. Res., *135*(5): 581 (2012).
[9] Lee S.E., et al., Screening of medicinal plant extracts for antioxidant activity. *Life sciences*, *73*(2): 167-179 (2003).
[10] Gurjar M.S., et al., Efficacy of plant extracts in plant disease management. (2012).

Inhibitory Effect of Urtica Plant Extract on Aluminium Alloy Corrosion

Mojtaba Moharramnezhad [a], Mehrnaz Shahi [b]

[a] *Master of Nanochemistry, Iran University of Science and Technology*

[b] *Master graduate of Analytical Chemistry; Semnan University*

Abstract*:*

Corrosion is chemical or electrochemical damage, and sometimes biological, between metal and its surroundings. The most common use of the term steel corrosion refers to the electrochemical oxidation of a metal in reaction with oxidants such as oxygen or sulfates. One of the ways to prevent corrosion in industries is to use organic (natural) and mineral inhibitors. Inhibitor is a chemical that when added in low concentration to an environment, effectively controls, reduces or reacts the metal with the environment. In general, inhibitors under various mechanisms reduce the rate of corrosion. According to the oxidation and reduction half-reactions of inhibitors, they can be divided into anodic, cathodic or mixed inhibitors based on the degree of effect and probability of each of the mentioned reactions. Today, the introduction and use of plant extracts as inhibitors has increased in recent years due to lack of toxicity and easy access. The proper function of plant extracts as inhibitors can be attributed to the combined action of these organic compounds together. These compounds are generally molecular structures in which the presence of a double bond of benzene ring, heter and atom, etc. is observed. Vertex Ivium V21508 was used for EIS and polarization tests. It was observed that inhibition increased with increasing concentration of nettle extract and maximum inhibitory efficiency up to 500 cc for Al was observed at a concentration of 1 M of acid, which polarization data showed that nettle extract with suitable active ingredients as good type inhibitors Anode acts to corrode Al alloy. Finally, the Nyquist and bode impedance diagrams explain that the Al impedance response in an acidic environment consists of a simple semicircle.

Keywords: Corrosion; Organic Inhibitors; Nettle Herbal Extract; EIS Tests; Nyquist and Bode Impedance Diagrams

*Corresponding author: Mojtabamoharramnezhad@gmail.com

مقاله ۱۰۱۴

بررسی سینتیکی حذف CODs در یک بیوراکتور نیمه پیوسته

آذر اسدی*

گروه شیمی کاربردی ، دانشکده نفت و گاز گچساران ، دانشگاه یاسوج ، کهگیلویه و بویر احمد، ایران

چکیده. *در این مطالعه، آنالیز سینتیکی حذف کربن در یک بیوراکتور با تخلیه منقطع همراه با لوله درونی جهت تصفیه فاضلاب حاصل از صنعت فرآوری شیر بررسی شده است. به منظور بدست آوردن ضرایب سینتیکی از مدل Stover-kincannon استفاده شده است. ضرایب ثابت در معادله به ترتیب ۳۱۴,۵۸ گرم بر لیتر و ۲۸۵,۷۱ گرم بر لیتر در روز برای ثابت نیمه سرعت و بیشترین ثابت حذف خوراک بدست آمد. به عنوان نتیجه، میزان حذف مواد آلی محلول در بیوراکتورمورد مطالعه با رژیم جریان خوراک پیوسته و تخلیه منقطع بطور قابل توجهی بالاتر از بقیه بیوراکتورها با جریان صرفا پیوسته می باشد.*

واژه های کلیدی: *حذف مواد آلی، معادله سینتیکی Stover-kincanoon ، بیوراکتور شبه پیوسته*

مقدمه

امروزه تصفیه فاضلاب با افزایش آگاهی در مورد آلودگی آب یک مشکل چالش برانگیز در سراسر جهان بوده است. تکنیک های مختلف برای تصفیه طیف وسیعی از فاضلاب ها توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته است، به عنوان مثال تصفیه بیولوژیکی ، فناوری غشایی ، اکسیداسیون پیشرفته ، انعقاد و غیره. از آنجا که روش بیولوژیکی مقرون به صرفه تر و بدون زحمت کار می کند ، روش بیولوژیکی به عنوان روش مورد نظر برای توسعه صنعت شناخته می شود [۱]. آنچه در مورد تصفیه بیولوژیکی بسیار مهم است حجم مخازن بیولوژیکی است بنابراین بیوراکتورهای با سرعت بالا با حجم مورد نیاز کم در حال افزایش هستند [۲]. یک راکتور دسته ای برجسته ، راکتور مرحله ای متناوب است که در تصفیه خانه های کوچک مورد استفاده قرار گرفته است. ویژگیهای راکتور مرحله ای متناوب برجسته است که آن را به رقیب خوبی برای سیستمهای پیوسته تبدیل می کند [۳]. طی سالها راکتور مرحله ای متناوب توسعه یافته و با سایر فناوریها مخلوط شده است. نسل جدیدی از سیستم های راکتور مرحله ای متناوب دارای تغذیه مداوم و تخلیه متناوب هستند که طی سال های اخیر توسعه یافته اند [۴].

در مطالعه حاضر ، یک بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب برای تصفیه فاضلاب فرآیند تولید شیر استفاده شد. در این مطالعه ، تأثیر دو متغیر عددی شامل زمان نگهداری هیدرولیک و غلظت توده زیستی بر حذف محتوای کربنی محلول COD مورد بررسی قرار گرفت و میزان حذف COD با استفاده از مدل Stover Kincannon برآورد شد.

بخش تجربی

بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب شامل یک ستون اصلی و یک لوله مستغرق است. یک لوله غوطه ور در بیوراکتور قرار

* azarasadi_88@yahoo.com; a.asadi@yu.ac.ir

داشت. ستون اصلی دارای قطر داخلی ۶ سانتی متر و ارتفاع مایع ۱۲۰ سانتی متر ساخته شده است. قطر و ارتفاع لوله غوطه ور داخلی به ترتیب ۲ و ۹۰ سانتی متر بود. یک شیر کنترل اتوماتیک روی بدنه راکتور در ارتفاع ۶۰ سانتی متر (۵۰٪ حجم کل) به منظور تأمین تخلیه متناوب در نظر گرفته شد. داده های به دست آمده در شرایط مختلف آزمایشی در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- شرایط مختلف آزمایشی

شرایط آزمایشگاهی	زمان ماند ساعت	غلظت لجن میلی گرم برلیتر	درصد حذف sCOD
۱	۸	۲۰۰۰	۸۷,۰۲
۲	۱۲	۲۰۰۰	۹۱/۵۲
۳	۱۶	۲۰۰۰	۹۸/۴۵
۴	۸	۴۰۰۰	۹۱/۰۲
۵	۱۲	۴۰۰۰	۹۴/۲۳
۶	۱۶	۴۰۰۰	۸۶/۶۵
۷	۸	۶۰۰۰	۹۰/۴۷
۸	۱۲	۶۰۰۰	۹۸/۶۹
۹	۱۶	۶۰۰۰	۹۲/۳۶

نتایج و بحث

برای بررسی تأثیر نرخ بارگذاری آلی بر میزان نرخ بارگذاری آلی حذف شده در یک بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب به طور کلی از مدل Stover-Kincannon استفاده می شود [۵]. این مدل یک ارزیابی کلی از ظرفیت تصفیه در بیوراکتور را ارائه می دهد. شکل ۱ نشان دهنده نمودار V/[Q (S0 − S)] در مقابل V/Q.S0 است که با استفاده از معادله محاسبه شده است. شکل (۱) یک رگرسیون خطی از داده ها با یک عرض از مبدا (Umax/۱) و یک شیب (KB/Umax) به دست آمد که در معادله نشان داده شده است.

(۱)

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^{-1} = \frac{V}{Q(S_0 - S)} = \frac{k_B}{U_{max}} \cdot \frac{V}{QS_0} + \frac{1}{U_{max}}$$

ثابت اشباع (KB) و حداکثر میزان استفاده از بستر (Umax) به ترتیب ۳۱۴/۵۸ گرم در لیتر و ۲۸۵/۷۱ گرم در لیتر برآورد شد. مقدار بالای R^2 (۰,۹۳) نشان می دهد که Stover Kincannon می تواند یک مدل خوب برای توصیف داده ها باشد. نوع راکتور ، نرخ بارگزاری آلی مورد استفاده ، ویژگی های فاضلاب و میکروارگانیسم ها عوامل مهمی هستند که تأثیرات قابل توجهی بر پارامترهای سینتیکی دارند [۶]. ثابتهای سینتیکی (Umax و KB) گزارش شده برای بیوراکتورهای مختلف برای تصفیه فاضلابهای مختلف در جدول ۲ ارائه شده است.

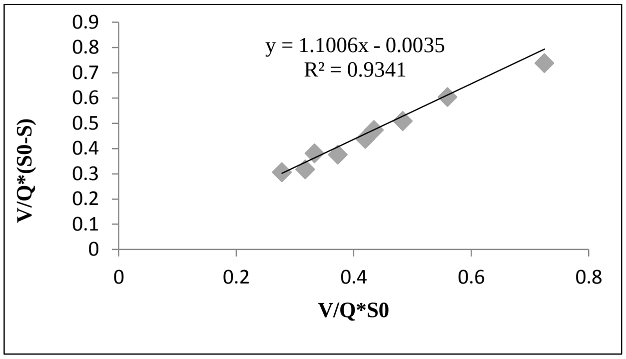
با توجه به جدول ، مقادیر Umax و KB برای فاضلاب های تجزیه پذیر (تولید مصنوعی ، سویا و قند) بیشتر از فاضلاب های صنعتی می باشد که به دلیل نسبت BOD5/COD بیشتر است. به عنوان یک مقایسه ، بیوراکتور فیلم ثابت لجن هوازی/آنوکسیک عملکرد بهتری نسبت به یک تماس دهنده بیولوژیکی دوار همراه با لجن فعال برای تصفیه فاضلاب مصنوعی مشابه دارد ، به این معنی که نوع راکتور یک عامل موثر بر میزان فرآیند تصفیه بیولوژیکی می باشد.

جدول۲- پارامترهای سینتیکی برای مدل Stover- Kincannon جهت حذف sCOD

منابع	ضرایب KB, g/l	ضرایب Umax, g/l.d	نوع بیوراکتور	نوع فاضلاب
[۵]	۱۴/۷۸	۱۵/۲	تماس دهنده بیولوژیکی دوار همراه با لجن فعال	سنتزی
[۶]	۳۷/۶۵	۳۸/۴۶	بیوراکتور فیلم ثابت لجن هوازی/آنوکسیک	سنتزی
[۷]	۸۵/۵	۸۳/۳	رشد چسبیده هوازی	تولید سویا
[۸]	۱۰۶/۸	۱۰۱	رشد چسبیده هوازی با جریان رو به بالا	تولید شکر
[۹]	۹/۸۲	۸/۴۷	بیوراکتور هوازی /آنوکسیک با جریان رو به بالا	صنعتی
این مطالعه	۳۱۴/۲۸	۲۸۵/۷۱	بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب	تولید شیر

با توجه به اینکه تجزیه پذیری زیستی فاضلاب فرآوری شیر مشابه فاضلاب های مصنوعی و تولید شکر گزارش شده است ، از جدول ، بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب بالاترین مقادیر

Umax و KB را نسبت به سایر واکنشگرهای زیستی داشت. این نتیجه نشان می دهد که میزان حذف sCOD بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب با رژیم هیدرولیکی خوراک دهی پیوسته و تخلیه متناوب به طور قابل توجهی بیشتر از سایر واکنشگرهای زیستی با رژیم پیوسته است. می توان نتیجه گرفت که بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب دارای ظرفیت بالایی برای تصفیه فاضلاب است و می تواند برای مقادیر بالای نرخ بارگزاری مواد آلی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۱- مدل Stover- Kincannon برای حذف sCOD

نتیجه گیری

عملکرد مقیاس آزمایشگاهی یک بیوراکتور لوله ای با تخلیه متناوب جهت حذف sCOD با تغییر دو متغیر مستقل شامل زمان هیدرولیکی و غلظت توده زیستی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که این بیوراکتور دارای ظرفیت بالایی برای حذف COD از فاضلاب صنعتی فرآوری شیر است. با توجه به پارامترهای سینتیکی حاصل از مدل سازی حذف COD با استفاده از مدل Stover-Kincanoon ، این بیوراکتور را می توان در گروه بیوراکتورهای با سرعت بالا طبقه بندی کرد.

منابع

[1] Fan J., Tao T., Zhang J., You G.L. Performance evaluation of a modified A2/O process treating low strength wastewater, *Desalination.*, 249: 822–827 (2009).

[2] Agdag O.N., Sponza D.T. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems, *Process Biochem*., 40 (2): 895–902.(2005).

[3] Kapdan I.K., Alparslan S. Application *of* anaerobic–aerobic sequential system *to* real *textile* wastewater for color and COD removal, *Enzyme Microb. Technol.*, 36 (2-3): 273–279 (2005).

[4] Chibani k.k. Using a continuse-fill, intermittent-discharge SBR to remove biological nutrients.Environmental, *Science and Engineering Magazine.*, 80 (2011).

[5] Akhbari A., et al. Kinetic modeling of carbon and nutrients removal rate in an integrated rotating biological contactor-activated sludge (RBC-AS) system, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 9: 371-378 (2012).

[6] Mansouri Y. Simultanouse high rate removal of carbon and nitrogen from synthetic wastewater in an up-flow aerobic/anoxic sludge fixed film bioreactor Department of Applied Chemistry. Razi University, Kermanshah. (2010).

[7] Pandian M., Pazhaniappan S. Substrate Removal Kinetics of an Anaerobic Hybrid Reactor Treating Pharmaceutical Wastewater, *J. Wat. Sustain.*, 1: 301-312 (2011).

[8] Metcalf E. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill, New York (2003).

[9] Asadi A., et al. Industrial Estate Wastewater Treatment Using Single Up-Flow Aerobic/Anoxic Sludge Bed (UAASB) Bioreactor: A Kinetic Evaluation Study, *Environ. Prog. Sustain. Energy.*, 30: 1220-1228 (2013).

A Kinetic Evaluation on CODs Removal in a Semi Batch Bioreactor

Azar Asadi*

Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran 75918-74831, Iran

Abstract*:*

In this study, the Kinetic analysis of carbon removal in an intermittent discharge drought tube bioreactor for the treatment of a milk processing wastewater was evaluated. In order to obtain the kinetic coefficients Stover–Kincannon models was employed. The constant values in the stover-kincanoon were obtained 314.58 g/l and 285.71 g/l.d, respectively, for half-velocity constant (K_B) and the maximum total substrate removal rate constant (U_{max}). As a result SCOD removal rate of the bioreactor with continuous feed and intermittent discharge hydraulic regime is significantly higher than the other bioreactors with continuous regime.

Keywords: sCOD removal; Stover-kincanoon; semi batch bioreactor

*Corresponding author: azarasadi_88@yahoo.com; a.asadi@yu.ac.ir

مقاله ۱۰۱۵

نانوکامپوزیت گرافن اکسید / ال –فنیل آلانین / پلی متاکریل آمید به عنوان یک نانوحسگر فلورسانس کارآمد برای تشخیص فلزات سنگین در محیط های آبی

مهدی برزگرزاده[۱]، محمدصادق امینی فضل[۱]*، سید یاسین یزدی امیرخیز[۲]

۱- آزمایشگاه پیشرفته تحقیقات مواد پلیمری ، گروه شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی ، دانشگاه تبریز ، تبریز ، ایران.
۲- گروه زبانهای خارجی ، دانشگاه علوم پزشکی تهران ، تهران ، ایران.

چکیده: *یونهای فلزات سنگین در محیط زیست به دلیل سمی بودن خطرات زیانباری برای اکوسیستمهای آبی و زندگی انسانها دارند. در این مطالعه ، نانوحسگرهای فلزات سنگین بر پایه اکسید گرافن (GO) با استفاده از روش پلیمریزاسیون انتقال به زنجیر افزایشی - جدایشی برگشت پذیر (RAFT) برای حذف فلزات سنگین به روش جذب سطحی آماده شد. برای رسیدن به این هدف ابتدا اکسیدگرافن از گرافن تهیه شد. سپس گروه های عاملی آمین دار به منظور افزایش شدت فلوروسانس برروی آن ایجاد شددرمرحله بعدی، پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده زنده متاکریل آمید روی سطح اکسید گرافن آمین دار با عامل انتقال به زنجیر افزایشی - جدایشی برگشت پذیر انجام شد. در این پژوهش به منظور شناسایی ساختارشیمیایی و تشکیل پیوند ها از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، بررسی مورفولوژی و شکل ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) وبررسی خواص نوری از دستگاه فلورسانس(PL) استفاده می شود. در نهایت ، GO اصلاح شده به عنوان یک نانوحسگر عالی برای تشخیص انتخابی یونهای Cu (II) در محدوده ۰٫۲۵-۲ میلی مولار با ضریب همبستگی (R^2= 0.9903) با محدودیت تشخیص ۰٫۱۲۵ میلی مولار استفاده شد. بر اساس نتایج تجربی ، GO سطح دار با استراتژی RAFT می تواند با موفقیت به عنوان یک نانوحسگر امیدوار کننده برای تشخیص انتخابی یونهای Cu (II) مورد استفاده قرار گیرد.*

واژه های کلیدی: *اکسید گرافن ، حذف فلزات سنگین ، RAFT ، ال -فنیل آلانین ، نانوحسگر*

مقدمه

یونهای فلزات سنگین به دلیل سمیت بالا ، ماندگاری طولانی مدت در محیط زیست و تجمع زیستی به عنوان آلاینده های زیست محیطی شناخته میشوند . در میان یونهای فلزات سنگین، Cu^{2+} که یک کاتیون دو ظرفیتی مهم است در غلظت های بیش از حد مجاز در بدن به کاتیون سمی تبدیل شده و می تواند باعث ایجاد اختلالات عصبی (به عنوان مثال بیماری آلزایمر و ویلسون) شود (۱). به همیل دلیل طراحی و توسعه مواد نوآورانه برای شناسایی سریع فلزات سنگین حتی در مقادیر کمی ضروری است در این راستا تلاشهای زیادی برای توسعه روشهای تحلیلی برای تشخیص یونهای فلزات سنگین انجام شده است (۲-۴).با این حال ، رایج ترین تکنیک ها به عنوان مثال طیف سنجی انتشار اتمی ، طیف سنجی جذب اتمی و طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس معایبی ازجمله هزینه آنالیز، پیچدگی و بیشتربودن زمان آنالیز را دارند. برای غلبه بر این مشکلات ، ابزارهای مختلف مانند رنگ سنجی ، حسگرهای نوری و الکتروشیمیایی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند (۵).تلاشهای بیشتری بطور خاص به منظور پیشرفت فلوروفورهای هوشمند و نوین برای تشخیص یونهای

*ms.amini@tabrizu.ac.ir

فلزات سنگین اختصاص یافته است با وجود این تلاشها هنوز چالشهای زیادی در زمینه ساخت و توسعه یک حسگر مقرون به صرفه و بسیار انتخابی و حساس برای شناسایی یونهای فلزات سنگین وجود دارد. روشهای نوری مبتنی بر نانوحسگرهایی بر پایه گرافن به دلیل مزایای بالقوه آنها از جمله طراحی آسان و زیست سازگاری و...اخیراً به عنوان یکی از روشهای امیدوار کننده برای تشخیص یونهای فلزات سنگین پیشنهاد شده است (۶). گرافن اکسید ماده ای که دارای ویژگی های منحصر به فردی مانند: عملکرد آسان ، رسانایی الکترونیکی بالا ، سطح ویژه بزرگ ، خواص نوری منحصر به فرد ، پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی ونوری است درنتیجه بستری مناسب برای ساخت و طراحی نانومواد نوین فراهم کرده است.گرافن معمولاً خاصیت فلورسانس ندارد از طریق اصلاح سطح توسط برخی موادمانند آمینواسیدها ، می توان خواص فلورسانس روی گرافن اکسید ایجاد کرد (۷, ۸) وهمچین نانو مواد ناپایدار هستند که با استفاده از روشهایی مانند رشد پلیمرها در سطح گرافن با پیوند قابل تنظیم و عملکرد کنترل شده می توان مشکل ناپایداری نانوذرات را برطرف کرد(۹, ۱۰). اهداف اصلی مطالعه حاضر ایجاد گروههای اثرگذار کمپلکس دهنده در سطح GO برای تشخیص یونهای فلزات سنگین از محیط های آبی میباشد. برای این منظور از روش اصلاح سطح GO با پلیمر متاکریل آمید به روش پلیمریزاسیون RAFT استفاده شد. این ماده پلیمری به وسیله ی گروه های عاملی آمیدی که در سطح GO قرار گرفته اند می تواند به عنوان عامل کمپلکس کننده و شلاته کننده ی یون های فلزات سنگین در محیط آبی استفاده شود (۱۱).

بخش تجربی

سنتز اکسید گرافن

اکسید گرافن از گرافن تجاری به روش هامر اصلاح شده، سنتز گردید 1 .گرم پودر گرافن به بالن ته گرد 250 میلی لیتری که حاوی 120 میلی لیتر اسیدسولفوریک 98 درصد و 20میلی لیتر اسیدنیتریک 65 درصد واقع درحمام یخی اضافه گردید .همانطور که مخلوط به شدت به همزده شد، ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات کم کم به محلول اضافه گردید .بعد ۱۰ دقیقه حمام یخی برداشته شد در داخل حمام روغنی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس گذاشته شد تا به مدت ۱۸ ساعت همزده شود . بعد ۱۸ ساعت بالن واقع در حمام روغن برداشته شد تا به دمای محیط برسد، سپس ۱۳۰ میلی لیتر یخ و ۱ میلی لیتر هیدروژن پراکسید به محلول اضافه گردید، بلافاصله محلول رنگ قهوه ای مایل به سیاه به خود گرفت در مرحله آخر سانتریفیوژگردید تا رسوب اکسید گرافن سنتز شده بدست آید و رسوب به دست آمده را بارها با هیدروکلریک اسید، آب مقطر و اتانول شستشو داده و سانتریفیوژگردید.در نهایت رسوب در آون تحت دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک گردید.

سنتز اکسید گرافن –فنیل آلانین(GO-LP)

باتوجه به روش سنتز اکسید گرافن با ترکیبات آمینی روش کار زیر برای سنتز انتخاب گردید. ۱گرم پودر اکسیدگرافن در داخل ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه تحت التراسونیک پراکنده گردید بعد ۳ گرم فنیل آلانین به همراه ۱گرم سدیم هیدروکسید به داخل بالن ۲۵۰ میلی لیتری که حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر است اضافه گردید و مخلوط همزده شد تا به حالت محلول دربیاید. سپس در ادامه پودر اکسید گرافن پراکنده شده به بالن ۲۵۰ میلی لیتری اضافه گردید، بعد به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس ذرات کلوییدی با اتانول رسوب داده شد بعد برای جمع آوری رسوب، محلول سانتریفیوژ گردید در نهایت رسوب به دست آمده بارها با مخلوط آب و اتانول شستشو گردید. بعد در داخل آون تحت دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

پیوند زنی عامل انتقال به زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت پذیر روی اکسید گرافن آسیل دارشده(GO-RAFT)

با توجه به واکنش آسیل هالیدها با کربوکسیلیک اسید ها روش زیر انتخاب گردید.۳۰۰ میلی گرم اکسید گرافن –فنیل

آلانین آسیل دارشده داخل ۱۰۰ میلی لیتر حلال دی کلرومتان به مدت ۱۰ دقیقه با اولتراسونیک پراکنده گردید، سپس به بالن ته گرد ۱۰۰میلی لیتری که حاوی ۲۰ میلی گرم ۴-سیانو-۴-(فنیل کربونوتیویل تیو) پنتانوئیک اسید و معادل آن ۱۵۰ میکرولیتر تری اتیلن آمین می باشد، اضافه گردید. واکنش تحت گاز نیتروژن در دمای محیط به مدت ۷ ساعت همزده شد. در نهایت یکبار با دی کلرومتان و یکبار با تتراهیدروفوران شستشو داده شد و سانتریفیوژ گردید.

پلیمریزاسیون متاکریل آمید به روش انتقال به زنجیر افزایشی- جدایشی برگشت پذیر بر روی گرافن اکسید اصلاح شده با عامل RAFT (GO-LP-MAM)

۲۰۰ میلی گرم GO-RAFT داخل ۲۵ میلی لیتر حلال تتراهیدروفوران به مدت ۱۰ دقیقه تحت اولتراسونیک پراکنده گردید. سپس به ظرف مخصوص که حاوی ۳۰ میلی گرم آغازگر ایزوبوتیرونیتریل و ۴۰۰ میلی گرم مونومر متاکریل آمید می باشد اضافه شد به منظور جلوگیری از تخریب آغازگر محلول گاز زدایی گردید بعد در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت همزده شد. رنگ محلول رفته رفته شیری رنگ شد که نشان از تشکیل پلیمر است. در نهایت با تتراهیدروفوران و آب مقطر شستشو داده شد با دور۹۰۰۰ سانتریفیوژ گردید، داخل آون تحت دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

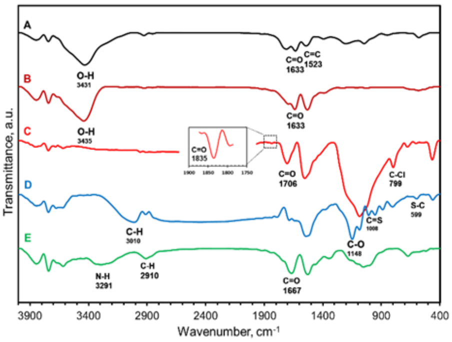
فرایند تعیین یونهای فلزات سنگین

محلول آزمایشی شامل ۱۷۰۰ میکرولیتر آب دیونیزه ، ۱۰۰ میکرولیتر محلول نانوحسگر (۳ میلی گرم در میلی لیتر) و ۲۰۰ میکرولیتر از هر محلول یون فلزی (۱۰ میلی مولار) درطول موج تهییج ۲۸۰ نانومتر فلورسانس اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

آنالیز FT-IR

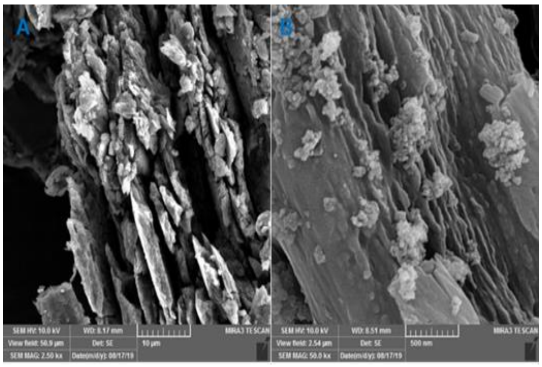
در طیفGO (شکل A۱)، به دلیل وجود گروه های عاملی اکسیدی در طول فرآیند اکسیداسیون ، پیک مشخصه مربوط به انواع مختلف گروه های عاملی در GO مانند نوارهای CO ، O - H، C -H ، C = O مربوط به گروهای هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید به ترتیب در cm^{-1} ۱۰۴۷ ، $۳۴۳۱cm^{-1}$ ، $۳۰۱۰cm^{-1}$ ، $۱۶۲۶cm^{-1}$ و $۱۷۱۰cm^{-1}$ ظاهر شده اند که فرایند اکسیداسیون را اثبات می کند.در طیف های GO با گروه های عاملی LP (شکلB۱) قله هایی که پیوند کووالانسی GO را توسط مولکولهای LP تأیید می کنند ، وجود گروههای کششی C = O از آمیدها ، نمکهای کربوکسیلات و گروههای کششی OH و NH در محدوده $۱۶۳۹cm^{-1}$، cm^{-1} ۱۶۹۳ و به ترتیب $۳۴۳۱cm^{-1}$ است.ظهور قله های جذب آسیل هالید ناحیه ۱۸۳۵ cm^{-1} در طیف GO-LP, FT-IR و همچنین کاهش گروه کششی OH یک فرایند موفقیت آمیز آسیلاسیون را تایید می کند.(شکل C۱) درطیف FT-IR مربوط بهGO-RAFT ، ارتعاشات کششی C-S ، C = S و C-O را به ترتیب در محدوده۵۹۹ cm^{-1}، $۱۰۰۸cm^{-1}$ و $۱۱۴۸cm^{-1}$ نشان می دهد(شکل D۱). وجود این ویژگی ها در طیف GO-RAFT، آماده سازی موفق، عامل RAFT را تأیید کرد. در طیف GO-LP/PMAM ، ارتعاشات کششی گروههای C = O amide ، CH-و NH در زنجیره پلیمر به ترتیب در $۱۶۶۷cm^{-1}$ ، $۲۹۱۰cm^{-1}$ و ۳۲۹۱ cm^{-1} مشاهده شد.(شکل E۱). این نوارهای قابل توجه ، تشکیل موفق PMAMرا بر روی سطح GO نشان می دهد



شکل ۱-طیف FT-IR، GO (A)، GO-LP(B)، GO-LP-COCl(C)، GO-(D)، LP-RAFT، GO-LP/PMAM(E)

مطالعه مورفوژی سطح

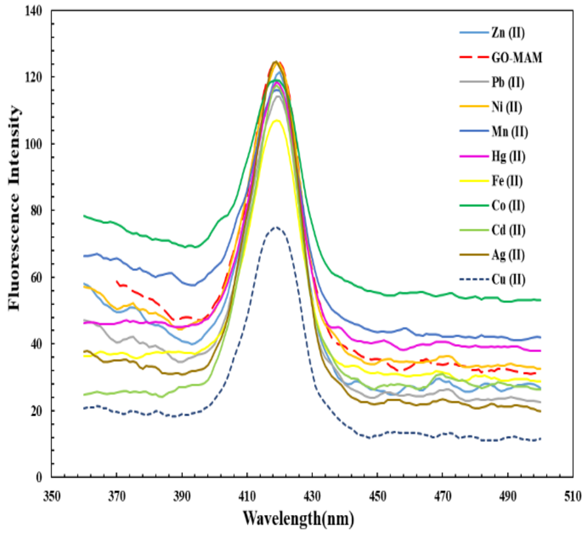
مورفولوژی مواد آماده شده به روش میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) مورد بررسی قرار گرفت .تصاویر مربوط به GO و GO-LP/PMAM در شکل ۲ نشان داده شده است. تصویر SEM از GO لایه های دو بعدی با زبری و چین و چروک روی سطح ارائه می دهد ، که ممکن است به دلیل گروه های عاملی (کربوکسیل ، اپوکسی ، کتون و هیدروکسیل) که طی فرآیند اکسیداسیون ایجاد می شود (شکل (A۲). در تصویر SEM مربوط به GO-LP/PMAM ، وجود لایه های پوسته ای نشان می دهد که ساختار اصلی GO در طی فرآیند پلیمریزاسیون حفظ می شود(شکل B۲).



شکل۲- تصویر SEM مربوط به(A) GO و GO-LP/PMAM(B)

آنالیز فلورسانس(PL)

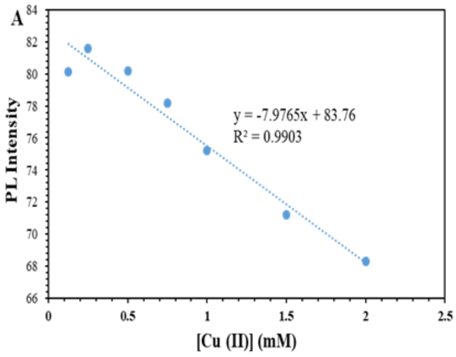
آزمایشهای فلورسانس در آب دیونیزه برای بررسی حساسیت فلورسانس نانوحسگر در برابر یونهای فلزی مختلف Ag (II) ، Zn (II)، Cd (II)، Pb (II)، Hg (II)، Fe (II)، Mn (II)، Ni (II) ، Co (II)، Cu (II) همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود ، تیتراسیون یونهای مختلف فلزی نمی تواند سیگنال فلورسانس را بطور قابل توجهی تغییر دهد .ولی Cu (II) منجر به خاموش شدن زیاد سیگنال فلورسانس شد .(شکل ۳). بنابرین می توان از این نانو حسگر برای شناسایی فلزات استفاده کرد.



شکل۳- طیف PL مربوط GO-LP/PMAM (تهییج ۲۸۰ نانومتر) در حضور یونهای فلزی

مطالعه حساسیت نانوکامپوزیت نسبت به فلزمس

حساسیت GO-LP/MAM نسبت به Cu (II) با تیتراسیون محلولGO-LP/MAM با غلظت های مختلف مس (II) به دست آمد . همانطور که درشکل ۴ مشاهده می شود انتشار نانوحسگرها با افزایش غلظت مس (II) به طور خطی کاهش یافت ،که این قابلیت را برای تشخیص مس (II) در محدوده ۲-۰٫۲۵ میلی مولار در محیط آبی باحدتشخیص ۰٫۱۲۵ میلی مولار نشان داد . بنابراین GO-LP/MAM می تواند به طور بالقوه به عنوان یک نانوحسگر برای تشخیص مس (II) از طریق وجود انتشارفلورسانس در ۴۲۰ نانومتر استفاده شود.



شکل ٤- طیف فلورسانس GO-LP/PMAM در برابر تیتراسیون با غلظت های مختلف Cu (II)

نتیجه گیری

یک نانوحسگر جدید مبتنی بر اصلاح GO از طریق پلیمریزاسیون MAM به روش RAFT بر روی سطح GO برای شناسایی Cu (II) تهیه شد. نانوحسگر تهیه شده با تکنیک های FT-IR و SEM تأیید شد. روش فلورسانس نشان داد که نانوحسگر GO، GO-LP/PMAM اصلاح شده می تواند به عنوان یک آشکارساز فلورسنت انتخابی برای Cu (II) در محدوده ۰,۲۵–۲ میلی مولار (ضریب همبستگی R^2 =0.9903) با محدودیت تشخیص ۰,۱۲۵ میلی مولار عمل کند. نتایج نشان داد که GO اصلاح شده از طریق استراتژی پلیمریزاسیون RAFT می تواند برای سنجش یونهای Cu (II) از محیط های آبی به عنوان یک نانوحسگر موثر استفاده شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت مالی از این تحقیق صمیمانه تشکر می کنند.

منابع

[1] Tapiero H., Townsend Dá., Tew K. Trace elements in human physiology and pathology. Copper, *Biomedicine & pharmacotherapy*., 57(9):386-98 (2003)

[2] Eftekhari-Sis B., Mirdoraghi S. Graphene oxide-terpyridine conjugate: a highly selective colorimetric and sensitive fluorescence Nano-chemosensor for Fe2+ in aqueous media, *Nanochemistry Research.* , 1(2):214-21 (2016).

[3] Ejeian F., Etedali P., Mansouri-Tehrani H-A., Soozanipour A., Low Z-X., Asadnia M., et al. Biosensors for wastewater monitoring: A review, *Biosensors and Bioelectronics.*, 118:66-79 (2018).

[4] Ullah N., Mansha M., Khan I., Qurashi A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*., 100:155-66 (2018).

[5] Tolessa T., Tan Z-Q., Liu J-F. Hydride generation coupled with thioglycolic acid coated gold nanoparticles as simple and sensitive headspace colorimetric assay for visual detection of Sb (III), *Analytica chimica acta*., 1004:67-73(2018).

[6] Carter KP., Young AM., Palmer AE. Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems, *Chemical reviews*., 114(8):4564-601(2014).

[7] Zheng P., Wu N. Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review, *Chemistry–An Asian Journal.*, 12(18):2343-53(2017).

[8] Becerril HA., Mao J., Liu Z., Stoltenberg RM., Bao Z., Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS nano*., 2(3):463-70 (2008).

[9] Tran Y., Auroy P. Synthesis of poly (styrene sulfonate) brushes, *Journal of the American Chemical Society*., 123(16):3644-54 (2001).

[10] Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, *Progress in polymer science.*, 28(1):83-114 (2003)

[11] Jin T., Yin H., Easton CD., Seeber A., Hao X., Huang C., et al. New strategy of improving the dispersibility of acrylamide-functionalized graphene oxide in aqueous solution by RAFT copolymerization of acrylamide and acrylic acid, *European Polymer Journal*., 117:148-58(2019).

Graphene Oxide/*L*-Phenylalanine/Polymethacrylamide Nanocomposite as an Efficient Fluorescent Nanosensor for Heavy Metals Detection in Aqueous Media

Mehdi Barzegarzadeh [a], Mohammad Sadegh Amini-Fazl [*a], Seyed Yasin Yazdi-Amirkhiz [b]

[a]*dvanced Polymer Material Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

[b] *Department of Foreign Languages, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran*

Abstract*:*

Heavy metal ions in the environment due to their toxicity are detrimental hazards to aquatic ecosystems and human life.In this study, graphene oxide (GO)-based heavy metals nanosensor was prepared *via* surface reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) method. First, GO was prepared from graphene and was modified with *L*-phenylalanine (LP). Then a RAFT agent was attached chemically to the surface of GO-LP. Next, GO-LP/polymethacrylamide (GO-LP/PMAM) was prepared *via* the polymerization of methacrylamide (MAM) monomers on the surface of the GO. The surface morphology and chemical properties of the prepared materials were fully examined by using FT-IR, SEM, UV, and PL techniques. The results of PL indicated that the PL intensity of GO-LP/PMAM compare to GO and GO-LP spectra in the water become stronger. Finally, the modified GO was employed as an excellent nanosensor for the selective detection of Cu (II) ions in the range of 0.25-2 mM (correlation coefficient R^2 0.9903) with a 0.125mM limit of detection. No obvious alteration in the fluorescence intensity after the addition of other metal ions indicated the great selectivity for Cu (II). Based on the experimental results, the surface-functionalized GO with RAFT strategy could be successfully employed as a promising nanosensor for selective detecting of Cu (II) ions.

Keywords: Graphene oxide; Heavy removal metal; RAFT; L-phenylalanine; Nanosensor

*Corresponding author ms.amini@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۰۱۶

حذف آلاینده های آلی و همزمان تولید الکتریسیته بوسیله سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات

طیبه پرویزی[۱]، جلال بصیری پارسا*[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی ، دانشگاه بوعلی سینا ، همدان، ایران
۲- گروه شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی ، دانشگاه بوعلی سینا ، همدان، ایران

چکیده: *در این مطالعه ،یک سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات متشکل از گرافن اکساید/نانولوله های تیتانیوم اکساید به عنوان آند و پلی پیرول/نانو لوله های کربنی چند دیواره به عنوان کاتد جهت حذف آلا ینده های آلی و همزمان تولید جریان الکتریسیته مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان دادکه سیستم ترکیبی به کار برده شده در مقایسه با پیل سوختی فوتوکاتالیستی تنها وفرایند اکسیداسیون پریدات/فرابنفش، راندمان بسیار بالاتری دارد. به دلیل ویژگی های معدنی و اکسندگی بالای پریدات، سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات با تولید رادیکال های $IO_3^{\bullet}$, $IO_4^{\bullet}$ و هیدروکسیل باعث گسترش واکنش های رادیکالی از سطح الکترودها به تمام محیط سیستم شد. سیستم ترکیبی پیل سوختی/پریدات راندمان تخریب آلا ینده را به میزان ۵۴ درصد و راندمان تولید برق را به میزان ۸۷ درصد افزایش داد .تاثیر متغیر های عملیاتی (pH اولیه، غلظت آلا ینده آلی و غلظت پریدات) بر روی راندمان سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات با استفاده از روش پاسخ سطح بررسی گردید. بالاترین میزان تخریب به هنگام استفاده از رنگ اسیدی قرمز۱۴ به عنوان سوخت (۹۵/۴ درصد)* در شرایط بهینه pH اولیه ۴، غلظت آلاینده ۶۳ میلی گرم بر لیتر و غلظت پریدات ۳ میلی مولار حاصل شد.

واژه های کلیدی: *پیل سوختی فوتوکاتالیستی، تخریب آلا ینده های آلی، فعال سازی پریدات، نانو کامپوزیت پلی پیرول/ نانو لوله های کربنی چند دیواره*

مقدمه

با رشد فزاینده جمعیت و گسترش صنعت و کشاورزی در سال های اخیر و کمبود آب سالم در جهان، ضرورت تصفیه و بازیابی مجدد پساب ها اهمیت خاصی پیدا کرده است. فاضلاب های آلی به دلیل وجود موادآلی غنی از انرژی شیمیایی، یک منبع تجدید پذیر بالقوه انرژی هستند. به طور مثال، هر یک مول فنول به هنگام معدنی سازی شدن کامل ، حدود ۳۰۵۰ کیلوژول بر مول انرژی آزاد می کند [۱]. تاکنون روش های مختلفی از جمله فن آوری های تصفیه بیولوژیکی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فن آوری های فیلتراسیون و... جهت دفع فاضلاب های آلی به کار گرفته شده اند. با این حال، هدف اصلی تکنولوژی های متداول دفع فاضلاب های آلی تنها تخریب آلاینده ها می باشد و انرژی مصرفی و بازیابی انرژی به ندرت مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین با توجه به محدودیت ها و نواقص موجود در روش

*parssa@basu.ac.ir

های ذکر شده فوق، می توان با کاربرد فناوری های نوین نظیر پیل های سوختی، فرایند های تصفیه ای را بهبود بخشید. در این میان، پیل های سوختی فوتوکاتالیستی [۲ و۳] در سال های اخیر به دلیل ویژگی های منحصر به فرد مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. پیل های سوختی فوتوکاتالیستی نسبت به پیل های میکروبی که از باکتری های به منظور تولید الکتریسیته از آلاینده های آلی استفاده می کنند، مزیت های بیشتری دارند زیرا انتقال مستقیم و سریع الکترون ها در فرایند فوتوکاتالیستی جایگزین فرایند انتقال الکترون پیچیده و آهسته بیوشیمیایی می شود. دریک پیل سوختی فوتوکاتالیستی که یک نوع سل فوتوالکتروشیمیایی می باشد، جفت های الکترون/حفره در سطح فوتوآند تحت تابش نور ایجاد می شوند. فوتوالکترون های تولید شده از طریق مدار خارجی به دلیل اختلاف پتانسیل بین الکترود های آند و کاتد به سمت الکترود کاتد حرکت می کنند و در نتیجه منجر به تولید جریان برق می شوند. از طرف دیگر، حفره های تولید شده تحت تابش نور با قدرت اکسندگی بالا، به سطح فوتوکاتالیست انتقال می یابند و به این ترتیب باعث اکسید شدن آلاینده های آلی به صورت مستقیم می شوند. همچنین، حفره ها به صورت غیر مستقیم و با تولید رادیکال های بسیار واکنش پذیر هیدروکسیل باعث تخریب آلاینده های آلی می شوند [۴] (واکنش های ۱ – ۳):

$$TiO_2 + h \rightarrow e^-_{(CB)} + h^+_{(CB)} \quad (۱)$$

$$h^+_{(VB)} + Dye \rightarrow Degradation\ products \quad (۲)$$

$$h^+_{(CB)} + H_2O_{(asd)} \rightarrow HO^{\cdot} + h^+_{(CB)} \quad (۳)$$

به طور رایج در پیل های سوختی فوتوکاتالیستی، تیتانیوم اکسید به دلیل قیمت پایین، پایداری فوتوشیمیایی، غیر سمی بودن و کارایی بالا به عنوان آند مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال به دلیل نوترکیبی زیاد جفت های الکترون/حفره در سطح فوتوکاتالیست تیتانیوم اکسید، کاربرد پیل های سوختی فوتوکاتالیستی به دلیل راندمان پایین، محدود شده است. به منظور غلبه بر این محدودیتها، رویکرد های مختلفی از جمله دوپینگ فلزات و غیرفلزات به کار گرفته شده است. گرافن اکساید یک ورق ضخیم کربن است که دارای باند گپ کم، رسانایی بالا و سطح وسیع می باشد. ترکیب گرافن اکساید و نانولوله های تیتانیوم اکساید می تواند باعث افزایش چشمگیر جذب آلاینده ها بر سطح فوتوکاتالیست و کاهش نوترکیبی جفت های الکترون/حفره شود.

به طور معمول، مواد پلاتینی به عنوان کاتد در پیل های سوختی فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرد. این در حالی است که به علت گران قیمت بودن پلاتین، کاربرد پیل های سوختی فوتوکاتالیستی در مقیاس بزرگ محدود شده است. از طرف دیگر، پلاتین دارای انتخاب پذیری پایینی در کاهش اکسیژن به هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسنده می باشد. بنابراین، جایگزین کردن مواد پلاتینی با ترکیباتی با قیمت پایین و با قابلیت تولید هیدروژن پراکسید می تواند راندمان پیل های سوختی فوتوکاتالیستی را به طور قابل توجهی افزایش دهد. پلیمر های رسانا یا پلیمرهای مزدوج، موادی هستند که خصوصیت های الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری ، آنها را به عنوان ماده هایی برای کاربرد در سنسورهای الکتروشیمیایی، دستگاه های الکترونیکی، پوشش‌های ضد خوردگی و بیوحسگرها تبدیل کرده است. از جمله متداول ترین پلیمر های رسانا، پلی پیرول است که به دلیل پایداری محیطی، الکتروپلیمریزاسیون آسان و همچنین هدایت بالا مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است. یکی از روش های بهبود خواص پلی پیرول و افزایش رسانایی آن، امتزاج آن با مواد رسانای الکتریسیته نظیر نانو لوله های کربنی ، کربن سیاه و اکسید فلزات است. نانولوله های کربنی در واقع لوله هایی از گرافیت می باشد که ویژگی های مشهور آنها هدایت الکترونیکی خوب ، سطح وسیع و پایداری شیمیایی بالای آنهاست. از این رو، با توجه به خصوصیات ذکرشده فوق، انتظار می رود ترکیب پلی پیرول و نانو لوله های کربنی باعث افزایش عملکرد تولید پراکسید هیدروژن (H_2O_2) در پیل های سوختی فوتوکاتالیستی شود.

کاربرد پیل های سوختی فوتوکاتالیستی در تصفیه آب، به دلیل اینکه فرایند اکسایش آلاینده های آلی به طور عمده در

اطراف فوتوآند رخ می دهد، با محدودیت مواجه شده اند. برای غلبه بر این محدودیت، باید تولید رادیکال های فعال از سطح الکترود ها به تمام محیط سیستم با افزودن اکسنده هایی نظیر پرسولفات، هیدروژن پراکسید و ... گسترش یابد. پریدات (IO_4^-) یکی از انواع اکسیدان های ید است که اخیرا در حذف ترکیبات آلی محلول در آب مورد استفاده قرار گرفته است. پتانسیل احیای آن ۱/۷ ولت گزارش شده است. پتاسیم پریدات (KPI) به عنوان یک اکسنده و رباینده الکترون خوب می تواند تحت تابش نور فرابنفش باعث تولید رادیکال های حدواسط فعال شود. واکنش های رخ داده هنگام فوتولیز در محدوده pH بین۲ تا ۸ در زیر آمده است [۵] (واکنش های ۱۵ - ۴):

$$IO_4^- + h\vartheta \rightarrow IO_3^{\cdot} + O^{\cdot-} \quad (۴)$$

$$IO_4^- + h\vartheta \rightarrow IO_3^{\cdot} + O(3P) \quad (۵)$$

$$O^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HO^{\cdot} \quad (۶)$$

$$O(3P) + O_2 \rightarrow O_3 \quad (۷)$$

$$IO_4^- + IO_3^{\cdot} \rightarrow IO_4^{\cdot} + IO_3^- \quad (۸)$$

$$IO_4^- + HO^{\cdot} \rightarrow IO_4^{\cdot} + HO^- \quad (۹)$$

$$IO_3^- + HO^{\cdot} \rightarrow IO_3^{\cdot} + HO^- \quad (۱۰)$$

$$IO_3^- + HO^{\cdot} \rightarrow HIO_4^- \quad (۱۱)$$

$$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \quad (۱۲)$$

$$IO_4^{\cdot} + IO_4^{\cdot} \rightarrow I_2O_8 \quad (۱۳)$$

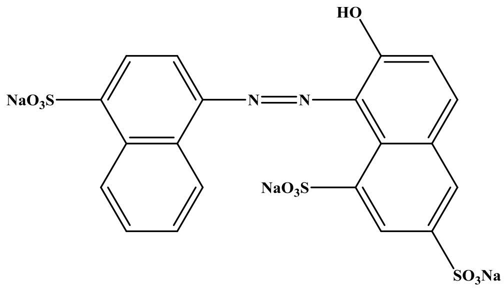
$$IO_3^{\cdot} + IO_3^{\cdot} \rightarrow I_2O_6 \quad (۱۴)$$

$$O(3P) + O(3P) \rightarrow O_2 \quad (۱۵)$$

در این مطالعه، با توجه به ویژگی ها و مزیت ها ی پیل سوختی فوتوکاتالیستی در تخریب آلاینده های آلی و تولید الکتریسیته، یک پیل سوختی فوتوکاتالیستی متشکل از فوتوآند گرافن اکساید/نانولوله های تیتانیوم اکساید (GO/TiO_2 nanotubes) و پلی پیرول/نانولوله های کربنی چند دیواره (Ppy/MWCNTs) به عنوان کاتد ساخته شد.

راندمان پیل سوختی طراحی شده در تخریب انواع مواد آلاینده به عنوان سوخت و همزمان تولید انرژی برق مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر پارامترهای مهم از جمله pH اولیه، غلظت اکسنده پریدات و غلظت آلاینده بوسیله روش پاسخ سطح مورد ارزیابی قرار گرفت.

آلاینده مورد بررسی در این پژوهش، رنگ قرمز اسیدی ۱۴ می باشد. این ترکیب یک رنگ مونو آزو با فرمول مولکولی $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ و جرم مولکولی ۵۰۲/۴۲۳ گرم بر مول است و طول موج ماکزیمم این ترکیب، در ناحیه ۵۱۶ نانومتر می باشد. ساختمان شیمیایی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختمان شیمیایی رنگ قرمزاسیدی ۱٤

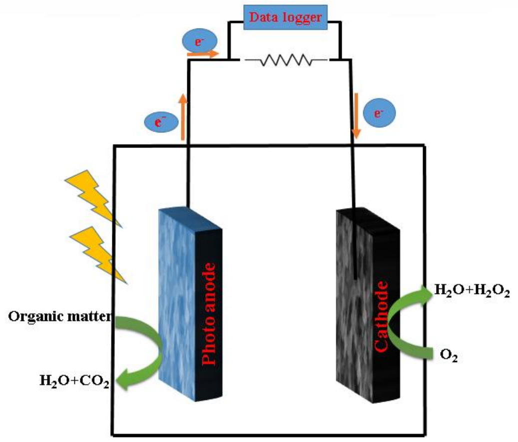
بخش تجربی

مواد

تمام مواد مصرفی در این پژوهش بدون هیچگونه خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اسید اگزالیک ۹۸٪ ساخت شرکت سیگما-آلدریچ و سدیم کربنات (Na_2CO_3) ساخت شرکت مرک آلمان برای شستشو و حذف آلودگی‌های سطح ورقه های تیتانیومی (با خلوص٪ ۹۹/۴) به‌عنوان الکترود کار استفاده شده است. جهت سنتز نانوکامپوزیت پلیمری از مونومر پیرول (pyrrol) و اسیدسولفوریک ۹۸٪ (H_2SO_4) ساخت شرکت مرک، نانولوله‌های چندیواره عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH (c-MWCNTs) ساخت شرکت نوترینو استفاده شد. در این مطالعه، همه‌ی محلول‌های مورد استفاده با آب بدون یون تهیه شده و از گاز نیتروژن نیز برای اکسیژن‌زدایی محلول‌ها استفاده شد.

روش انجام آزمایش

از یک راکتور مکعبی به حجم مفید ۱۲۰ میلی لیتر و از جنس پلکسی گلاس برای انجام فرایند استفاده شد. این واکنشگاه الکتروشیمیایی شامل آندی از جنس تیتانیوم اصلاح شده با گرافن اکساید/ نانولوله های تیتانیوم اکساید (۴ سانتیمتر مربع) و کاتدی از جنس گرافیت اصلاح شده با پلی پیرول/ نانو لوله های کربنی چند دیواره (۴ سانتیمتر مربع) بوده است که با فاصله ۲ سانتیمتری از یکدیگر قرار داشتند، بود. سه لامپ UVC (55W, Philips) برای تامین نور فرابنفش مورد استفاده قرار گرفت که طول موجی در۲۵۴ نانومتر نشر می کنند. از یک کپسول اکسیژن ۹۸ درصد به عنوان منبع اکسیژن استفاده شد. در شکل ۲ شماتیک راکتور پیل سوختی فوتوکاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۲. شماتیک راکتور مورد مطالعه مربوط به سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات

طبق طراحی آزمایش ها به روش پاسخ سطح، تمامی شرایط مورد بررسی قرار گرفت. جهت انجام هر آزمایش، ابتدا نمونه حاوی آلاینده با غلظت و pH مشخص درون راکتور الکتروشیمیایی منتقل و جهت شروع فرایند پیل سوختی در تخریب آلاینده و تولید الکتریسیته، الکترودهای آند و کاتد بوسیله یک لود الکتریکی به هم متصل گردیدند. واکنشگر پریدات به محیط واکنش اضافه و لامپ های فرابنفش روشن می گردید. بعد از انجام آزمایش و در فواصل زمانی مشخص، از سلول الکتروشیمیایی نمونه لازم برداشته و غلظت رنگ با استفاده از دستگاه Spectrophotometer UV-Vis در طول موج ۵۱۶ نانومتر اندازگیری شد. از محلول سولفات سدیم به عنوان الکترولیت استفاده شد. تمامی آزمایش ها در دمای محیط انجام شد. زمان انجام واکنش ها برای کلیه موارد، ۶۰ دقیقه بود.

مدل سازی و بهینه فرایند

به دلیل زیاد بودن تعداد نمونه های آزمایش برای کاهش تعداد و حجم نمونه ها و در نتیجه صرفه جویی در زمان و هزینه از روش سطح پاسخ مدل طراحی مرکب مرکزی (CCD) برای طراحی داده ها استفاده شد. برای انجام آزمایش ها، ابتدا پارامتر های pH ، غلظت اکسنده و غلظت آلاینده به عنوان متغیر های مستقل و راندمان حذف و میزان توان تولیدی به عنوان متغیر وابسته به نرم افزار طراحی آزمایش ها (Design expert software 7) جهت طراحی سطوح آزمایش ها داده شد. در مجموع ۲۰ آزمایش طراحی گردید. جهت جلوگیری از خطای سیستماتیک ، آزمایش ها به صورت تصادفی انجام شدند. برای تحلیل آماری نتایج از آزمون واریانس (ANOVA) استفاده شد. از داده های روش طراحی CCD جهت تعیین تناسب روابط رگرسیون چند جمله ای درجه دوم به صورت رابطه ۱۶ استفاده شد:

(۱۶)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i}^{k} \sum_{j>1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j$$

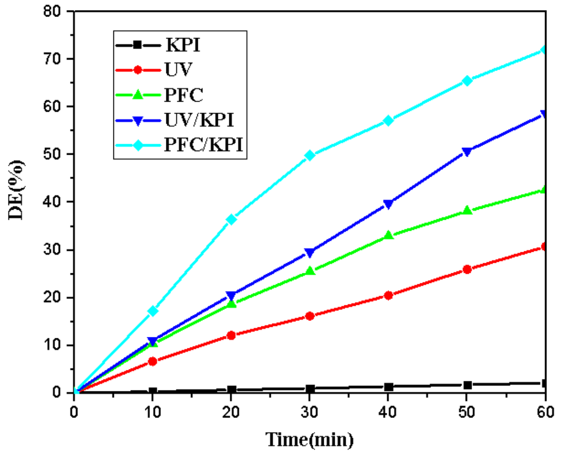
که در آن Y پاسخ، x متغیر های مستقل و β ضرایب مدل می باشند. طراحی آزمایش ها، مدل سازی، آنالیز داده ها و بهینه سازی با استفاده از نرم افزارطراحی Design expert انجام شد.

نتایج و بحث

مقایسه راندمان تخریب رنگ قرمز اسیدی ۱۴ در فرایند های مختلف

در ابتدا، کارایی انواع مختلف فرایند ها شامل فرایند فوتولیز، اکسنده پریدات به تنهایی، پریدات/ نور فرابنفش، پیل سوختی فوتوکاتالیستی بدون اکسنده پریدات و پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات در تخریب رنگ قرمز اسیدی ۱۴ مورد بررسی قرا گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که میزان تخریب

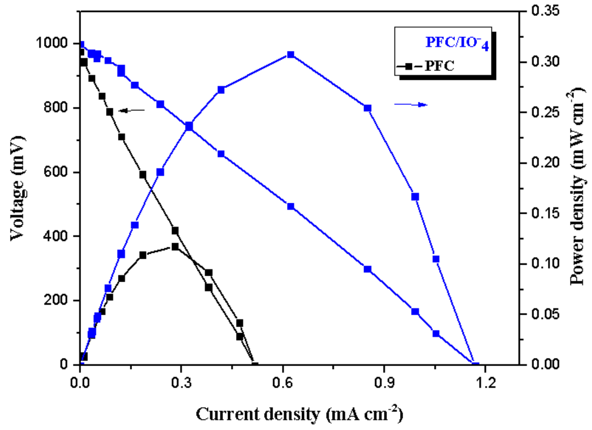
آلاینده رنگی در حضور اکسنده پریدات، کمتر از ۳ درصد بوده است. میزان تخریب ٪ ۳۱، ٪۵۹ و٪ ۴۳ به ترتیب با استفاده از فرایندهای فوتولیز، پریدات/نورفرابنفش، پیل سوختی فوتوکاتالیستی بدون اکسنده پریدات، حاصل شد. این در حالی است که میزان تخریب آلاینده آلی در سیستم پیل سوختی/پریدات در شرایط غیر بهینه،٪ ۷۹ بدست آمد (شکل ۳). سینیتیک حذف آلاینده رنگی نیز با استفاده از فرایند های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حذف رنگ قرمز اسیدی ۱۴ در کلیه فرایند های مورد بررسی، از معادله شبه درجه اول پیروی می کند. ثابت سرعت حذف در فرایند های اکسایش با استفاده از پریدات، فوتولیز، پیل سوختی بدون پریدات و پیل سوختی/پریدات به ترتیب ۰/۰۰۰۴، ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۹۳، ۰/۰۱۱۷ و۰/۰۲۱۴ حاصل شد. نتایج بدست آمده نشان داد که افزودن اکسنده پریدات منجر به افزایش چشمگیری در راندمان تخریب آلاینده رنگی با استفاده از پیل سوختی فوتوکاتالیستی شده است. و این اتفاق به دلیل گسترش واکنش های رادیکالی از سطح الکترود ها به تمام محیط پیل سوختی فوتوکاتالیستی با تولید رادیکال های فعال ($IO_4^•$, $IO_3^•$, $HO^•$) می باشد.



شکل ۳. درصد تخریب رنگ قرمز اسیدی ١٤ با استفاده از فرایند های مختلف

مقایسه توان تولیدی با استفاده از پیل سوختی فوتوکاتالیستی و سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات

به منظور بررسی میزان تاثیر اکسنده پریدات در تولید انرژی الکتریسیته در پیل سوختی فوتوکاتالیستی، میزان توان تولیدی در سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی(PFC) و سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات(PFC/IO_4^-) مورد مقایسه قرار گرفت. میزان توان تولیدی در سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات حدود ۳۰۰ میکرو وات بر سانتیمتر مربع بدست آمد که حدود ۲/۸ برابر بالاتر از توان تولیدی در سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی بدون اکسنده پریدات می باشد. این بیانگر این است که افزودن اکسنده به محیط پیل سوختی فوتوکاتالیستی باعث افزایش تخریب آلاینده رنگی شده است و به این ترتیب منجر به رسیدن الکترون های بیشتری به سطح الکترود آند شده است (شکل ۴).



شکل ٤. میزان توان تولیدی در سیستم های پیل سوختی فو توکاتالیستی و پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات

مدل سازی و آنالیز آماری

پس از انجام آزمایش های مربوط به پیل سوختی فوتوکاتالیستی که توسط نرم افزار طراحی شده بود و بدست آوردن نتایج حاصل از آن، پارامترهای موثر بر فرایند با استفاده از روش پاسخ سطح و براساس طراحی مرکب مرکزی بهینه سازی و مدل سازی گردیدند. همچنین تاثیر هر پارامتر بر فرایند و برهمکنش آنها برهم نیز مورد بررسی قرار گرفت.

آنالیز پاسخ های نهایی و بررسی های آماری، با توجه به مدل انتخاب شده توسط نرم افزار انجام شد.تطبیق داده های تجربی بدست آمده بر اساس مدل های مختلف وآنالیز واریانس آنها،

نشان داد که بهترین مدل برای توصیف فرایند سیستم ترکیبی پیل سوختی/پریدات ، مدل درجه دوم می باشد. معادله کلی برای مدل سازی درصد حذف رنگ قرمز اسیدی ۱۴ و میزان توان تولیدی بر حسب متغیر های کد گذاری شده به صورت روابط زیر ارائه شده است (۱۷ و۱۸):

$$DE(\%) = 90.44 - 4.72x_1 - 2.64x_2 + 5.58x_3 + 1.72x_1x_2 + 1.43x_1x_3 - 0.72x_2x_3 - 1.24x_1^2 - 5.82x_2^2 - 2.39x_3^2 \quad (۱۷)$$

$$P_{max} = 0.83 - 0.034x_1 - 0.017x_2 + 0.072x_3 + 7.434x_1x_2 - 0.034x_1x_3 - 0.028x_2x_3 - 0.027x_1^2 - 0.093x_2^2 - 0.02x_3^2 \quad (۱۸)$$

که در آن، x_1، x_2 و x_3 به ترتیب pH اولیه، غلظت پریدات و غلظت آلاینده می باشند. ضریب تعیین (R^2) برای درصد حذف رنگ قرمز اسیدی ۱۴ و میزان توان تولیدی۹۹٪ بدست آمدکه بیانگر همبستگی بسیار خوب بین نتایج تجربی بدست آمده و مقادیر پیش بینی شده با روش آماری می باشد. مقادیر بزرگ F-value برای هر دو مدل نشان می دهد که هر دو مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می باشند(p-value <0.0001) (جدول ۱ و۲).

جدول ۱. آنالیز واریانس و تست عدم انطباق برای مدل درجه دوم در فرآیند حذف ماده رنگزای اسیدی قرمز۱٤

Source	DF.	F value	Probe > F	Significance
Model	9	739.14	< 0.0001	significant
Lack of fit	5	0.89	0.0730	Not significant
Pure error	5			
Corr. total	19			

R^2=0.9985, adjusted R^2 =0.9971

جدول ۲. آنالیز واریانس و تست عدم انطباق برای مدل درجه دوم مربوط به توان تولیدی در سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/ پریدات

Source	DF.	F value	Probe > F	Significance
Model	9	5408/9	< 0.0001	significant
Lack of fit	5	4.73	0.0566	Not significant
Pure error	5			
Corr. total	19			

R^2=0.9998, adjusted R^2 =0.9996

تاثیر متغیر ها بر فرایند

اثر pH اولیه و غلظت آلاینده بر بازده حذف آلاینده رنگی

نتایج حاصل از تاثیر pH اولیه و غلظت آلاینده به صورت نمودار سطح پاسخ در شکل ۵ نمایش داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، درصد حذف آلاینده رنگی با افزایش غلظت آلاینده کاهش می یابد. این به این دلیل می باشد که در غلظت های پایین آلاینده، سایت های فعال فوتوکاتالیست آندی برای واکنش با مولکول های آلایند کافی می باشد. این در حالی است که، با افزایش غلظت، تعداد مولکول های آلاینده و حدواسط های تولید شده بیشتر می شوند در حالی که تعداد سایت های فعال فوتوکاتالیست و زمان تابش ثابت می باشند. از طرف دیگر، افزایش غلظت آلاینده، انتقال نور به سطح فوتوکاتالیست را کاهش می دهد. در چنین شرایطی، تولید جفت های الکترون/حفره بر روی سطح فوتوکاتالیست محدود می شود و به این ترتیب راندمان حذف آلاینده رنگی کاهش می یابد [۶].

در محیط اسیدی ملایم یون پریدات با گرفتن آب از محیط به یون $H_4IO_6^-$ تبدیل می شود و با تابش نور UV، ۲ مولکول رادیکال $HO^•$ تولید می شود و باعث افزایش کارایی حذف می شود (واکنش های ۲۱-۱۹) [۷]:

$$IO_4^- + H_2O \rightarrow H_4IO_6^- \quad (۱۹)$$

$$H_4IO_6^- + h\vartheta \rightarrow H_3IO_5^{\cdot-} + HO^{\cdot} \quad (۲۰)$$

$$H_3IO_5^{\cdot-} \rightarrow HO^{\cdot} + H_2O + IO_3^- \quad (۲۱)$$

در محیطهای اسیدی ملایم $O^{\cdot-}$ با H^+ واکنش می دهد و تولید رادیکال $HO^•$ می نماید. پس علت افزایش کارآیی حذف در محیط نسبتا اسیدی نسبت به محیط قلیایی تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر می باشد که عامل حذف رنگ قرمز اسیدی۱۴

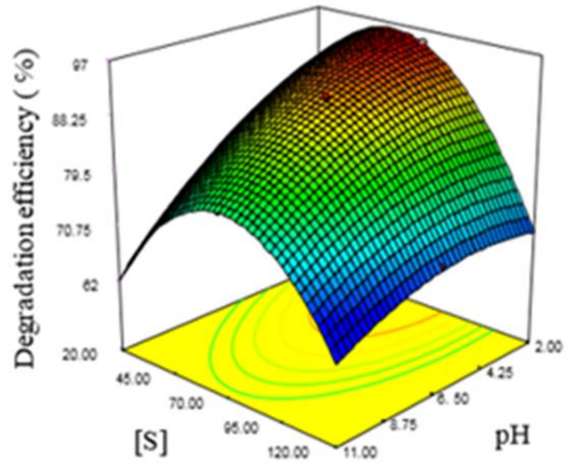
است. همچنین، بیشترین مقدار هیدروژن پراکسید در محیط اسیدی تولید می شود(واکنش ۲۲):

$$O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (۲۲)$$

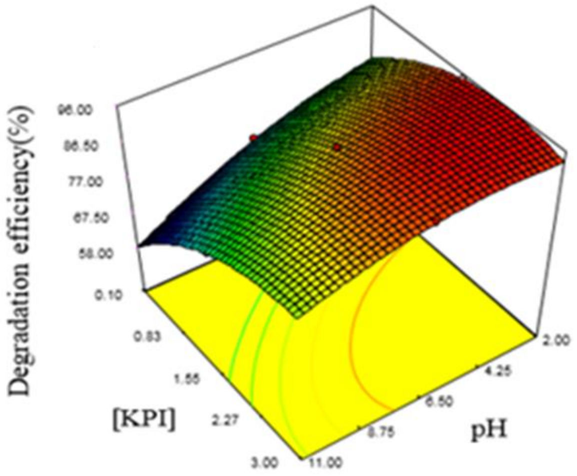
اثر غلظت اکسنده پریدات بر بازده حذف آلاینده رنگی

نتایج حاصل از تاثیر افزایش غلظت پریدات بر بازده حذف آلاینده در شکل ۶ به صورت نمودار سطح پاسخ اثر دو متغیر pH اولیه و غلظت پتاسیم پریدات نشان داده شده است. بیشترین میزان حذف در مقادیر pH پایین وغلظت پریدات تا ۳ میلی مولار مشاهده می شود. کارایی حذف با افزایش غلظت پتاسیم پریدات افزایش می یابد، که علت آن تولید هرچه بیشتر رادیکال های $IO_4^{\bullet}, IO_3^{\bullet}, HO^{\bullet}$ می باشد. از طرفی، با افزایش غلظت پتاسیم پریدات بیش از مقدار بهینه، بازده تخریب کاهش می یابد. این موضوع می تواند به این دلیل باشد که طبق واکنش (۲۳) رادیکالهای هیدروکسیل که قدرت اکسندگی بالایی دارند، دربرخورد با آنیون پریدات تولید آنیون هیدروکسیل و رادیکال $IO_4^{\bullet}$ می کنند که دارای قدرت اکسندگی کمتری بوده و در نتیجه میزان کارایی حذف آلاینده رنگی کم می شود [8]:

$$IO_4^- + HO^{\cdot} \rightarrow HO^- + IO_4^{\cdot} \quad (۲۳)$$



شکل۵. تاثیر pH و غلظت رنگ اسیدی قرمز ۱۴ بر کارایی حذف رنگ



شکل٦. تاثیر pH و غلظت پتاسیم پریدات بر کارایی حذف رنگ

اثر متغیر ها بر میزان توان تولیدی

نتایج بدست آمده نشان داد که میزان توان تولیدی سیستم ترکیبی پیل سوختی/پریدات درمقادیر pH اسیدی به دلیل اینکه تعداد الکترون های بیشتری به سطح الکترود آند می رسد، افزایش می یابد. همچنین، با افزایش غلظت آلاینده آلی، میزان توان تولیدی افزایش می یابد. مشاهده شد که افزایش غلظت آلاینده بیش از مقدار بهینه (۴۰ میلی گرم بر لیتر) به دلیل کاهش انتقال نور به سطح الکترود آند، باعث کاهش میزان توان تولیدی می شود. نتایج بدست آمده نشان داد که بازده توان تولیدی بیش از مقدار بهینه (۳ میلی مولار) به دلیل اثر ربایندگی رادیکال های فعال، کاهش می یابد.

بهینه سازی فرایند

با استفاده از روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین بازده تخریب و بالاترین میزان توان تولیدی در سیستم ترکیبی پیل سوختی/ پریدات، پیش بینی شد. این شرایط شامل pH ۴، غلظت آلاینده ۶۳ میلی گرم بر لیتر و غلظت پریدات ۳ میلی مولار می باشد. بازده حذف رنگ و میزان توان تولیدی پیش بینی شده در این شرایط به ترتیب ۹۶ درصد و ۹۴۰ میکرو وات بر سانتیمتر مربع است. این در حالی است که بازده حذف رنگ و میزان توان تولیدی بدست آمده از نتایج تجربی به ترتیب ۹۵/۲

درصد و ۹۲۰ میکرو وات بر سانتیمتر مربع بودند که انحراف کمی از مقادیر پیش بینی شده دارند.

بررسی انواع مواد آلی آلاینده به عنوان سوخت در سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات

انواع مواد آلی از جمله کربوکسیلیک اسید ها (سیتریک اسید، استیک اسید، سوکسینیک اسید و فتالیک اسید)، رنگ ها (متیلن بلو، ری اکتیو گرین ۱۹ و اسید بلو ۱۱۳)، مواد دارویی (تتراسایکلین) و مواد فنولی (فنول) به عنوان سوخت در سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین میزان حذف و توان تولیدی به هنگام استفاده از کربوکسیلیک اسیدها به عنوان سوخت به دلیل سادگی ساختار مولکولی حاصل شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که سیتریک اسید به دلیل داشتن ساختار ساده و تعداد زیاد گروه عاملی کروکسیل باعث تولید بیشترین میزان توان تولیدی (۱۵۰۰ میکرووات بر سانتیمتر مکعب) و بالاترین میزان تخریب (۹۹ درصد) در سیستم پیل سوختی/پریدات شد. کمترین میزان بازده تخریب و توان تولیدی در سیستم ترکیبی هنگام استفاده از تتراسایکلین به عنوان سوخت به علت پیچیدگی ساختار و ایجاد ترکیبات حدواسط در هنگام تخریب، بدست آمد. حدواسط های تولید شده در هنگام تخریب می توانند به عنوان جایگاهی برای نوترکیبی جفت های الکترون/حفره باشند و به این ترتیب باعث کاهش بازده سیستم پیل سوختی/پریدات می شوند. بر اساس نتایج بدست آمده، رنگ ری اکتیو گرین ۱۹ در مقایسه با سایر رنگ های مورد بررسی به دلیل داشتن گروه های آزاد کننده الکترون در مجاورت گروه عاملی آزو و همچنین داشتن شش گروه سولفونیک در ساختار خود، منجر به تولید بیشترین توان تولیدی شد.

نتیجه گیری

در این مطالعه، یک سیستم ترکیبی پیل سوختی/پریدات (PFC/IO_4^-) شامل آندی از جنس گرافن اکساید/نانولوله های تیتانیوم اکساید (GO/TiO_2 nanotubes) و کاتدی از جنس پلی پیرول/نانولوله های کربنی چند دیواره (Ppy/MWCNTs)، برای حذف آلاینده رنگی و همزمان تولید انرژی الکتریسیته مورد استفاده قرا گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/ پریدات قابلیت بالایی برای حذف انواع مواد آلاینده آلی و همزمان تولید انرژی الکتریسته دارد. بالاترین بازده این سیستم طراحی شده به هنگام استفاده از سیتریک اسید به عنوان سوخت به دست آمد. در این پژوهش، با استفاده از مدل درجه دوم حاصل از روش سطح پاسخ، بیشترین درصد حذف و توان تولیدی در شرایط بهینه pH اولیه ۴، غلظت آلاینده ۶۳ میلی گرم بر لیتر و غلظت پریدات ۳ میلی مولار حاصل شد. بازده حذف و میزان توان تولیدی در این شرایط به ترتیب ۹۵/۲ درصد و ۹۴۰ میکرو وات بر سانتیمتر مربع به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل، سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات می تواند روش بسیار خوبی برای تولید انرژی از آلاینده های آلی باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه بوعلی سینا و گروه شیمی برای حمایت از این پرژه تحقیقاتی، ابراز می دارند.

منابع

[1] Qingyi Z., Lai L., Yaowen G., Sheng Ch., Chun. H. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic/photovoltaic system based on a $WO_3/BiVO_4$ photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation, *Appl. Catal. B.*, 238: 309-3117(2018).
[2] Xia Li., Shanshan L., Di Cao. Ran. Mao., Xu Z. Synergetic activation of H_2O_2 by photo-generated electrons and cathodic Fenton reaction for enhanced self-driven photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants, *Appl. Catal. B.*, 235: 1-8(2018).
[3] Na Li., Shoufeng T. Yandi R., Jinbang Qi., Pengkai. W., Yang J., Haiming H., Jianmin Gu., Deling Y. Improved dye removal and simultaneous electricity production in a photocatalytic fuel cell coupling with persulfate activation, *Electrochim. Acta.*, 270: 330-338 (2018).
[4] Yan Z., Jinhua L., Jing B., Linsen L., Ligang Xia., Shuai C., Baoxue Z. Dramatic enhancement of organics degradation and electricity generation via strengthening

superoxide radical by using a novel 3D AQS/PPy-GF cathode, *Water Res*., 17: 307-317(2017).
[5] Hafida B., Slimane M., Oualid H., Mohamed B. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black, *Mar. Pollut. Bull*., 126:557-564(2018).
[6] Lingling H., Yuhong L., Dehua X., Fei P., Li T., Shaoyun H., Changshuo Z., Xiaolong L., Chun H., Dong S. Engineered photocatalytic fuel cell with oxygen vacancies-rich rGO/BiO1−xI as photoanode and biomass-derived N-doped carbon as cathode: Promotion of reactive oxygen species production via Fe2+/Fe3+ redox, *Chem. Eng. Sci*., 385: 123824 (2020).
[7] Truong G., Laat J., Legube B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2, *Water Res*., 38: 2384-2394 (2004).
[8] Babaei-Sati R., Jalal Basiri Parsa J. Electrogeneration of H_2O_2 using graphite cathode modified with electrochemically synthesized polypyrrole/MWCNT nanocomposite for electro-Fenton process, *J Ind Eng Chem.*, 52: 270-276 (2017).

Degradation of Organic Pollutants and Simultaneous Generation of Electricity by Photocatalytic Fuel cell/Periodate System

Tayebeh Parvizi [a], Jalal Basiri Parsa [b]*

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, 65174-38683, Iran*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, 65174-38683, Iran*

Abstract*:*

In this study, a photocatalytic fuel cell/periodate system comprised of graphene oxide/TiO_2 nanotubes as photoanode and polypyrrole/multi-walled carbon nanotube as cathode was used. The obtained results showed that the combined system displayed better performance compared to the periodate activation process and single photo fuel cell (PFC). Due to the characteristics of inorganic sacrificial agent and strong oxidant for periodate, the proposed photocatalytic fuel cell/periodate system could improve the photocatalytic reaction and extend the range of active species reaction from the solid electrodes surface to the total liquid phase through the formation of iodine radical intermediates ($IO_4^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$) and hydroxyl radical ($HO^{\bullet}$). Hence, PFC/IO_4^- exhibited remarkable cell performance, increasing the acid red 14 decomposition by 54% and electricity generation by 87% relative to the photocatalytic fuel cell system without adding periodate. The effects of experimental variables (initial pH, substrate concentration, and IO_4^- concentration) on the PFC/IO_4^- efficiency were studied using response surface methodology (RSM). The highest degradation efficiency of 99 % and a maximum power density of 1500 μW cm^{-2} were obtained using citric acid as the organic compound in the optimum conditions with an initial pH of 4, an acid red 14 concentration of 63 mg L^{-1}, and an initial concentration of 3 mM for periodate.

Keywords: Photocatalytic fuel cell; Degradation of organic pollutants; Periodate activation; Polypyrrol/MWCNTs nanocomposite.

*Corresponding author: parssa@basu.ac.ir

مقاله ۱۰۱۷

بررسی کارایی سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/Cu(II)/ NaOCl برای حذف آلاینده آلی و همزمان تولید الکتریسته

طیبه پرویزی[۱]، جلال بصیری پارسا*[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی ، دانشگاه بوعلی سینا ، همدان ۶۵۱۷۴-۳۸۶۸۳ ، ایران
۲- گروه شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی ، دانشگاه بوعلی سینا ، همدان ۶۵۱۷۴-۳۸۶۸۳ ، ایران

چکیده: *در این مطالعه، یک سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/ سدیم هیپوکلریت/Cu(II) شامل آندی از جنس NiO/TiO_2 nano tubes و کاتدی از جنس پلی آنیلین/نانولوله های کربنی چند دیواره ساخته شد. سیستم ترکیبی پیشنهاد شده برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ وهمزمان تولید انرژی الکتریسته مورد استفاده قرار گرفت. راندمان تخریب اسید بلو ۱۱۳ و حداکثر توان تولیدی توسط سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/ سدیم هیپوکلریت/Cu(II) به طور قابل توجهی بیشتر از سیستم پیل سوختی بدون سدیم هیپو کلریت/Cu(II) بود. سیستم ترکیبی پیل سوختی/ سدیم هیپو کلریت/Cu(II) راندمان تخریب آلاینده را به میزان۴۸/۱ درصد ومیزان تولید برق را به میزان ۵۹/۳۸ درصد افزایش داد. متغیر های عملیاتی شامل pH اولیه محیط، نسب NaOCl/Cu (II) و غلظت آلاینده با استفاده از روش پاسخ سطح بهینه گردید . بالاترین میزان تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ وحداکثر توان تولیدی به ترتیب ۹۸/۲ درصد و۰/۷۴ میلی وات بر سانتی متر مربع در شرایط بهینه pH اولیه ۳ ، نسبت NaOCl/Cu (II) ۱۷۸/۴۸و غلظت آلاینده ۴۰/۲۷ میلی گرم بر لیتر حاصل شد.*

واژه های کلیدی: *پیل سوختی فوتوکاتالیستی، NaOCl/Cu (II)، NiO/TiO_2 nanotubes*

مقدمه

همان گونه که جمعیت جهان به سرعت در حال رشد است، منابع آبی در دسترس انسان نیز با همان سرعت رو به کاهش است. طبق گزارش سازمان ملل در حدود ۴۳ درصد از مردم جهان از دسترسی به آب کافی و ۲۲ درصد از دسترسی به آب سالم و بهداشتی محروم هستند [۱]. افزایش میزان فاضلاب تولیدی، باعث آلودگی هر چه بیشتر منابع آب ها ی سطحی و زیر زمینی شده است. از این رو، تصفیه و بازیابی مجدد پساب ها از اهمیت بالایی برخودار است. فاضلاب های آلی حاوی ترکیبات معدنی و آلی غنی از انرژی شیمیایی هستند که انرژی شیمیایی ذخیره شده در این ترکیبات هنگام تخریب با استفاده از روش های معمول تصفیه نظیر روش های بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی به گرما تبدیل می شود و فرایند بازیابی انرژی صورت نمی گیرد [۲]. از این رو، توسعه یک تکنولوژی جدید که نه تنها قادر به تخریب آلاینده های آلی باشد، بلکه انرژی شیمیایی ذخیره شده در این ترکیبات را نیز بازیابی کند، ضروری است.

اخیرا، پیل های سوختی فوتوکاتالیستی [۴،۳] به دلیل اینکه قادر به تخریب آلاینده های آلی و همزمان تولید انرژی الکتریسته

*parssa@basu.ac.ir

هستند، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. تحت تابش نور، آلاینده های آلی، واکنشگر های معدنی و حتی مولکول های آب می تواند بر سطح فوتوآند اکسید شوند. در همین حال، الکترون های تولید شده در سطح آند از طریق یک مدار خارجی به سمت کاتد برای تولید جریان برق حرکت داده می شوند. بنابراین، پیل های سوختی فوتوکاتالیستی (photocatalytic fuel cell) می تواند یک تکنولوژی امیدوارکننده در تولید انرژی از انواع مواد آلاینده خطرناک و غیر تخریب پذیر باشد.

به طور معمول در پیل های سوختی فوتوکاتالیستی، تیتانیوم اکسید (TiO_2) به دلیل قیمت پایین، پایداری فوتوشیمیایی، غیر سمی بودن و کارایی بالا به عنوان آند مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال به دلیل نوترکیبی زیاد جفت های الکترون/حفره در سطح فوتوکاتالیست تیتانیوم اکسید، کاربرد پیل های سوختی فوتوکاتالیستی به دلیل راندمان پایین، محدود شده است. تاکنون روش های زیادی از جمله دوپه کردن مواد کربنی، فلزات، غیر فلزات و اکسید فلزات جهت کاهش پدیده نوترکیبی در سطح فوتوکاتالیست TiO_2 ، به کار گرفته شده است.

از طرف دیگر، کاربرد مواد پلاتینی در پیل های سوختی فوتوکاتالیستی به عنوان کاتد، به علت گران قیمت بودن پلاتین و کارایی پایین در تولید اکسنده هیدروژن پراکسید از طریق کاهش دو الکترونی اکسیژن، منجر به محدود شدن کاربرد پیل های سوختی فوتوکاتالیستی در مقیاس بزرگ شده است. به همین دلیل، توسعه الکتروکاتالیست های کارآمد و ارزان که روش تهیه آسان نیز دارند، از اهمیت زیادی برخوردار است. امروزه استفاده از پلیمر های رسانا در کاربرد های الکتروشیمیایی به دلیل پایداری محیطی، الکتروپلیمریزاسیون آسان و همچنین هدایت بالا ، بسیار مورجه توجه قرار گرفته است. از طرف دیگر، امتزاج پلیمر های رسانا با مواد دارای رسانایی بالا نظیر نانو لوله های کربنی چند دیواره(MWCNTs) باعث بهبود خواص الکتروشیمیایی پلیمر های رسانا می شود.

محدودیت دیگری که پیل های سوختی معمول با آن مواجه هستند، محدود بودن واکنش های رادیکالی بر سطح الکترود ها می باشد که باعث کاهش چشمگیر راندمان پیل های سوختی در تخریب آلاینده ها و تولید انرژی الکتریسته شده است. به منظور غلبه بر این محدودیت، می بایست فرایند های اکسیداسیونی را با پیل های سوختی فوتوکاتالیستی ترکیب نمود. در سال های اخیر استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته(AOPs)کاربرد فراوانی درحذف ترکیبات آلی مقاوم داشته است. تحقیقات متعدد انجام شده حاکی از آن است که فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال هیدروکسیل، به عنوان یک اکسید کننده قوی، در تجزیه کامل آلاینده های مختلف دارای راندمان بالایی می باشند . اساس این فرآیند ها برپایهٔ تشکیل رادیکال های هیدروکسیل فعال می باشد که با ترکیبات آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می شود. یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند شبه فنتون است که در آن یک یون فلزی می تواند انتقال یک الکترون را بپذیرد.

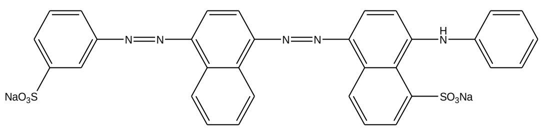
بر اساس موارد ذکر شده در بالا، در این مطالعه یک سیستم ترکیبی شامل پیل سوختی فوتوکاتالیستی و $NaOCl/Cu^{+2}$ برای گسترش واکنش های رادیکالی از سطح الکترود ها به تمام محیط مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، به منظور کاهش پدیده نوترکیبی بر سطح فوتوآند، از فوتوکاتالیست TiO_2 اصلاح شده با اکسید نیکل (NiO/TiO_2 nanotubes) به عنوان آند استفاده شد. از طرف دیگر، به منظور افزایش تولید هیدروژن پراکسید (H_2O_2) در سیستم پیل سوختی، نانوکامپوزیت پلی آنیلین/نانو لوله های کربنی چند دیواره (PANI/MWCNTs) به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. افزون بر این، در این پژوهش، اثر عوامل موثر عملیاتی برروی راندمان سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/NaOCl/ Cu(II) نظیر pH اولیه، نسبت NaOCl/Cu(II) و غلظت آلاینده رنگی با استفاده از روش بهینه سازی پاسخ سطح(RSM) مورد بررسی قرار گرفت. روش پاسخ سطح یک روش کارامد و مقرون به صرفه در بررسی عوامل موثر بر فرایند تصفیه می باشد. هدف از طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح، بهینه سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متاثر از چندین متغیر مستقل است. بهینه سازی به روش RSM چندین مزیت عمده نسبت به روش بهینه سازی متعارف یک متغیر در یک زمان

(OFACT) می باشد، که از آن جمله می توان نیاز به زمان و آزمایش های کمتر و درنتیجه کاهش هزینه روش های تحلیل گران قیمت و امکان بررسی تاثیر متقابل متغیر های مستقل بر روی پاسخ را نام برد [۵].

۲بخش تجربی

مواد

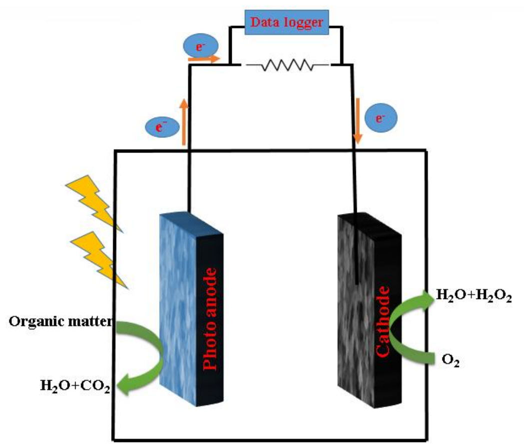
تمام مواد مصرفی در این پژوهش بدون هیچگونه خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اسید اگزالیک ٪ ۹۸ ساخت شرکت سیگما-آلدریچ و سدیم کربنات (Na_2CO_3) ساخت شرکت مرک آلمان برای شستشو و حذف آلودگی‌های سطح ورقه های تیتانیومی (با خلوص٪ ۹۹/۴) به‌عنوان الکترود کار استفاده شده است. جهت سنتز نانوکامپوزیت پلیمری از مونومر آنیلین (Aniline) و اسیدسولفوریک ٪۹۸ (H_2SO_4) ساخت شرکت مرک، نانولوله‌های چندیواره عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH (c-MWCNTs) ساخت شرکت نوترینو استفاده شد. در این مطالعه، همه‌ی محلول‌های مورد استفاده با آب بدون یون تهیه شده و از گاز نیتروژن نیز برای اکسیژن‌زدایی محلول‌ها استفاده شد. آلاینده مورد بررسی در این پژوهش، رنگ اسید بلو ۱۱۳ می باشد. این ترکیب یک رنگ دی آزو با فرمول مولکولی $C_{32}H_{21}N_6Na_2O_6S_2$ و جرم مولکولی ۶۸۵/۶۵ گرم بر مول است و طول موج ماکزیمم این ترکیب، در ناحیه ۵۶۶ نانومتر می باشد. ساختمان شیمیایی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختمان شیمیایی رنگ اسید بلو ۱۱۳

روش انجام آزمایش

فرایند تخریب آلاینده و همزمان تولید الکتریسیته، در یک سل الکتروشیمیایی از جنس پلکسی گلاس با ابعاد (۴/۵ سانتی متر در ۲/۵ سانتی متر در ۶/۵ سانتی متر) انجام گرفت. این سل الکتروشیمیایی مجهز به دو الکترود آند از جنس تیتانیوم اصلاح شده با NiO/TiO_2 nanotubes با ابعاد (۲ سانتی متر در ۲ سانتی متر) و کاتدی از جنس گرافیت اصلاح شده با PANI/MWCNTs با ابعاد (۲ سانتی متر در ۲ سانتی متر) بود که در فاصله ۲ سانتی متر از یکدیگر ثابت شدند، بود. سه لامپ UVC (55W, Philips) برای تامین نور فرابنفش مورد استفاده قرار گرفت که طول موجی در۲۵۴ نانومتر نشر می کنند. از یک کپسول اکسیژن ۹۸ درصد به عنوان منبع اکسیژن استفاده شد. در شکل۲ شماتیک راکتور پیل سوختی فوتوکاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۲. شماتیک راکتور مورد مطالعه مربوط به سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی/پریدات

طبق طراحی آزمایش ها به روش پاسخ سطح، تمامی شرایط مورد بررسی قرار گرفت. جهت انجام هر آزمایش، ابتدا نمونه حاوی آلاینده را به سلول الکتروشیمیایی منتقل کرده، سپس جهت شروع واکنش های فرآیند تخریب و تولید برق در پیل سوختی، مقدار لازم از ماده کاتالیزور $NaOCl/Cu^{+2}$ به نمونه اضافه گردید. سپس با برقراری ارتباط بین الکترود های آند و کاتد، واکنش اکسیداسیون و تولید جریان برق آغاز شد. جهت بالا بردن قدرت یونی وافزایش هدایت الکتریکی محلول، ماده الکترولیت Ns_2SO_4 به مقدار ۰/۰۵ مول به محلول اضافه گردید. بعد از انجام مراحل آزمایش و در زمانهای مشخص شده، از سلول

الکتروشیمیایی نمونه لازم برداشته وسپس غلظت رنگ با استفاده از دستگاه Spectrophotometer UV-Vis در طول موج ۵۶۶ نانومتر اندازگیری شد.

مدل سازی و بهینه فرایند

به دلیل زیاد بودن تعداد نمونه های آزمایش برای کاهش تعداد و حجم نمونه ها و در نتیجه صرفه جویی در زمان و هزینه از روش سطح پاسخ مدل طراحی مرکب مرکزی (CCD) برای طراحی داده ها استفاده شد. برای انجام آزمایش ها، ابتدا پارامتر های pH ، نسبت NaOCl/Cu(II) و غلظت آلاینده به عنوان متغیر های مستقل و راندمان حذف و میزان توان تولیدی به عنوان متغییر وابسته به نرم افزار طراحی آزمایش ها (Design expert software 7) جهت طراحی سطوح آزمایش ها داده شد. در مجموع ۲۰ آزمایش طراحی گردید. جهت جلوگیری از خطای سیستماتیک ، آزمایش ها به صورت تصادفی انجام شدند. برای تحلیل آماری نتایج از آزمون واریانس (ANOVA) استفاده شد. از داده های روش طراحی CCD جهت تعیین تناسب روابط رگرسیون چند جمله ای درجه دوم به صورت رابطه ۱ استفاده شد:

(۱)

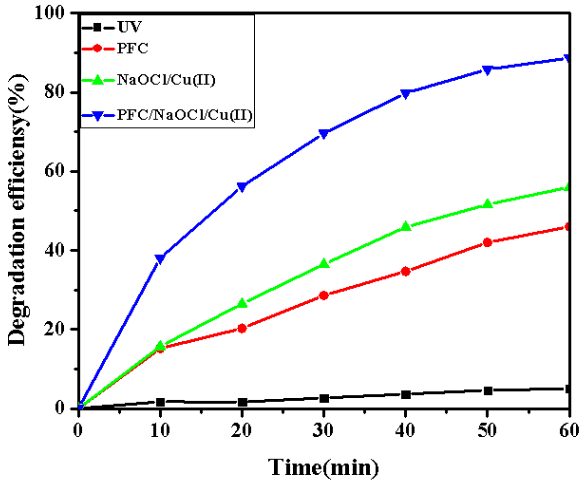
$$Y = \beta_0 + \sum_{i}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i}^{k} \sum_{j>1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j$$

که در آن Y پاسخ، x متغیر های مستقل و β ضرایب مدل می باشند. طراحی آزمایش ها، مدل سازی، آنالیز داده ها و بهینه سازی با استفاده از نرم افزارطراحی Design expert انجام شد.

نتایج و بحث

مقایسه راندمان تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ در فرایند های مختلف

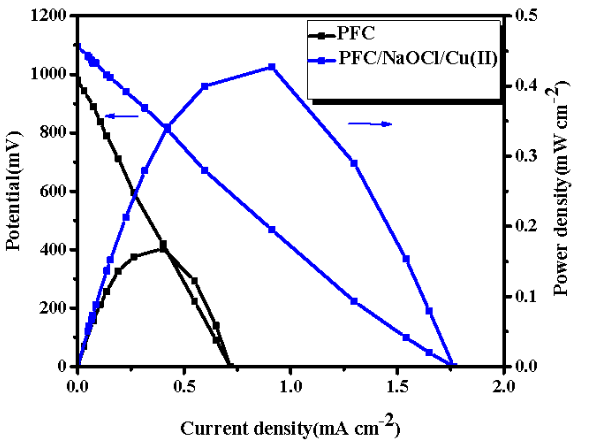
در ابتدا، کارایی انواع مختلف فرایندهای اکسیداسیون شامل فرایند فوتولیز، اکسیداسیون بوسیله $NaOCl/Cu^{+2}$ ، پیل سوختی فوتوکاتالیستی بدون $NaOCl/Cu^{+2}$ و پیل سوختی فوتوکاتالیستی/$NaOCl/Cu^{+2}$ در تخریب رنگ اسید بلو۱۱۳ تحت شرایط معین مورد بررسی قرا گرفت. بر اساس نتایج تجربی بدست آمده، بازده تخریب رنگ اسید بلو۱۱۳ توسط فرایند فوتولیز کمتر از ۵ در صد (۵٪ >) بوده است. بازده تخریب٪۵۶، ٪۴۶ و٪ ۸۸/۶۵ به ترتیب با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون $NaOCl/Cu^{+2}$، پیل سوختی فوتوکاتالیستی وسیستم ترکیبی $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ حاصل شد(شکل ۳). سینتیک حذف آلاینده رنگی نیز با استفاده از فرایندهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ در کلیه فرایند های مورد بررسی، از معادله شبه درجه اول پیروی می کند. ثابت سرعت حذف در فرایندهای فوتولیز، فرایند اکسیداسیون $NaOCl/Cu^{+2}$، PFC و $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ به ترتیب ۰/۰۰۰۹، ۰/۰۱۰۷، ۰/۰۱۴۵ و ۰/۰۳۸۴ حاصل شد. براساس نتایج بدست آمده ترکیب فرایند اکسیداسیون شبه فنتون ($NaOCl/Cu^{+2}$) با پیل سوختی فوتوکاتالیستی منجر به افزایش قابل توجهی در بازده حذف آلاینده آلی شده است. این افزایش چشمگیر را می توان به دلیل گسترش واکنش های رادیکالی از سطح الکترود ها به تمام محیط پیل سوختی فوتوکاتالیستی با تولید رادیکال های فعال شامل $Cl^{\bullet}$, $Cl_2^{\bullet-}$, $ClO^{\bullet}$ و $HO^{\bullet}$ مربوط دانست.



شکل ۳. درصد تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ با استفاده از فرایند های مختلف

مقایسه توان تولیدی با استفاده از پیل سوختی فوتوکاتالیستی و سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/$NaOCl/Cu^{+2}$

به منظور بررسی میزان کارایی سیستم ترکیبی $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ در تولید انرژی الکتریسیته، میزان توان تولیدی در سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی (PFC) و سیستم $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ مورد مقایسه قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، بالاترین میزان توان تولیدی برابر با ۰/۴۳ میلی وات بر سانتی متر مربع در سیستم ترکیبی $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ حاصل شد، در صورتی که این مقدار در سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی تنها ۰/۱۲ میلی وات بر سانتی متر مربع بود. این افزایش چشمگیر بیانگر این است که ترکیب فرایند شبه فنتون ($NaOCl/Cu^{+2}$) با پیل سوختی فوتوکاتالیستی باعث افزایش تخریب آلاینده رنگی شده است و به این ترتیب منجر به رسیدن الکترون های بیشتری به سطح الکترود آند شده است (شکل ۴).



شکل ٤. میزان توان تولیدی در سیستم های پیل سوختی فو توکاتالیستی و سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی/ Cu(II)/ NaOCl

مدل سازی و آنالیز آماری

به منظور یافتن بهترین مدل در عملیات بهینه سازی فرایند تخریب آلاینده رنگی و تولید جریان الکتریسیته، یک روش برازش مرحله به مرحله توسط نرم افزار Design expert انجام گرفت. نرم افزار پس از برازش وآنالیز آمار ی مربوط به مدل های مختلف، با لحاظ کردن برخی پارامتر های مهم در انتخاب مدل، بهترین مدلی که می تواند انتخاب گردد را ارائه نمود; که بر این اساس یک مدل درجه دوم (مطابق با رابطه چند جمله ای درجه دوم (معادله۱)) برای توصیف فرایند به کار رفت. در ادامه داده های تجربی مربوط به درصد تخریب آلاینده و میزان توان تولیدی، تحت شرایط مختلف بر اساس معادله مذکور مورد برازش قرار گرفتند و آنالیز واریانس (ANOVA) بر روی آن ها انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است. همچنین نمودار های پاسخ سطح با استفاده از این مدل درجه دوم برازش شده و آنالیز رگرسیون آن ها حاصل گردید. نر م افزار مورد بررسی اهمیت هر ترم مورد بررسی را با Prob>F نشان می دهد که معیاری است برای قضاوت در مورد میزان تاثیر هر پارامتر و اینکه آیا قابل چشم پوشی هست یا نه. مقدار ۱۵۷ /۹۴ برای پاسخ ۱ و۳۷۲/۰۱ برای پاسخ ۲ برای پارامتر "F value" نشان می دهد که مدل های پیشنهادی برای درصد حذف آلاینده (پاسخ ۱) و میزان توان تولیدی (پاسخ ۲)، دارای اهمیت می باشند. تنها ۰/۰۱ درصد احتمال دارد که مقدار"F value" مدل های مربوطه، به دلیل نویز باشد. میزان "F value" برابر با ۴/۰۵ و ۲/۸۳ برای پارامت "عدم انطباق" به ترتیب برای پاسخ ۱ و پاسخ ۲ نشانگر این است که برازش داده ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت نمی باشد. همچنین، میزان ضریب برازش R^2 محاسبه شده برای پاسخ ۱ و پاسخ ۲ به ترتیب ۰/۹۸ و ۰/۹۹ حاصل شد که بیانگر توان مدل پیشنهادی در بازتولید داده های تجربی در محدوده ی مورد مطالعه می باشد.

معادله ۲ و ۳، مدل پیشنهادی برای درصد حذف آلاینده رنگی و میزان توات تولیدی را به صورت معادله درجه دوم (با استفاده از کد های اختصاص یافته به هر پارامتر) ارائه می دهد:

$$DE(\%) = 88.38 - 4.63X_1 + 5.16X_2 - 2.28X_3 + 0.61X_1X_2 + 1.84X_1X_3 + 0.66X_2X_3 + 1.23X_1^2 - 1.49X_2^2 - 0.67X_3^2 \qquad (۲)$$

$$P_{max} = 0.57 - 0.068X_1 + 0.068X_2 + 9.118X_3 - 0.032X_1X_2 + 029X_1X_3 - 0.014X_1^2 - \ 0.011X_2^2 -$$

$0.030X_3^2$ (۳)

که در آن، x_1، x_2 و x_3 به ترتیب pH اولیه، نسبت $NaOCl/Cu^{+2}$ و غلظت آلاینده رنگی می باشد.

جدول ۱. آنالیز واریانس و تست عدم انطباق برای مدل درجه دوم در فرآیند حذف ماده رنگزای اسید بلو ۱۱۳

Source	DF.	F value	Probe > F	Significance
Model	9	157.94	< 0.0001	significant
Lack of fit	5	4.05	05494	Not significant
Pure error	5			
Corr. total	19			

R^2=0.98, adjusted R^2 =0.98

جدول ۲. آنالیز واریانس و تست عدم انطباق برای مدل درجه دوم مربوط به توان تولیدی در سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/NaOCl/Cu(II)

Source	DF.	F value	Probe > F	Significance
Model	5	372.01	< 0.0001	significant
Lack of fit	5	2.83	0.1369	Not significant
Pure error	6			
Corr. total	19			

R^2=0.99, adjusted R^2 =0.99

تاثیر متغیر ها بر فرایند

اثر pH اولیه و نسبت $NaOCl/Cu^{+2}$ بر درصد حذف آلاینده رنگی

شکل ۵ نمودار پاسخ سطح مربوط به درصد حذف رنگ را به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و نسبت $NaOCl/Cu^{+2}$ نشان می دهد. از آنجایی که واکنش اصلی شبه فنتون که منجر به تولید رادیکال های هیدروکسیل در محیط می شود بین یون های Cu^{+2} و NaOCl رخ می دهد، بنابراین افزایش غلظت پرسولفات مس (Cu^{+2}) باعث افزایش بازده تخریب آلاینده می شود (واکنش های ۷-۴) زیرا یون های مس نقش کاتالیزوری در واکنش را دارند[۶]:

$$NaOCl + H_2O \rightarrow HOCl + NaOH \quad (۴)$$

$$Cu(II) + HOCl \rightarrow Cu(I) + O_2^{\cdot-} + H^+ \quad (۵)$$

$$Cu(I) + HOCl \rightarrow Cu(II) + HO^{\cdot} + Cl^- \quad (۶)$$

$$Cu(I) + HOCl \rightarrow Cu(II) + HO^{\cdot} + Cl^- \quad (۷)$$

اما افزایش بیش از مقدار بهینه یون های مس باعث کاهش در راندمان حذف می شود. درواقع افزایش غلظت یون های مس بیشتر از مقدار بهینه موجب ایجاد پدیده خود فرونشانی می شود که حاصل این پدیده کاهش کارایی فرایند تخریب به علت ربایش و مصرف رادیکال های هیدروکسیل خواهد شد (واکنش های ۸). بالاترین میزان حذف رنگ در نسبت $NaOCl/Cu^{+2}$ برابر ۱۷۸ حاصل شد.

$$Cu(II) + HO^{\cdot} \rightarrow Cu(III) + HO^- \quad (۸)$$

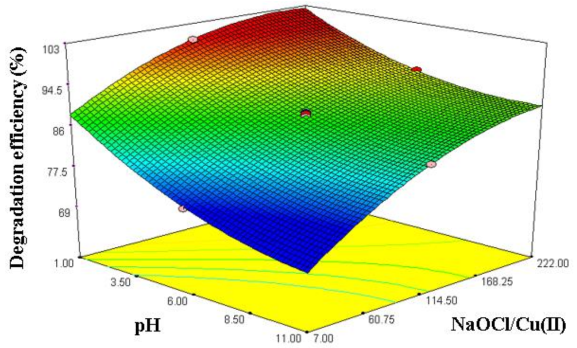
در واکنش های مختلف الکتروشیمیایی، pH نقش بسیار مهمی را ایفا می کند. همان طور که مشاهده می شود بالاترین میزان تخریب در مقادیر pH اسیدی حاصل شده است. این به دلیل این است که طبق واکنش ۹، فرایند احیای اکسیژن و تولید H_2O_2 درحضور H^+ صورت می گیرد. هرچه میزان H^+ در محیط بیشتر شود, واکنش به سمت تولید بیشتر H_2O_2 پیشرفت کرده و به این ترتیب باعث افزایش بازده تخریب رنگ خواهد شد [۷].

$$O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (۹)$$

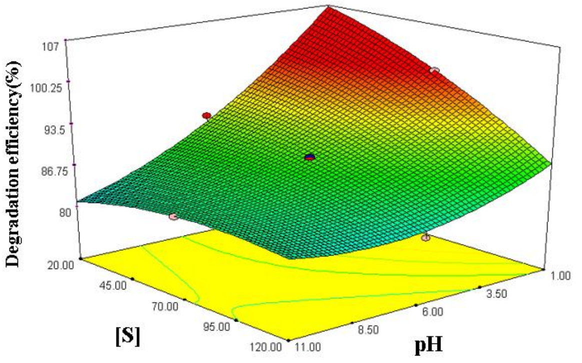
اثر pH اولیه و غلظت آلاینده بر بازده حذف آلاینده رنگی

نتایج حاصل از تاثیر pH اولیه و غلظت آلاینده به صورت نمودار سطح پاسخ در شکل ۶ نمایش داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، درصد حذف آلاینده رنگی با

افزایش غلظت آلاینده کاهش می یابد. این به این دلیل می باشد که در غلظت های پایین آلاینده، سایت های فعال فوتوکاتالیست آندی برای واکنش با مولکول های آلایند کافی می باشد. این در حالی است که، با افزایش غلظت، تعداد مولکول های آلاینده و حدواسط های تولید شده بیشتر می شوند در حالی که تعداد سایت های فعال فوتوکاتالیست و زمان تابش ثابت می باشند. از طرف دیگر، افزایش غلظت آلاینده، انتقال نور به سطح فوتوکاتالیست را کاهش می دهد. در چنین شرایطی، تولید جفت های الکترون/حفره بر روی سطح فوتوکاتالیست محدود می شود و به این ترتیب راندمان حذف آلاینده رنگی کاهش می یابد [۸].



شکل۵. تاثیر pH اولیه محیط و نسبت $NaOCl/Cu^{+2}$ بر کارایی حذف رنگ



شکل۶. تاثیر pH اولیه محیط و غلظت آلاینده رنگی بر کارایی حذف رنگ

اثر متغیر ها بر میزان توان تولیدی

نتایج بدست آمده نشان داد که میزان توان تولیدی سیستم ترکیبی $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ با افزودن $NaOCl/Cu^{+2}$ به سیستم پیل سوختی فوتوکاتالیستی به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. این به این دلیل است که با افزودن $NaOCl/Cu^{+2}$، واکنش های رادیکالی به تمام محیط پیل سوختی گسترش یافته و به این ترتیب بازده تخریب بیشتر شده و به دنبال آن الکترون های بیشتری به سطح الکترود ها می رسد. این در حالی است که افزایش بیش از مقدار بهینه (نسبت برابر ۱۷۸/۴۲) به دلیل پدیده خودفرونشانی و ربایش رادیکال های فعال هیدروکسیل، میزان توان تولیدی کاهش می یابد. بر اساس نتایج تجربی، بالاترین میزان توان تولیدی در مقادیر pH اسیدی حاصل شد. از طرف دیگر با افزایش غلظت آلاینده رنگی، میزان توان تولیدی به تدریج افزایش یافت. افزایش توان تولیدی با افزایش غلظت آلاینده را می توان به دریافت الکترون های بیشتر توسط الکترود آند مربوط دانست. اما افزایش بیش از مقدار بهینه (۴۰ میلی گرم بر لیتر) به دلیل کاهش انتقال نور به سطح الکترود آند منجر به کاهش توان تولیدی در سیستم ترکیبی $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ شد.

بهینه سازی فرایند

در این مطالعه، یکی از اصلی ترین اهداف طراحی آزمایش ها به روش CCD، بهینه سازی فرایند برای دستیابی به بالاترین بازده تخریب آلاینده رنگی و بیشترین میزان توان تولیدی می باشد. تعیین مقادیر بهینه متغیر ها، با مشتق گیری از مدل بدست آمده از روش CCD و حل معادلات حاصل می گردد. مقادیر بهینه متغیر های انتخاب شده عبارتندا ز: pH اولیه محیط برابر با ۳، نسبت $NaOCl/Cu^{+2}$ برابر با ۱۷۸ و غلظت آلاینده رنگی برابر با ۶۳ میلی گرم بر لیتر. بیشترین درصد حذف آلاینده رنگی و بیشترین میزان توان تولیدی ۹۹/۴ درصد و ۰/۷ میلی وات بر سانتیمتر مربع بدست آمد. برای بررسی اعتبار مقدار پیش بینی شده، آزمایش تجربی در همان شرایط پیشنهاد شده توسط RSM انجام و مقداری در حدود ۹۸/۳۸ درصد و ۰/۷۵ میلی وات بر سانتیمتر مربع به ترتیب برای درصد میزان حذف و توان تولیدی

بدست آمد. مقادیر بدست آمده مطابقت خوبی با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل نشان می دهد.

نتیجه گیری

در این مطالعه یک سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/$NaOCl/Cu^{+2}$ شامل آندی از جنس NiO/TiO_2 nanotubes و کاتدی از جنس PANI/MWCNTs برای تخریب آلاینده رنگی اسید بلو ۱۱۳ و همزمان تولید انرژی الکتریسیته مورد استفاده قرار گرفت. نتایج تجربی بدست آمده نشان داد که افزودن $NaOCl/Cu^{+2}$ به پیل سوختی، باعث افزایش چشمگیری در کارایی پیل سوختی فوتوکاتالیستی در تخریب آلاینده و توان تولیدی به علت گسترش واکنش های رادیکالی از سطح الکترود ها به تمام محیط پیل سوختی، شد. افزودن $NaOCl/Cu^{+2}$ به پیل سوختی فوتوکاتالیستی باعث افزایش راندمان تخریب آلاینده به میزان ۴۸/۱ درصد و میزان توان تولیدی را به میزان ۶۲/۲۳ درصد شد. در این پژوهش، تاثیر پارامتر های عملیاتی از جمله pH اولیه محیط، نسبت $NaOCl/Cu^{+2}$ و غلظت آلاینده رنگی توسط روش پاسخ سطح (RSM) بر کارایی سیستم ترکیبی $PFC/NaOCl/Cu^{+2}$ مورد برسی قرار گرفت. بازده حذف و میزان توان تولیدی در این شرایط به ترتیب ۹۸/۳۸ درصد و ۰/۷۴ میلی وات بر سانتیمتر مربع به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل، سیستم ترکیبی پیل سوختی فوتوکاتالیستی/$NaOCl/Cu^{+2}$ می تواند روش بسیار خوبی برای تصفیه آب های حاوی آلاینده های آلی و همزمان تولید انرژی الکتریسیته باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه بوعلی سینا و گروه شیمی برای حمایت از این پرژه تحقیقاتی، ابراز می دارند.

منابع

[1] Mierzwa J, Hespanhol I, Da Silva M, Rodrigues L, Giorgi C. Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes, *Desalination*; 230(1): 41-50 (2008).

[2] Xia Li., Shanshan L., Di C., Ran M., Xu Z. Synergetic activation of H_2O_2 by photo-generated electrons and cathodic Fenton reaction for enhanced self-driven photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants, *App. Cat. B*., 235: 1-8(2018).

[3] Na L., Shoufeng T., Yandi R., JinbangQ., Pengkai W., Yang J., Haiming H., Jianmin G., Deling Y. Improved dye removal and simultaneous electricity production in a photocatalytic fuel cell coupling with persulfate activation, *Elec. ACT*., 270: 330-338 (2018).

[4] Na L., ShoufengT., Yandi R., Jinbang Q., Qingrui Z., Deling Y. Peroxymonosulfate enhanced antibiotic removal and synchronous electricity generation in a photocatalytic fuel cell, *Electrochim. Acta*., 298: 59-69(2019).

[5] Sahu J.N., yotikusum Achary J., Meikap B.C. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresour. Technol*., 101: 1974-1982 (2010).

[6] Nichela D.A., Berkovic A .M., Costante M.R., Juliarena. M.P., Einschlag F.S.G. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu (II) as catalyst. Com- parison between Cu (II) - and Fe (III)-based systems, *Chem. Eng. Trans*., 228: 1148–1157(2013).

[7] Zhao K., Zeng Q., Bai J., Li J., Xia L., Chen S., Zhou B. Enhanced organic pollutants degradation and electricity production simultaneously via strengthening the radicals reaction in a novel Fenton-photocatalytic fuel cell system, *Water Res*., 208: 293–300 (2017).

[8] Lingling H., Yuhong L., Dehua X., Fei P., Li T., Shaoyun H., Changshuo Z., Xiaolong L., Chun H., Dong S. Engineered photocatalytic fuel cell with oxygen vacancies-rich rGO/BiO1−xI as photoanode and biomass-derived N-doped carbon as cathode: Promotion of reactive oxygen species production via Fe2+/Fe3+ redox, *Chem. Eng. Sci*., 385: 123824 (2020).

Investigation of Photocatalytic Fuel Cell/NaOCl/Cu (II) System for Organic Pollutant Degradation and Simultaneous Electricity Generation

Tayebeh parvizi [a], Jalal Basiri Parsa [b]*

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, 65174-38683, Iran*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, 65174-38683, Iran*

Abstract*:*

In this work, a hybrid photocatalytic fuel cell (PFC)/ NaOCl/Cu^{+2} system consisted of a noble metal-free PANI/MWCNT cathode and a NiO/TiO_2 nanotubes photoanode was constructed. The proposed PFC NaOCl/Cu^{+2} system was used for the degradation of acid blue 113 and simultaneous electricity generation. The removal efficiency of acid blue 113 and maximum power generation using PFC/NaOCl/Cu^{+2} system was dramatically higher than the bare PFC system. The PFC/NaOCl/Cu^{+2} system exhibited remarkable cell performance, increasing the acid blue 113 degradation by 48.1% and electricity generation by 59.38 % relative to the photocatalytic fuel cell system without adding NaOCl/Cu^{+2}. Also, the operating variables, including initial pH, NaOCl/Cu (II) ratio and substrate concentration, were optimized by the response surface methodology (RSM) regarding the degradation efficiency and maximum power output as the responses. The highest removal efficiency (98.2 %) and maximum power generation of 0.74 mW cm^{-2} was obtained at in optimal conditions of initial pH of 3, NaOCl/Cu (II) ratio of 178.42, and substrate concentration of 40.27. Hence, the PFC/NaOCl/Cu (II) system provides an excellent method for treatment of organic pollutants and simultaneous generation of clean energy.

Keywords: Photocatalytic fuel cell; NaOCl/Cu (II); NiO/TiO_2 nanotubes.

*Corresponding author: parssa@basu.ac.ir

مقاله ۱۰۱۸

کمپلکس شیف باز Cu(II) تثبیت شده روی گرافن اکسید به عنوان کاتالیزگر در تهیه کرومن‌ها

شیما خواجوند خوشلی[1]، نیاز منادی[2*]

۱- بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی
۲- بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی

چکیده: *کمپلکس شیف باز مس(II) با لیگاند شیف باز H_2L (H_2L = هیدروکسی فنتالدهید) روی گرافن اکسید مغناطیسی، GO/Fe_3O_4 تثبیت شد و نانوساختار GO/Fe_3O_4/CuL تهیه شد. این نانوساختار با آنالیزهای مختلف طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، پراش اشعه ایکس (XRD) طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، و پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) شناسایی شد. نانوساختار سنتزشده به عنوان کاتالیزگر موثر در تهیه ۲-آمینو-4H-بنزوپیران با واکنش سه جزئی در شرایط حلال های آب و اتانول (۱:۲) و در دمای ℃ ۶۰ به کار رفت. نانوکاتالیزگر سنتز شده می تواند به آسانی از محیط واکنش با استفاده از آهنربای قوی جدا شود و دوباره استفاده گردد. نانوکاتالیزگر بازیابی شده ۴ بار استفاده شد.*

واژه های کلیدی: *گرافن اکسید مغناطیسی، کمپلکس شیف باز مس (II)، کاتالیست ناهمگن*

مقدمه

لیگاندهای شیف باز گروه های عاملی (R1R2C=NR3) دارند که آنها از تراکم آلدهیدها یا کتون‌ها با آمین‌ها تحت شرایط ویژه سنتز می شوند[۱ و ۲]. لیگاندهای شیف باز، بخاطر داشتن اتم‌های دهنده الکترون مانند نیتروژن، اکسیژن، فسفر و سولفور می توانند به آسانی از کمپلکس‌های پایدار با اکثریت یونهای فلز واسطه شکل بگیریند[۳]. این کمپلکس‌ها کاربردهای زیادی در زمینه‌های دارویی و پزشکی (شامل فعالیت‌های ضدسرطان، ضد میکروبی، ضد قارچ، ضد التهاب)، زیست شناسی (شامل فعالیت حاصلخیزی و آنزیمی)، حوزه‌های تجزیه، رنگ‌ها و کاتالیزی دارند[۴-۶]. کمپلکس‌های شیف باز مس فعالیت کاتالیزی عالی دارند و به عنوان کاتالیزگرهای همگن یا ناهمگن در واکنش‌های شیمیایی مختلف می توانند به کار روند[۷]. در دهه های اخیر، ناهمگن سازی کاتالیزگرهای همگن زیاد گزارش شدند، در حالی که این کاتالیزگرها هر دو خواص کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن را دارند. این کاتالیزگرها فواید زیادی دارند شامل جداسازی آسان محصول از محیط واکنش، و بازیابی عملی کاتالیزگر را دارند. از بین روش‌های مختلف برای تثبیت کاتالیزگرهای همگن، اتصال کووالانسی مکررا استفاده شد به خاطر اینکه کاتالیزگرهای ناهمگن ایجاد شده در طی واکنش‌های کاتالیزی مختلف پایدار هستند[۸]. به منظور تثبیت کاتالیزگرهای همگن، بسترهای مختلف مانند نانولوله‌های کربنی (CNTs)، زئولیت‌ها، سیلیکا، پلیمرهای آلی، گرافن اکسید (GO) و غیره به کار رفتند[۹-۱۱]. GO به دلیل داشتن گروه‌های اکسیژنی فراوانی مانند هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل، اپوکسید، اتر را روی صفحاتش و لبه‌های صفحه، سطح مقطع ویژه زیاد، پایداری مکانیکی و حرارتی بستر مناسبی است[۱۲]. روش‌های مختلفی برای جداسازی کاتالیزگر ناهمگن و محصول مانند صاف کردن، استخراج مایع-مایع، تقطیر، سانتریفیوژ کردن، کروماتوگرافی و جداسازی مغناطیسی وجود دارند[۱۳]. روش جداسازی مغناطیسی از سایر روش‌ها آسان تر است به خاطر اینکه این روش ابزار جداسازی موثر و سریع را فراهم می‌کند. GO

*Nimonadi@umz.ac.ir

مغناطیسی قابلیت بازیابی آسان کاتالیزگر مورد استفاده را فراهم می‌کند. ۲-آمینو-H۴-کرومن ها ترکیبات حاوی نیتروژن و اکسیژن هستند که برای تهیه ترکیبات ضدآلرژی، ضد سرطان، ضد التهاب، ضد میکروبی، ضد ایدز، ضد قارچ و همچنین برای سنتز رنگدانه ها، وسایل آرایش و مواد شیمیایی زراعی به کار می‌روند[۱۴]. ترکیبات طبیعی ۲-آمینو-H۴-کرومن ها محدودیت هایی دارند، و به مراحل سخت برای خالص سازی آن‌ها نیاز است. بنابراین، روش‌های زیادی برای تهیه ۲-آمینو-H۴-کرومن ها در حضور کاتالیزگرهای مختلف گزارش شدند اما برخی از این روش‌ها محدودیت‌هایی مانند بازیابی سخت کاتالیزگر، زمان طولانی واکنش، استفاده از کاتالیزگرهای گران قیمت و روش‌های سخت بازیابی دارند[۱۵]. در این مطالعه، تهیه کمپلکس شیف باز مس (II) تثبیت شده روی گرافن اکسید مغناطیسی ($GO/Fe_3O_4/CuL_2$) گزارش شد. خواص کاتالیزی این ترکیب در سنتز مشتقات ۲-آمینو کرومن مطالعه شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

آهن کلرید هگزاهیدرات ($FeCl_3.6H_2O$,99%)، آهن کلرید تتراهیدرات ($FeCl_2.4H_2O$, 99%)، گرافن، پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$)، ۱-نفتول، آمونیاک، مالونیتریل، (۳-کلروپروپیل) تری اتوکسی سیلان، مشتقات بنزآلدهید و حلال ها از شرکت فلوکا خریداری شدند. این مواد بدون خالص‌سازی بیشتر به کار رفتند.

سنتز پیش ماده ها و نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CPS-CuL_2$

GO/Fe_3O_4

گرافن اکسید (GO) با روش هامر بهبود یافته تهیه شد[۱۶]. GO/Fe_3O_4 طبق روش‌های گزارش شده قبلی تهیه شد[۱۷]. GO (۰/۱ گرم) در آب دوبار تقطیر (۱۰۰ میلی لیتر) با حمام اوالتراسونیک (۳۰ دقیقه) پراکنده شد. سپس $FeCl_2.4H_2O$ (۰/۱۳ گرم) و $FeCl_3.6H_2O$ (۰/۴۱ گرم) به مخلوط اضافه شد و با حمام اوالتراسونیک (۳۰ دقیقه) پراکنده شد. pH مخلوط با اضافه کردن ۵ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید (pH=۱۰) تنظیم شد و در شرایط بی اثر به مدت ۳ ساعت بازروانی شد. محصول به دست آمده از مخلوط واکنش با سوپر مگنت قوی جدا شد و با اتانول و آب مقطر شسته شد و تحت اون خلا در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۸ ساعت خشک شد.

سنتز $GO/Fe_3O_4/Amin$

ترکیب $GO/Fe_3O_4/Amin$ طبق مقاله گزارش شده قبلی سنتز شد[۱۸]. در این روش، ۰/۵ گرم GO/Fe_3O_4 به ۵۰ میلی لیتر DMF اضافه شد و این مخلوط تحت حمام اوالتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده شد. سپس، ۳ میلی لیتر۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) قطره قطره به مخلوط قبل اضافه شد سپس این مخلوط در شرایط بی اثر بازروانی شد (۱۵۳ °C ، ۱۸ ساعت). محصول با آهنربای قوی چدا شد و با DMF شسته شد و در آون خلا در دمای ۵۰ °C به مدت ۱۸ ساعت خشک شد.

سنتز $GO/Fe_3O_4/H_2L$

تثبیت لیگاند (۲-هیدروکسی نفتالدهید) روی $GO/Fe_3O_4/Amin$ طبق گزارش قبلی انجام شد[۱۹]. برای این منظور، ۰/۵ گرم $GO/Fe_3O_4/Amin$ در ۳۰ میلی لیتر اتانول تحت حمام اوالتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده شد. سپس، ۲-هیدروکسی نفتالدهید (۰/۱۷ گرم) در ۲۰ میلی لیتر اتانول به مخلوط واکنش اضافه شد و تحت حمام اوالتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت. سپس مخلوط در شرایط بی اثر در ۷۵ °C به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. محصول به دست آمده ($GO/Fe_3O_4/H_2L$) از مخلوط واکنش با آهنربای قوی جدا شد، با اتانوا شسته شد و در آون خلا در دمای ۶۰ °C به مدت ۶ ساعت خشک شد.

سنتز $GO/Fe_3O_4/CuL_2$

تهیه کمپلکس مس طبق مقاله گزارش شده انجام شد[۲۰]. ۰/۵ گرم $GO/Fe_3O_4/H_2L$ در ۵۰ میلی لیتر اتانول تحت حمام

اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده شد. مس کلرید دی هیدرات (۴ میلی مول، ۰/۶ گرم) به مخلوط $GO/Fe_3O_4/H_2L$ در اتانول اضافه شد و این مخلوط جدید تحت شرایط بی اثر در دمای ۸۵ °C و به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. محصول به دست آمده با آهنربای قوی جدا شد و با اتانول شسته شد و در آون خلا در دمای ۵۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

روش کلی سنتز ۲-آمینو-H٤-بنزو کرومن ها

مخلوط کاتالیزگر تهیه شده (۰/۰۵ گرم)، مالونیتریل (۱ میلی مول)، ۱-نفتول (۱ میلی مول)، و آلدهید (۱ میلی مول) تا دمای ۶۰ °C در شرایط حلال آب و اتانول (۱ : ۲) گرما داده شد. پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد، حذف آلدهید در TLC نشان داد که واکنش کامل شد. کاتالیزگر تهیه شده با آهنربای قوی جدا شد و با انانول شسته شد و خشک شد و سپس در دفعات بعدی استفاده شد. کرومن های تهیه شده با ری کریستاله کردن با اتانول داغ خالص شد.

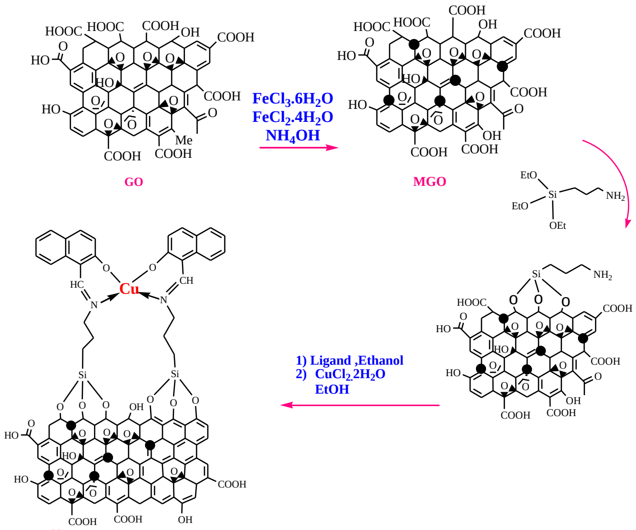
شناسایی

طیف سنجی جذب اتمی مس (AAS) با طیف سنج اتمی Varian Spectra AA 110 انجام شد. مقدار مس کاتالیزگر با آنالیز نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES, varian co) اندازه گیری شد. آنالیز گرماوزن سنجی (TGA) تحت اتمسفر N_2 (با سرعت گرمادهی $^{\circ}Cmin^{-1}$ ۱۰ در دمای (°C) ۶۰۰- ۲۵) انجام شد. طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) با پراش سنج (Bruker, D8 ADVANCE (Germany co) (° ۱۰-۷۰= 2θ) انجام شد. خواص بافتی روی جذب=واجذب N2 (BET) در K ۷۷ (Belsorp, BELMAX, Japan) ثبت شد. طیف های ^{13}CNMR و ^{1}H روی دستگاه طیف سنج Burker 400HZ Ultra Shield Avance III ثبت شد. خواص مغناطیسی کاتالیزگر با مغناطیس سنج نمونه مرتعش (KOe ۱۰+ تا ۱۰-) VSM) کاشان، ایران) اندازه گیری شد. ریخت شناسی کاتالیزگر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان نشری (-FE SEM) مجهز به طیف سنج پراش اشعه ایکس (EDS) تعیین شد.

۳نتایج و بحث

شناسایی کاتالیزگر

در این مطالعه، نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ با تثبیت کمپلکس شیف باز مس (II) روی GO/Fe_3O_4 سنتز شد (شمای ۱). سپس $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ سنتز شد و پیش ماده هایش با -FT IR، XRD، VSM، EDS، SEM، ICP و جذب-واجذب N_2 شناسایی شدند.

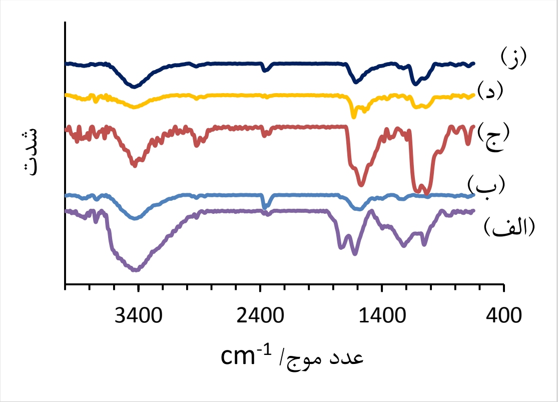


شمای ۱) شماتیک تهیه $GO/Fe_3O_4/CuL_2$

مطالعه FT-IR

شناسایی گروه‌های عاملی در ساختارهای تهیه شده (GO، GO/Fe_3O_4، $GO/Fe_3O_4/Amin$، $GO/Fe_3O_4/H_2L$ و $GO/Fe_3O_4/CuL_2$) با FT-IR شناسایی شد (شکل ۱). طیف -FT IR ترکیب GO نوار جذبی در حدود cm^{-1} ۳۴۳۲ مربوط به پیوند OH در سطح GO را نشان داد. نوارهای جذبی بعدی در cm^{-1} ۱۷۳۸، ۱۶۲۴، ۱۴۰۰، ۱۲۲۰، ۱۰۵۷ و ۸۲۶ به ارتعاش کششی و خمشی به ترتیب C=O، C=C، CO_2H، C-O، C-O-C و CH_2 مربوط هستند(شکل ۱ الف). در طیف FT-IR ترکیب GO/Fe_3O_4، علاوه بر نوارهای ارتعاشی موجود در GO، نوار ارتعاشی Fe-O در cm^{-1} ۶۹۳ مشاهده شد (شکل ۱ب). طیف -FT IR ترکیب $GO/Fe_3O_4/Amin$ نوارهای جدیدی را در cm^{-1}

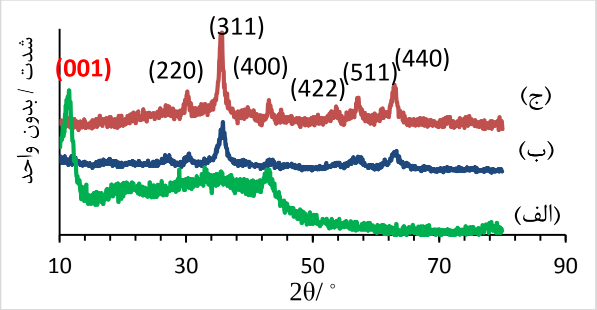
۱۵۷۱، ۱۰۹۴ و ۱۰۳۸ به نوار خمشی NH_2، نوارهای ارتعاشی کششی Si-O-Si و Si-O-C به ترتیب مربوط هستند (شکل ۱ ج). بعد از تثبیت لیگاند روی $GO/Fe_3O_4/Amin$، نواری در cm^{-1} ۱۶۲۴ مشاهده شد که به ارتعاش کششی C=N مربوط هستند (شکل ۱ د). در طیف FT-IR ترکیب $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ بعد از تشکیل کمپلکس مس، نوار مربوط به C=N در فرکانس پایین تر در حدود ۱۶۱۷ cm^{-1} مشاهده شد (شکل ۱ ز).



شکل ۱) طیف های FT-IR (الف) GO (ب) GO/Fe_3O_4 (ج) $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ (ز) $GO/Fe_3O_4/H_2L$ (د) $GO/Fe_3O_4/Amin$

مطالعه XRD

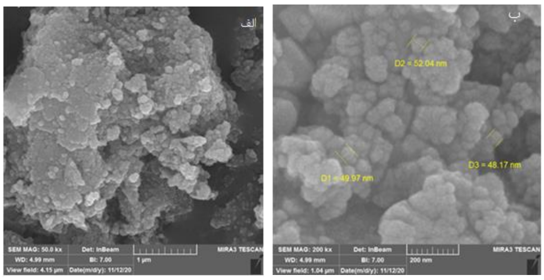
الگوی پراش اشعه ایکس GO، GO/Fe_3O_4 و $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ در شکل ۲ مشاهده شد. الگوی XRD گرافن اکسید پیک پراش را در ۱۱/۲۵ =2θ مربوط به صفحه (۰۰۱) ورقه گرافیت اکسید را نشان داد (شکل ۲ الف). افزایش فاصله ورقه های GO (۰/۷۵ نانومتر) در مقایسه با ورقه گرافیت (۰/۳۴ نانومتر) اکسایش کامل گرافیت و تشکیل گروه های اکسیژن دار را نشان می‌دهد[۲۱]. وقتی Fe_3O_4، آمین و کمپلکس فلزی روی ورقه های GO تثبیت شد، پیک در ۱۱/۲۵ =2θ ناپدید ش، این نشان می‌دهد که گروه های اکسیژنی روی ورقه های GO عامل دار شدند. الگوی XRD ترکیب GO/Fe_3O_4 (شکل ۲ ب) پیک های در ۳۰/۷۵، ۳۵/۸۵، ۴۳/۸، ۵۴/۴، ۵۷/۳ و ۶۳/۳ = 2θ مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نشان می دهد که می تواند به فاز مکعبی Fe_3O_4 (شماره کارت JCDS: ۱۹- ۰۶۲۲) مربوط باشد. الگوی XRD مربوط به $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ (شکل ۲ج) نشان میدهد که الگوی XRD ترکیب Fe_3O_4 حفظ شده است و تمام پیک ها و صفحات پراش آن مشاهده شدند.



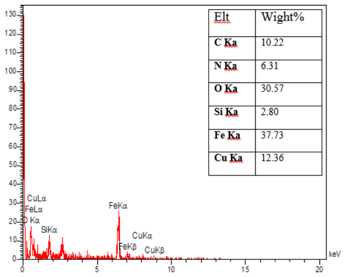
شکل ۲) الگوی XRD (الف) GO (ب) GO/Fe_3O_4 (ج) $GO/Fe_3O_4/CuL_2$

آنالیزهای FESEM و EDS

تصاویر FESEM نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ در شکل ۳ نشان داده شدند. تصویر شکل ۳ (الف و ب) نشان می دهد که نانوذرات Fe_3O_4 و کمپلکس شیف باز مس به ورقه های GO متصل شدند و نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ قطر حدود ۴۹ نانومتر را دارد. آنالیز عنصری نانو ساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ با EDS انجام شد که در شکل ۴ نشان داده شد. این تصویر حضور عناصر Cu، Fe، O، C، N و Si را در نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ را نشان می‌دهد.



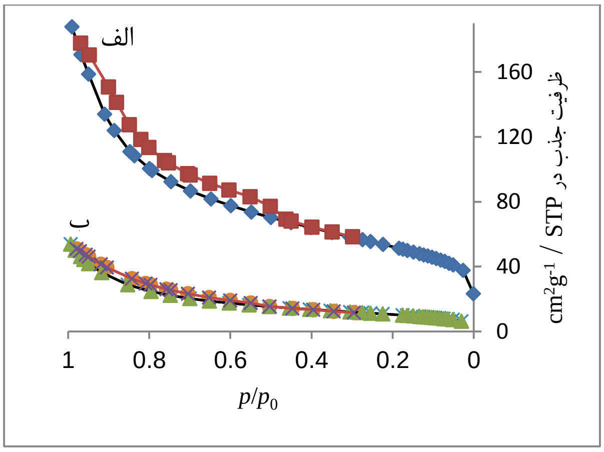
شکل ۳) تصاویر نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ در دو مقیاس مختلف



شکل ٤) تصویر EDS نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$

آنالیز BET

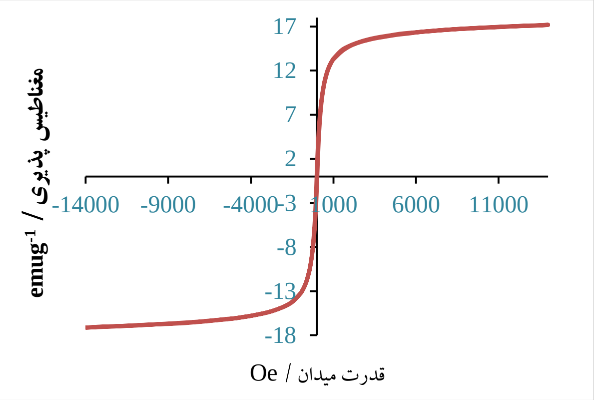
جذب–واجذب N_2 نانوساختارهای GO/Fe_3O_4 و $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ در شکل ۵ نشان داده شد. ایزوترم ها لوپ هیسترسیس H3 نوع IV را در محدوده فشار نسبی ۰/۳ تا ۰/۹ مواد مزوپروس با ساختار لایه ای را نشان داد. مساحت سطح BET برای نانوساختارهای GO/Fe_3O_4 و $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ به ترتیب ۱۸۲ و ۳۸ m^2g^{-1} هستند. کاهش در مساحت سطح $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ به دلیل حضور کمپلکس شیف باز مس روی GO/Fe_3O_4 است.



شکل ۵) ایزوترم جذب–واجذب N_2 (الف) GO (ب) $GO/Fe_3O_4/CuL_2$

آنالیز VSM

خواص مغناطیسی نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ با VSM در دمای اتاق تحت اتمسفر بی اثر گاز نیتروژن در محدوده $14kOe \leq H \leq 14kOe$ اندازه گیری شد (شکل ۶). میزان اشباع شدگی مغناطیسی حدود ۱۶/۳۳ $emug^{-1}$ بود. این منحنی نشان داد که هیچ حلقه پسماندی مشاهده نشده و مقدار مغناطش پسماند (Mr) و وادادگی (ضدپسماند) (Hc) صفر است این نشان دهنده رفتار سوپرپارامغناطیس نمونه تهیه شده است.



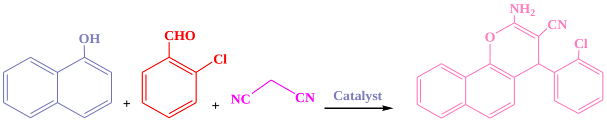
شکل ٦) نمودار VSM مربوط به $GO/Fe_3O_4/CuL_2$

نتایج ICP

مقدار محتویات مس بارگذاری شده روی نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ با آنالیز ICP اندازه گیری شد که $mmolg^{-1}$ ۱/۸ است.

فعالیت کاتالیزی نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ در سنتز ۲–آمینو–H٤–بنزوکرومن

به منظور بررسی فعالیت کاتالیزی نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ در سنتز ۲–آمینو–H۴–بنزو[h] کرومن‌ها، واکنش ۱–نفتول با ۲–کلروبنزآلدهید و مالونیتریل به عنوان واکنش مدل انتخاب شد و تحت شرایط مختلف انجام شد (شمای ۲).



شمای ۲) سنتز ۲–آمینو–H٤–بنزو[h] کرومنها در حضور $GO/Fe_3O_4/CuL_2$

جدول ۱– شرایط بهینه سازی واکنش

به منظور تعیین شرایط بهینه، عوامل موثر مانند نوع کاتالیزگر، دما، حلال و مقدار کاتالیزگر بررسی شدند. برای انتخاب کاتالیزگر

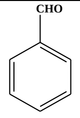
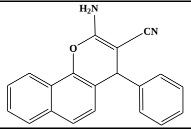
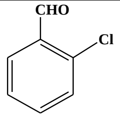
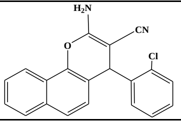
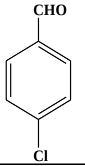
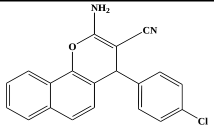
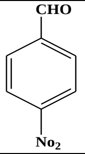
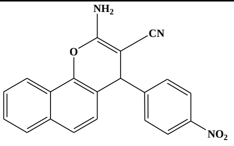
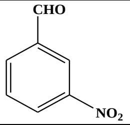
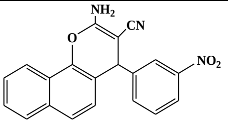
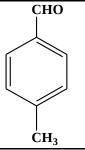
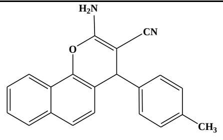
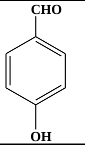
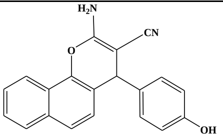
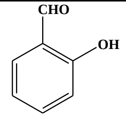
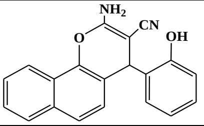
مناسب، واکنش مدل در حضور کاتالیزگرهای مختلف بررسی

نمونه	کاتالیزگر (مقدار)	حلال	دما / °C	بازده
۱	GO	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۲۰
۲	GO/Fe_3O_4	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۵۰
۳	GO/Fe_3O_4/Amin	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۵۵
۴	$GO/Fe_3O_4/H_2L$	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۵۲
۵	**$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)**	**Ethanol:H_2O (2:1)**	**۶۰**	**۹۷**
۶	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.02g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۵۰
۷	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.03g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۶۷
۸	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.04g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۸۰
۹	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.06g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۴۸
۱۰	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.07g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۶۰	۵۲
۱۱	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۲۵	۴۸
۱۲	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۴۰	۶۶
۱۳	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۵۰	۸۵
۱۴	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۷۰	۹۲
۱۵	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Ethanol:H_2O (2:1)	۸۵	۷۶
۱۶	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Ethanol:H_2O (1:1)	۶۰	۷۰
۱۷	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Ethanol	۶۰	۶۲
۱۸	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	H_2O	۶۰	۵۹
۱۹	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.05g)	Solvent free	۶۰	۴۶
۲۰	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.02g)	acetonitrile	۶۰	۴۸
۲۱	$GO//Fe_3O_4/CuL_2$ (0.02g)	dichloromethane	۶۰	۵۹

شد (جدول ۱، نمونه های ۱–۵). نتایج نشان داد که GO، GO/Fe_3O_4، GO/Fe_3O_4/Amin و $GO/Fe_3O_4/H_2L$ اثر مهمی روی پیشرفت واکنش ندارند. پیشرفت واکنش در حضور نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ مهم بود. بنابراین، نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ کاتالیزگر بهینه انتخاب شد. برای تعیین حلال مناسب، واکنش مدل در حضور نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ و حلال مختلف مانند اتانول، استونیتریل، دی کلرومتان، آب، اتانول:آب با نسبت ۱:۱ و ۱:۲ و شرایط بدون حلال بررسی شد (جدول ۱؛ نمونه های ۵، ۱۷–۲۱). نتایج نشان می دهد که بهترین نتیجه زمانی است که حلال اتانول:آب ۱:۲ انتخاب شد و آن بالاترین بازده محصول را داشت. بعد، برای انتخاب بهترین دما، واکنش مدل در دماهای مختلف مانند ۲۵، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و °C ۸۵ بررسی شد (جدول ۱، نمونه های ۵، ۱۱–۱۵). با افزایش دما به ۶۰ ، بازده واکنش افزایش یافته است. در دمای پایین تر و بالاتر از °C ۶۰ ، بازده واکنش کاهش یافت. بنابراین، دمای °C ۶۰ دمای بهینه انتخاب شد. سرانجام، برای بهینه سازی مقدار کاتالیزگر، واکنش مدل با مقدار مختلف نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ تحت شرایط اتانول: آب ۱:۲ انجام شد (جدول ۱، نمونه های ۱۰–۵). مقدار ۰/۰۵ گرم بهترین بازده را دارد، اما مقدار پایین تر و بالاتر از ۰/۰۵ گرم بازده کمتر دارد.

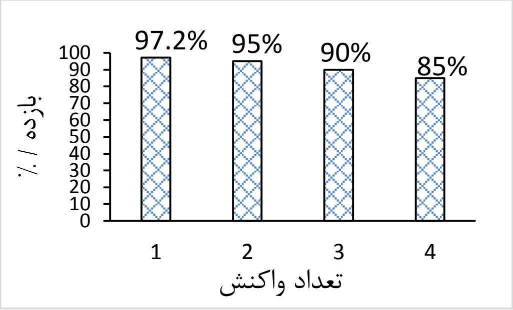
بعد از به دست آوردن شرایط بهینه (یعنی ۰/۰۵ گرم کاتالیزگر، در دمای °C ۶۰ در اتانول:آب ۱:۲) واکنش در آلدهیدهای آروماتیک مختلف با ۱–نفتول و مالونیتریل در سنتز ۲–آمینو–H۴–بنزو[h] کرومن های مربوطه بررسی شد(جدول ۲). در تمام واکنش‌ها، محصول در بازده خوب (۹۵–۸۸٪) به دست آمد، این‌ها کلیت این سیستم کاتالیزی را نشان داد.

جدول ۲- سنتز مشتقات ۲-آمینو 4H-پیران در مجاورت کاتالیزگر

ردیف	آلدهید	زمان/min	بازده/٪	مشتقات پیران
۱		۶۵	۸۵	
۲		۲۰	۹۷/۲	
۳		۳۵	۹۵	
۴		۴۵	۹۴	
۵		۳۰	۹۵	
۶		۱۰۵	۹۳	
۷		۵۰	۹۲	
۸		۶۰	۹۵	

بازیابی کاتالیزگر

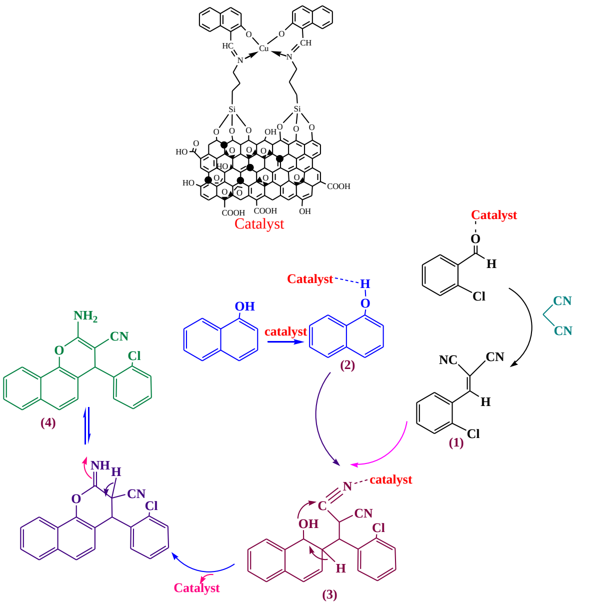
جهت بررسی استفاده مجدد از کاتالیزگر مغناطیسی $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ در پایان واکنش مدل پس از جداسازی کاتالیزگر با استفاده از سوپرمگنت، این کاتالیزگر با اتانول داغ شستشو داده شد و سپس خشک شد. کاتالیزگر خشک شده مجدداً در واکنش مدل مورد استفاده قرار گرفت و این کار ۴ دفعه تکرار شد و هر دفعه بازده محصولات تعیین شد که در شکل ۷ گزارش شد. این نتایج نشان می‌دهد که کاتالیزگر بازیابی شده هنوز بعد از ۴ بار فعالیت کاتالیزی خوبی دارد.



شکل ۷) بررسی قابلیت بازیافت نانوکاتالیزگر

مکانیسم پیشنهادی تهیه مشتق های ۲-آمینو-4H-پیران

کاتالیزگر تهیه شده $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ به گروه‌های عاملی سیانید (CN)، کربونیل (CO) و هیدروکسی (OH) به ترتیب در در ترکیبات مالونیتریل، ۲-کلروبنزآلدهید و ۱-نفتول متصل شده و آنها را فعال می کند. در واقع، وجود کاتالیزگر سبب افزایش حمله هسته دوستی روی گروه‌های سیانید و کربونیل در مراحل افزایش مایکل و تراکم ناووگل خواهد شد. فلز مس(II) در نقش یک اسید لوویس به اتم نیتروژن در سیانید در ترکیب مالونیتریل و به اکسیژن گروه کربونیل در ۲-کلروبنزآلدهید متصل میشود، مکانیسم پیشنهادی در شمای ۳ ارائه شده است. در مرحله اول مکانیسم (تراکم ناووگل) مشتقات ۲-آریلدن مالونیتریل تشکیل می شود(گونه ۱). کاتالیزگر مورد نظر به گروه هیدروکسی در ۱-نفتول حمله نموده و برای پروتون زدایی فعال می شود (گونه ۲). با واکنش افزایش مایکل گونه ۱ به گونه ۲ اضافه می‌شود(گونه ۳). با حمله هسته دوستی درون مولکولی گروه هیدروکسی-انولی روی سیانو بسته می‌شود (گونه۴). از توتومری گونه ۴ محصول نهایی شکل می گیرد.



شمای ۳) مکانیسم پیشنهادی سنتز ۲-آمینو-4*H*-پیران در مجاورت کاتالیزگر

نتیجه گیری

گرافن اکسید به دلیل خواص منحصر به فرد مانند پایداری عالی، انعطاف پذیری خوب ، ساختار لایه ای و سطح ویژه بالا یکی از پرکاربردترین بسترها می‌باشد. گرافن و مشتق‌های آن نواقصی، مانند کم بودن حلالیت دارند که با اصلاح سطح این نانوساختارها قابل رفع است.. نانوذرات مغناطیسی مانند مگنتیت (Fe_3O_4) دارای گروه‌های هیدروکسیل زیادی بر روی سطح خود هستند همچنین گرافن اکسید روی سطح خود گروه‌های اکسیژنی زیادی دارد که می‌تواند سبب اصلاح سطح گرافن اکسید شود و وجود ذرات مغناطیسی در سطح گرافن اکسید جداسازی کاتالیزگر را از محیط واکنش تسهیل می کند. از نانوساختار $GO/Fe_3O_4/CuL_2$ به عنوان

نانوکاتالیزگر ناهمگن و پایدار در واکنش سه جزئی سنتز ۲-آمینو-۴H-پیران و مشتقات آن استفاده شده است. جهت سنتز این دسته از ترکیبات واکنش ۲-کلروبنزآلدهید، مالونیتریل و ۱-نفتول به عنوان واکنش استاندارد انتخاب شد. جهت تعیین شرایط بهینه واکنش عواملی مانند مقدار کاتالیزگر، نوع کاتالیزگر، دما و حلال در واکنش تراکمی سه‌جزئی ۲-کلروبنزآلدهید و مالونیتریل و ۱-نفتول مورد بررسی قرار گرفت. از آنجائیکه کاتالیزگر تهیه شده خاصیت مغناطیسی خوبی دارد این کاتالیزگر قابل بازیابی بوده و ۴ بار می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه مازندران برای حمایت مالی این کار کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Schiff H., Condensation products of aldehydes and ketones with primary amines, *Ann. Suppl*, 343 (3): 1864-1865 (1864).

[2] Zhao J., Niu Y., Ren B., Chen H., Zhang S., Jin J., Zhang Y., Synthesis of Schiff base functionalized superparamagnetic Fe3O4 composites for effective removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 347 574-584 (2018).

[3] Salih K.S., Shraim A.M., Al-Mhini S.R., Al-Soufi R.E.,Warad I., New tetradentate Schiff base Cu(II) complexes: synthesis, physicochemical, chromotropism, fluorescence, thermal, and selective catalytic oxidation, *Emergent Materials*, 1 (1): 1-12 (2021).

[4] Abu-Dief A.M., Mohamed I.M., A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases, *Beni-Suef Univ. J. Basic Appli. Sci.* 4 (2): 119-133 (2015).

[5] Da Silva C.M., da Silva D.L., Modolo L.V., Alves R.B., de Resende M.A., Martins C.V.,de Fátima Â., Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities, *J. Adv. Res*, 2 (1): 1-8 (2011).

[6] Kumar S., Dhar D.N., Saxena P., Applications of metal complexes of Schiff bases-A review, *J. Sci. Ind. Res.*68 (1): 181-187 (2009).

[7] Ebrahimiasl H., Azarifar D., Copper- based Schiff Base Complex Immobilized on Core- shell $Fe_3O_4@SiO_2$ as a magnetically recyclable and highly efficient nanocatalyst for green synthesis of 2- amino-4H- chromene derivatives, *Appl. Organomet. Chem.* 34 (3): e5359 (2020).

[8] Masteri-Farahani M., Mirshekar S., Covalent functionalization of graphene oxide with molybdenum-carboxylate complexes: New reusable catalysts for the epoxidation of olefins, *Colloids Surf., A: Phys. Chem. Eng. Asp.* 538: 387-392 (2018).

[9] Lashanizadegan M., Nikoofar K., Aghaei A., Mehrikaram F., Mirzazadeh H., Immobilized Cu(II) and Co(II) Schiff base complexes on the surface of functionalized magnetized multiwalled carbon nanotubes: Novel catalysts for oxidation and solvent-free pseudo six-component condensation reaction, *Solid State Sci.* 95 (1): 105937 (2019).

[10] Huang T., Yan M., He K., Huang Z., Zeng G., Chen A., Peng M., Li H., Yuan L.,Chen G., Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 543 43-51 (2019).

[11] Layek R.K., Nandi A.K., A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer*, 54 (19): 5087-5103 (2013).

[12] Pandey N., Tewari C., Dhali S., Bohra B.S., Rana S., Mehta S., Singhal S., Chaurasia A.,Sahoo N.G., Effect of graphene oxide on the mechanical and thermal properties of graphene oxide/hytrel nanocomposites, *J. Thermoplas. Compos. Mater.* 34 (1): 55-67 (2021).

[13] Blicharska E., Tatarczak- Michalewska M., Plazińska A., Plaziński W., Kowalska A., Madejska A., Szymańska- Chargot M., Sroka- Bartnicka A., Flieger J., Solid- phase extraction using octadecyl- bonded silica modified with photosynthetic pigments from Spinacia oleracea L. for the preconcentration of lead (II) ions from aqueous samples, *J. Sep. Sci*, 41 (15): 3129-3142 (2018).

[14] Lati M.P., Shirini F., Alinia-Asli M., Rezvani M.A., $Fe_3O_4@SiO_2$-Sultone: A Novel and Recyclable Magnetic Nanocatalyst for the Efficient Synthesis of 3, 4 Dihydropyrano [c] Chromenes and 2-Amino-4H-Chromene Derivatives, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 20 (2): 973-982 (2020).

[15] Ebrahimiasl H., Azarifar D., Mohammadi M., Keypour H., Synthesis of Fe_3O_4-supported Schiff base Cu(II) complex: a novel efficient and recyclable magnetic nanocatalyst for one-pot three-component synthesis of quinolin-5-one, chromene-3-carbonitrile

and phthalazine-5, 10-dione derivatives, *Res. Chem. Intermed.*, 47 (2): 683-707 (2021).

[16] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun, Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano.* 4 (8): 4806-4814 (2010).

[17] Yang W., Wei L., Yan T., Cai M., Highly efficient heterogeneous aerobic oxidative C–C coupling from C sp3–H bonds by a magnetic nanoparticle-immobilized bipy–gold (iii) catalyst, *Catal. Sci. Technol.* 7 (8): 1744-1755 (2017).

[18] Bagherzadeh M., Karimi H., Amini M., Immobilization of dioxomolybdenum(VI) Schiff base complex on graphene oxide nanosheets and its catalytic activity for oxidation of sulfides, *J. Coordin. Chem.* 70 (17): 2986-2998 (2017).

[19] Aghajani M., Monadi N., Schiff base complex of Mo supported on iron oxide magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) as recoverable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides, *J. Iran. Chem. Soc.* 14 (5): 963-975 (2017).

[20] Gorji F.M., Monadi N., Synthesis and characterization of Cu(II) Schiff base complex immobilized on graphene oxide/α-Fe_2O_3 as heterogeneous catalyst for the three-component synthesis of 2-Amino-4H-Chromenes derivatives and dye reduction, *Synth. Met.* 258 (1): 116199 (2019).

[21] Li X., Feng J., Du Y., Bai J., Fan H., Zhang H., Peng Y., Li F., One-pot synthesis of $CoFe_2O_4$/graphene oxide hybrids and their conversion into FeCo/graphene hybrids for lightweight and highly efficient microwave absorber, *J. Mater. Chem. A.* 3 (10): 5535-5546 (2015).

The Preparation of Cu (II) Schiff Base Complex Immobilized on Magnetic Graphene Oxide as Recoverable Catalyst for Dye Reduction and Reaction of Malonitrile, 1-Naphole, and Various Benzesaldehydes

Shima Khajevand Khosheli, Niaz Monadi*

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, P.O. Box 47416-95447, Babolsar, Iran

Abstract*:*

Cu(II) Schiff base complex with Schiff base ligand H_2L (H_2L=.2-Hydroxy naphtaldehyde.) immobilized on magnetic graphene oxide, GO/Fe_3O_4 and GO/Fe_3O_4/CuL_2 nanostructure was prepared. These nanostructures were characterized with FT-IR, BET, VSM, SEM, XRD, EDS and ICP analyses. The synthesized nanostructure was used as an efficient catalyst for the preparation of 2-amino 4H-benzopyrans via three component reaction under water and ethanol (2:1) solvent condition and at 60˚C temperature. The synthesized nanoctalyst can be easily separate from the reaction media using an external magnetic and reused becaous of existence of magnetic material on surface of graphene. The recycled nanocatalyst were used for 4 times.

Keywords: Magnetic Graphene Oxide; Copper (II) Sciff base Complex; Heterogeneous Catalyst

*Corresponding author: Nimonadi@umz.ac.ir

مقاله ۱۰۲۰

مطالعه ی سینتیک و ایزوترم های جذب رنگ نیوفوشین با استفاده از سیلیکای مزوپوری شش وجهی نشان دار شده با کربن دات از محلول آبی

زهرا انتظاریان*[۱]، محمدحسن موسی زاده[۲]، رخشان حکیم الهی[۳]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۲- استادیار گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۳- استادیار گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی جهرم، جهرم، ایران

چکیده: *در تحقیق حاضر، جاذب مزوپوری سیلیکات بهینه شده با کربن دات سنتز شده و برای جذب سطحی رنگ نیوفوشین استفاده شده است. کربن دات تهیه شده از آمینواسید هیستیدین با روش هیدروترمال سنتز شده و سپس بر روی جاذب مزوپور (HMS)تثبیت شده است. مشخصات ساختاری جاذب با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، جذب-واجذب نیتروژن BETشناسایی شده است. تاثیر پارامترهای مقدار جاذب، pHمحلول، زمان تماس، دما و غلظت اولیه رنگ مورد مطالعه قرار گرفته است. مقدار جاذب و pHبهینه در محلول رنگ به ترتیب ۰/۱g و ۶ تعیین شده است جذب در محدوده ی دمایی ۲۹۸ تا ۳۲۸ کلوین گرماده بوده است. جذب رنگدانه ها روی جاذب در ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید. بیشینه ی ظرفیت جذب و بیشترین راندمان حذف رنگ در شرایط بهینه به ترتیب $\frac{mg}{L}$۲۱/۵۵ و ۸۶/۲٪به دست آمد. مطالعات سینتیکی و ایزوترم جذب نشانگر آن است که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ تطابق بهتری داشته است.*

واژه های کلیدی: *کربن دات، نیوفوشین، جذب، سیلیکا مزوپور شش وجهی، ایزوترم*

مقدمه

آب یک ماده حیاتی برای زندگی بشر است و اهمیت دسترسی به آب آشامیدنی با کیفیت بر هیچ کسی پوشیده نیست. مشکلات ایجاد شده توسط آلاینده های محیط زیست باعث اثرات غیرقابل پیش بینی بر روی سلامت انسان به دلیل استفاده گسترده و سمیت آن‌ها شده است [۱]. آلودگی آب به دلیل تخلیه نامناسب فاضلاب شهری و صنعتی، وجود آلاینده های سمی و مدیریت نامناسب مواد زاید جامد، سلامتی بشر را به صورت جدی تحت تاثیر قرار می دهد. با توجه به حجم عظیم فاضلاب های تولیدی، تلاش برای دستیابی به نحوه دفع مناسب فاضلاب در محیط زیست ضروری است [۲،۳]. امروزه حذف رنگ ها و رنگدانه ها از پساب، بخشی از مطالعات را به خود اختصاص داده است، زیرا نگرانی های عمومی به دلیل آلودگی فاضلاب توسط رنگ ها در حال افزایش است [۵]. صنایع بسیاری همچون نساجی، کاغذسازی چاپ، چرم، دباغی، جوهر، مواد آرایشی-بهداشتی و غیره حجم وسیعی از پساب‌های رنگی را وارد محیط زیست می کنند [۴]. عمدتا مواد رنگ زا دارای یک یا چند حلقه بنزنی هستند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه بودن می توانند

*Ent_z96@aut.ac.ir

سرطان زا باشند و چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می کنند [۵-۷]. نیوفوشین و اغلب مشتقات آن به عنوان عامل رنگ‌ساز در نساجی و صنایع چرم‌سازی و همچنین برای رنگ آمیزی سلول های بیولوژیک و باکتری مورد استفاده قرار می گیرد . تماس فیزیکی با این رنگدانه ممکن است باعث سوزش شدید در چشم و پوست شود[۸،۹]. روش های قدیمی متداول در حذف رنگ از پساب شامل اکسیداسیون، لخته سازی، تخریب فتوشیمیایی، شناورسازی، تبادل یون و فیلتراسیون به کمک غشاء هزینه بر بوده و در بسیاری موارد با پیچیدگی هایی همراه هستند، بخصوص که بعضی از این روش ها تولید مواد خطرناک و سمی می نمایند در این میان روش جذب سطحی یکی از روش های مناسب از نظر اقتصادی و بازده قابل قبول به شمار می رود [۱۰-۱۳]. در مطالعات اخیر از نانوذرات کربنی به عنوان جاذب به منظور حذف آلاینده ها استفاده شده است. پتانسیل جایگزینی نقاط کربنی بجای نقاط کوانتومی که بر پایه یون‌های فلزی سمی هستند به شدت مورد توجه قرار گرفته است. نقاط کربنی در زمینه هایی که اندازه، قیمت، مقاومت بالا در برابر نور، برهم کنش شیمیایی قوی و سازگاری زیستی توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند و به عنوان جاذب ایده آل به کار می رود. نشاندن کربن دات ها بر روی بستر های مزوپوری افزایش سطح ویژه و جذب بالا را به دنبال دارد[۱۴-۱۶]. در میان مزوپورهای مختلف HMS دارای حفرات هم اندازه، با پایداری گرمایی بالا تا ۱۰۷۲ کلوین، زیست سازگاری بالا و توانایی بالای جذب هیدروکربن های غیرقطبی و سطح حجمی بالا (۱۰۰۰مترمربع بر گرم) می باشد و به عنوان بستری برای نشاندن یونهای فلزی و نانوذرات است[۱۷،۱۸]. در پژوهشی از آسوهیدو و همکاران(۲۰۰۹)، سیلیکای مزوپوری HMS و سیلیکای عامل دارشده با آمینوپروپیل($HMS\text{-}NH_2$) برای حذف رنگ قرمز ریمازول مورد استفاده قرار گرفتند. سیلیکای مزوپوری با استفاده از دودسیل آمین عامل دار شده است. جاذب $HMS\text{-}NH_2$ ظرفیت جذب قابل توجه و بیشتری را نسبت به HMS به نمایش گذاشت، در حالی که سیلیکای مزوپوری توانایی جذب ناچیز را نشان داد [۳۸].

بخش تجربی

مواد شیمیایی

اسیدآمینه هیستیدین (۹۹٪≤) و تترا اتیل اورتوسیلیکات (۹۹٪≤) از سیگما آلدریچ و نیوفوشین ($C_{22}H_{24}N_3Cl$; $\lambda_{max}=546nm$) از شرکت مرک و دودسیل آمین(95%) از شرکت چین خریداری شد.

سنتز کربن دات

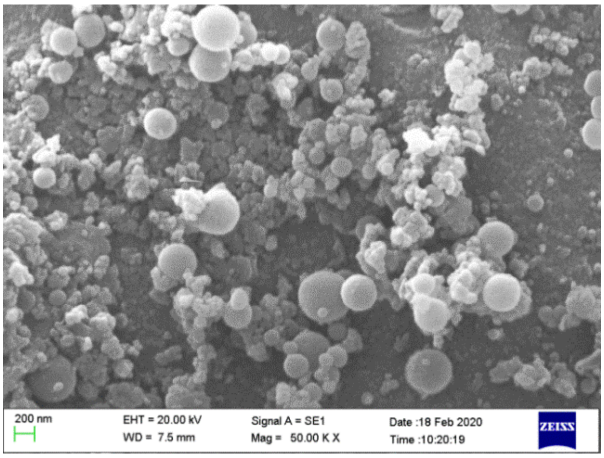
۰/۵ گرم اسید آمینه هیستیدین را در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و محلول حاصل را درون اتوکلاو می ریزیم. سپس اتوکلاو را به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار می دهیم.پس از گذشت زمان ۱۰ ساعت مخلوط حاصل را درون لوله فالکون ریخته و با دور ۱۰۰۰۰ بر دقیقه به مدت نیم ساعت سانتریفیوژ می کنیم. سپس مایع درون آن را به آرامی جدا می کنیم که همان کربن دات مایع (CD) می باشد.

سنتز جاذب HMS/CD

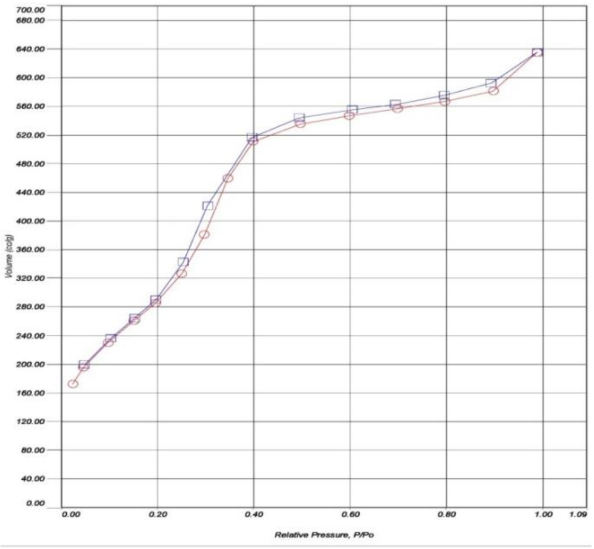
در بشر شماره۱، ۶۰۰ میکرولیتر از کربن دات مایع (CD) را با ۱۳۵ میلی لیتر آب و ۱۷ میلی لیتر اتانول را با هم مخلوط می‌کنیم. سپس در بشر شماره ۲ مقدار ۱۲میلی لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات اضافه می کنیم. حال مواد بشر شماره ۱و۲ را با هم مخلوط می کنیم و حین هم خوردن به سرعت و به‌صورت قطره قطره مقدار ۱/۸۵ گرم از دودسیل آمین را اضافه کنیم و به مدت ۲۴ ساعت برای هم خوردن زمان می دهیم. پس از این مرحله باید جامد حاصل را با عبور از کاغذ صافی، فیلتر نموده و آن را با آب مقطر شستشو دهیم و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۵ درجه درون آون قرار دهیم تا رطوبت حاصل از آب و محیط واکنش جدا شود. بلافاصله پس از خروج جامد سفید رنگ از آون لازم است برای مدت ۱ ساعت با شیب دمایی ملایم در دمای ۵۵۰ درجه کلسینه شود تا مواد زاید موجود در جامد سفید رنگ از بین رفته و حفرات مورد نظر شکل گیرند؛ جاذب سنتز شده HMS/CD می باشد [۱۶].

روش های آنالیز

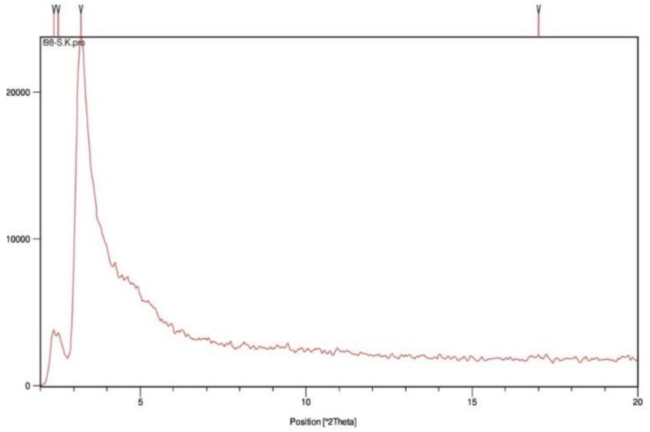
شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی جاذب سنتز شده HMS/CD را نشان می دهد. ذراتی با مورفولوژی کروی و ریز نشانگر تشکیل ساختار HMS می باشد که با تثبیت کربن دات بر روی آن به صورت پراکنده و نامنظم شکل گرفته اند[۱۷]. برای تعیین سطح ویژه جاذب و بررسی توزیع اندازه حفره های جاذب از نمودار BET استفاده شد. همدمای جذب در شکل ۲ نشان داده شده است. باتوجه به شکل۲ ملاحظه می شود که همدمای جذب نوع IV (فرم S مانند) برای جاذب HMS/CD قابل توصیف است که بر اساس طبقه بندی آیوپاک مربوط به مواد مزو حفره می باشد[۳۸]. شکل ۳ ساختارشناسی بلوری از طریق پراش اشعه ایکس(الگویxrd) جاذب HMS/CD را نشان می دهد. در این الگو، پیک تشکیل شده در $2\theta=3/2$ نشان دهنده ی شکل گرفتن مزوپور با ساختار هگزاگونال است[۳۹].



شکل۱- تصویر SEM از جاذب HMS/CD



شکل۲- الگوی BET جاذب HMS/CD



شکل۳- طیف XRD جاذب HMS/CD

مطالعات جذبی

آزمایشات جذب در شرایط مختلف مقدار جاذب، غلظت اولیه، pH، دمای محلول و زمان تماس در سیستم ناپیوسته انجام گرفت تا به جذب حداکثر و بهینه برسد. آزمایشات توسط ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری شامل محلول رنگ(۵۰ میلی لیتر) در غلظت های مختلف ۱۰تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. پس از فرآیند جذب، HMS/CD با استفاده از فیلتر سرنگ (۰/۲ میکرومتر) از محلول جدا شد و جذب رنگ NF با استفاده از طیف سنجی-UV Vis در ۵۴۶ نانومتر محاسبه شده است. ارلن ها با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند و به منظور

اندازه گیری غلظت رنگ باقی مانده، با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شدند. به منظور یافتن غلظت محلول پس از فرایند جذب از قانون بیرلامبرت استفاده می شود که رابطه ای خطی بین غلظت محلول رنگی و میزان نور جذب شده وجود دارد. q_e ظرفیت جذب جاذب (میلی گرم بر گرم) و درصد حذف رنگ ($R\%$)توسط روابط زیر محاسبه شد:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{v}{m} \quad (۱)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۲)$$

در این معادلات C_0 غلظت اولیه ی محلول رنگ (میلی گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی محلول رنگ (میلی گرم بر لیتر)،v حجم نمونه (لیتر) و m جرم جاذب (گرم) می باشد.

جهت بررسی داده های تعادلی جذب از ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادشکوویچ استفاده شده است. در ایزوترم لانگمویر فرض می شود که فرآیند جذب به صورت تک لایه و در تعداد محدودی از مراکز جذب موضعی مشخص رخ می دهد. ایزوترم جذب لانگمویر به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (۳)$$

با رسم نمودار $\frac{1}{q_e}$ بر حسب $\frac{1}{C_e}$، بیشینه ظرفیت جذب و ثابت ایزوترم لانگمویر با استفاده از شیب و عرض از مبدا این روابط به دست می آید. فاکتور جداسازی (R_L) با استفاده از روابط زیر تعیین می شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (۴)$$

$C_0(\frac{mg}{L})$ غلظت اولیه جذب شونده است. فاکتور جداسازی نوع فرآیند جذب را نشان می دهد که می تواند به صورت برگشت ناپذیر($R_L = 0$) ، مطلوب ($0 < R_L < 1$)، خطی ($R_L = 1$) و غیرمطلوب($R_L > 1$) باشد [۱۹،۲۰].

ایزوترم فروندلیچ جهت توصیف جذب چند لایه بر روی سطوح ناهمگن با توزیع غیر یکنواخت گرما به کار برده می شود. ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله ی زیر بیان می شود:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۵)$$

که در آن K_F و n ثوابت فرندلیچ و به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب جاذب و شدت جذب یا ناهمگنی سطح هستند[۲۱].

ایزوترم تمکین برهم کنش های بین جاذب- جذب شونده را در نظر می گیرد. ایزوترم تمکین را می توان به صورت خطی زیر نوشت:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (۶)$$

که $B = \frac{RT}{b_T}$ ثابت تمکین و وابسته به گرمای جذب است. $A_T(\frac{L}{g})$ ثابت پیوند تعادلی و وابسته به بیشینه انرژی پیوند است، $R(8.314\frac{j}{mol.k})$ ثابت جهانی گاز و $T(K)$ دمای مطلق محلول است [۲۲].

معادله دوبینین- رادشکوویچ بر مبنای جذب بر روی سطوح هتروژن استوار است و به شکل زیر می باشد:

$$lnq_e = lnq_m - \beta \varepsilon^2 \quad (۷)$$

که $q_m(\frac{mg}{g})$ ظرفیت تک لایه ی دوبینین- رادشکوویچ، β ثابت مرتبط با انرژی آزاد جذب به ازای هر مول جذب شونده و ε پتانسیل پولانی می باشد که به معادله ی زیر مربوط می شود[۲۳].

$$\varepsilon = RTln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (۸)$$

انرژی ظاهری جذب سطحی همدمای دوبینین- رادشکوویچ با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (۹)$$

مقدار سینتیکی جذب رنگ با استفاده از مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای بررسی شده است. در مدل شبه مرتبه اول بر آن است که شدت پر شدن مراکز جذب به صورت خطی متناسب با تعداد مراکز خالی جذب (نیروی محرکه ی جذب) می باشد. این تناسب به صورت معادله ی ارائه شده است:

$$ln(q_e - q_t) = lnq_e - K_1 t \qquad (۱۰)$$

که K_1 $(\frac{1}{min})$ ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول، q_t $(\frac{mg}{g})$ ظرفیت جذب در زمان t، q_e $(\frac{mg}{g})$ ظرفیت جذب در حالت تعادل و t زمان تماس می باشد. با رسم نمودار $ln(q_e - q_t)$ برحسب t رابطه ی خطی حاصل می شود که به واسطه شیب و عرض از مبدأ آن به ترتیب K_1 و q_e پیش بینی شده به دست می آید[۲۴].

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت رابطه خطی زیر بیان می شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e 2} + \frac{t}{q_e} \qquad (۱۱)$$

$$h_0 = K_2 q_e^2 \qquad (۱۲)$$

که K_2 $(\frac{g}{mg.min})$، ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم و $h_0(\frac{mg}{g.min})$ بیانگر سرعت اولیه جذب می باشد. با رسم نمودار $\frac{t}{q_t}$ برحسب t رابطه خطی حاصل می شود که مقادیر K_2 و q_e توسط شیب و عرض از مبدا آن محاسبه می شود[۲۵].

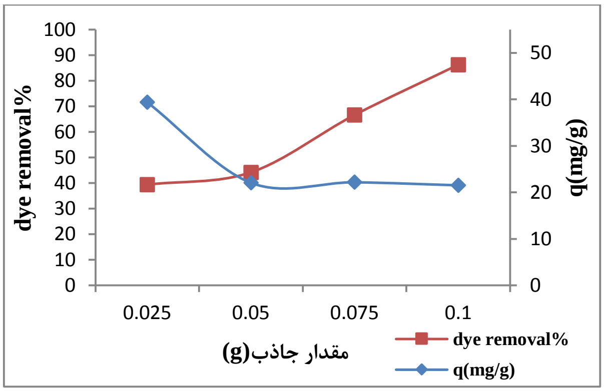
مدل نفوذ درون ذره ای معمولا به صورت زیر بیان می شود:

$$q_t = K_p t^{0.5} + C \qquad (۱۳)$$

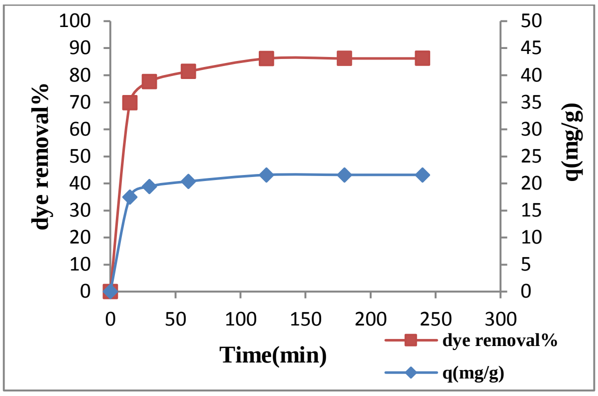
مقدار K_p $(mg.g^{-1}min^{-0.5})$ ثابت سرعت درون ذره ای می باشد که با محاسبه ی شیب از طریق رسم نمودار q_t $(\frac{mg}{g})$ در مقابل $t^{0.5}$ $(min^{0.5})$ به دست می آید. همچنین C که عرض از مبدا این معادله است، ضخامت لایه مرزی را بیان می کند[۲۶].

یافته ها

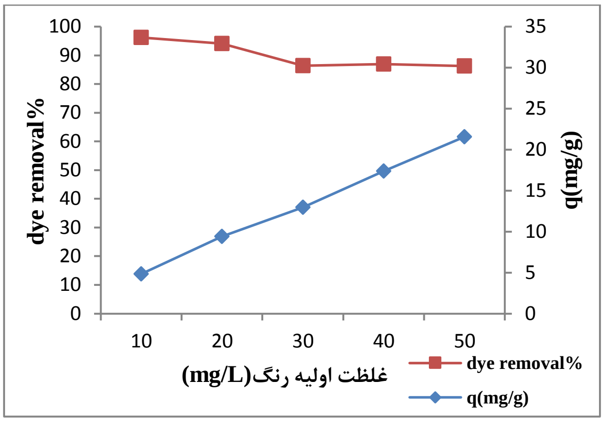
در مطالعات جذب، تعیین دوز جاذب یکی از مهمترین پارامترهایی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. آزمایشات جذب در ۵۰ mL محلول با غلظت اولیه رنگ $\frac{mg}{L}$ ۵۰ و pH محلول ۶ و مقادیر ۰/۱، ۰/۰۷۵، ۰/۰۵، ۰/۰۲۵ گرم از جاذب در زمان ۲۴۰ دقیقه صورت گرفت. اثر غلظت رنگ $\frac{mg}{L}$ ۵۰ بر میزان جذب رنگ روی جاذب در pH=۶، مقدار ۰/۱گرم از جاذب و زمان های متفاوت ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه بررسی شد. ارلن حاوی محلول رنگی در فواصل زمانی مختلف نمونه گیری شده و ظرفیت جذب در هر زمان به دست آمد. غلظت اولیه رنگ از ۱۰ تا $\frac{mg}{L}$۵۰ در pH=۶، مقدار ۰/۱ گرم از جاذب و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه بررسی شد. مقادیر pH در محدوده ی ۲ تا ۸ با غلظت اولیه محلول $\frac{mg}{L}$ ۵۰ و مقدار جاذب ۰/۱ گرم، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، در دمای ۲۹۸ کلوین بررسی شد. pH هر محلول با محلول های اسید HCl و باز NaOH 1M تنظیم شد.برای بررسی اثر دما آزمایش ها در دماهای ۲۹۸،۳۰۸،۳۱۸،۳۲۸ درجه کلوین و غلظت اولیه $\frac{mg}{L}$۵۰ با مقدار ۰/۱g از جاذب و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه بررسی شد. آزمایشات مربوط به ایزوترم جذب در دمای ۲۹۸ کلوین غلظت های اولیه ی $\frac{mg}{L}$۱۰ تا $\frac{mg}{L}$ ۵۰ و در مقدار جاذب ۰/۱گرم و pH بهینه صورت گرفت. داده های تعادلی توسط ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکویچ مورد بررسی قرارگرفتند.



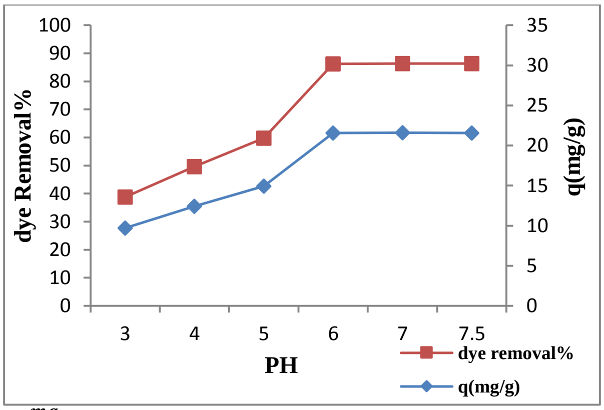
نمودار ۱- اثر مقدار جاذب بر درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب جاذب (T = ۲۹۸ k ،pH=٦ ،time=٤h ،C_0 =۵۰ $\frac{mg}{L}$)



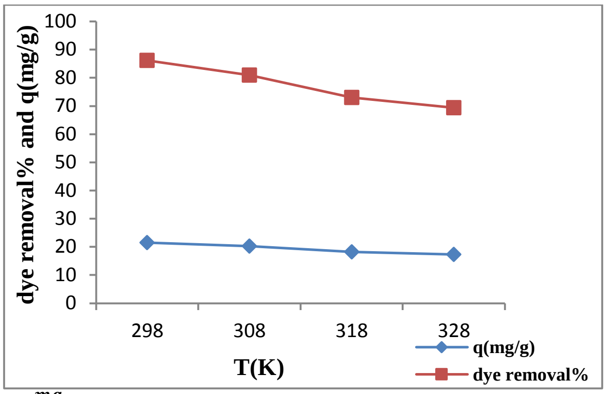
نمودار ۲- اثر زمان تماس بر درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب جاذب
(T = ۲۹۸ k ،pH=٦ ،time=٤h ،مقدارجاذب=۰/۱g ،$C_0 = ۵۰\frac{mg}{L}$)



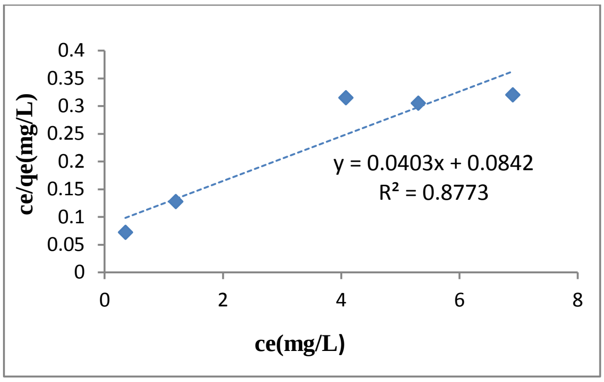
نمودار۳- اثر غلظت اولیه محلول بر درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب جاذب (T = ۲۹۸ k، pH=٦ ، time=٤h ،مقدارجاذب =۰/۱g)



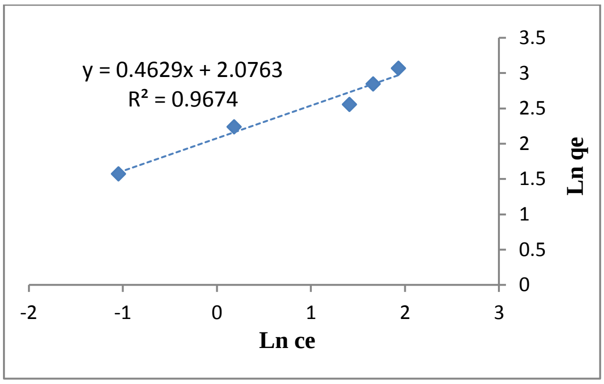
نمودار ٤- اثر pH بر درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب جاذب ($C_0 = ۵۰\frac{mg}{L}$، مقدارجاذب =۰/۱g، time=٤h، T = ۲۹۸ k)



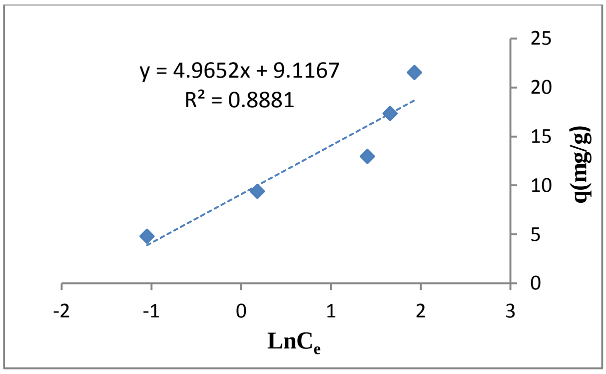
نمودار ۵- اثر دما بر درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب جاذب ($C_0 = ۵۰\frac{mg}{L}$، مقدارجاذب =۰/۱g، time=٤h، pH =٦)



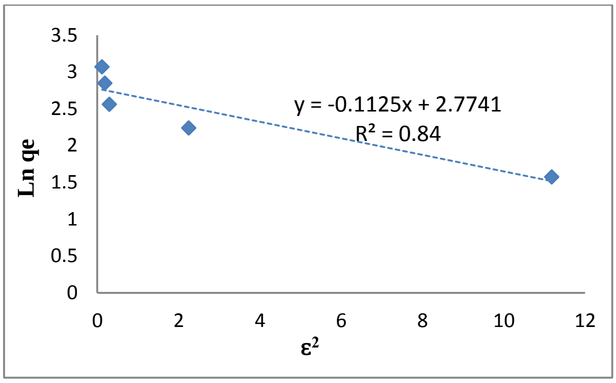
نمودار ٦- ایزوترم لانگمویر



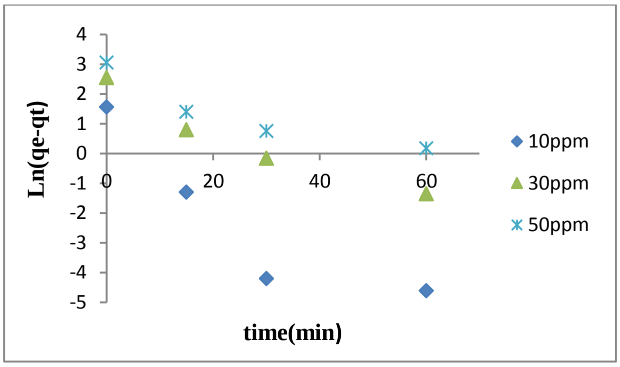
نمودار ۷- ایزوترم فروندلیچ



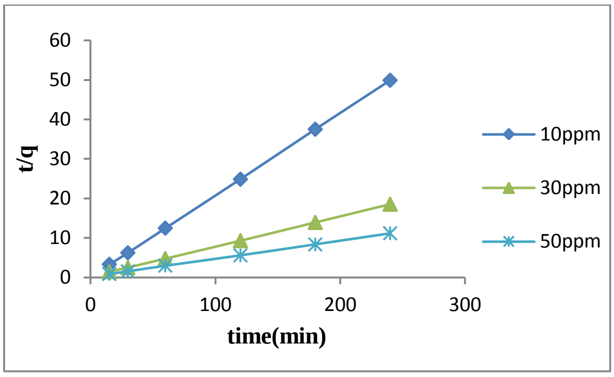
نمودار۸- ایزوترم تمکین



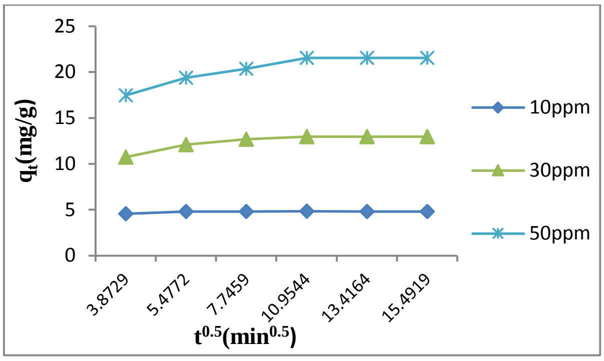
نمودار ۹- ایزوترم دوبینین رادشکوویچ



نمودار ۱۰- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول جذب رنگ نیوفوشین بر روی جاذب HMS/CD



نمودار ۱۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم جذب رنگ نیوفوشین بر روی جاذب HMS/CD



نمودار۱۲- مدل نفوذ درون ذره ای جذب رنگ نیوفوشین بر روی جاذبHMS/CD

جدول ۱- پارامترهای به دست آمده از ایزوترم جذب

لانگمویر				فروندلیچ		
$q_{max}\left(\frac{mg}{g}\right)$	$K_L\left(\frac{L}{mg}\right)$	R_L	R^2	$K_F\left(\frac{mg}{g}\right)$	n	R^2
۲۴/۸۱۳۸	۰/۴۷۸۶	۰/۱۷۲۸ –۰/۰۴۰۱	۰/۸۷۷	۷/۹۷۴۹	۲/۱۶۰۲	۰/۹۶۷۴

دوبینین-رادشکوویچ				تمکین		
$q_{max}\left(\frac{mg}{g}\right)$	$B\left(\frac{mol^2}{Kj^2}\right)$	$E\left(\frac{Kj}{mol}\right)$	R^2	$A_T\left(\frac{L}{g}\right)$	$b_T\left(\frac{J}{mol}\right)$	R^2
۱۶/۰۲۴	۰/۱۱۲۵	۲/۱۰۸۱	۰/۸۴	۶/۲۷۲۰	۴۹۸/۹۸۷	۰/۸۸۸۱

جدول ۲- پارامترهای مدل های سینتیکی

	$C_0\left(\frac{mg}{g}\right)$	۵۰	۳۰	۱۰
	$q_{e,exp}\left(\frac{mg}{g}\right)$	۲۱/۵۵	۱۲/۹۶	۴/۸۲۵
مدل شبه مرتبه اول	R^2	۰/۸۳۲	۰/۹۳	۰/۸۰۱
	$q_{e,cal}\left(\frac{mg}{g}\right)$	۱۲/۴۶۸۴	۸/۱۵۷۱	۱/۶۶۳۶
	$K_1(min^{-1})$	۰/۰۴۴۴	۰/۰۶۲۱	۰/۱۰۰۶
مدل شبه مرتبه دوم	R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۱
	$q_{e,cal}\left(\frac{mg}{g}\right)$	۲۱/۹۷۸	۱۳/۱۴۰۶	۴/۸۱۶۹
	$K_2\left(\frac{g}{mg.min}\right)$	۰/۰۱۱۸۸	۰/۰۳۰۱	۰/۷۴۹۵
مدل نفوذ درون ذره ای	R^2	۰/۸۳۲۵	۰/۷۱	۰/۴۰
	$C\left(\frac{mg}{g}\right)$	۱۷/۴۹	۱۰/۹۹۴	۴/۶۴۰۳
	$K_p\left(\frac{mg}{g.min^{0.5}}\right)$	۰/۹۰۸۹	۰/۴۰۲۱	۰/۰۳۶۶

نتایج و بحث

همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می شود درصد حذف رنگ با تغییر میزان جاذب تغییر کرده وبا افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۲۵ تا ۰/۱ گرم درصد حذف رنگ به علت افزایش تعداد مراکز فعال به سرعت از ۳۹/۴ به ۸۶/۲۳ درصد افزایش یافته است. با افزایش مقدار جاذب، مقدار رنگ جذب شده بر واحد وزن جاذب کاهش می یابد و سپس تقریبا ثابت می ماند و ظرفیت جذب از ۳۹/۴$\frac{mg}{g}$ به ۲۱/۵۵۹$\frac{mg}{g}$ کاهش می یابد. این پدیده به علت تجمع زیاد جاذب اتفاق می افتد که با ثابت بودن نیروی محرکه (غلظت رنگ) مکان های در دسترس افزایش یافته است[۲۷]. با توجه به درصد حذف بالا (۸۶/۲ ٪) و مقدار ظرفیت جذب مطلوب ۲۱/۵۵۹$\frac{mg}{g}$، مقدار بهینه جاذب ۰/۱ گرم در نظر گرفته شد و بقیه آزمایشات در این دوز بهینه انجام شد.

در نمودار۲ ملاحظه می شود در غلظت ۵۰$\frac{mg}{L}$ در ۱۵ دقیقه اول، فرایند جذب به سرعت اتفاق می افتد. جذب سریع رنگ در دقایق اولیه را میتوان با در دسترس بودن تعداد زیادی از مراکز جذب خالی جاذب مرتبط دانست. از ۱۵ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه جذب کامل شده و پس از آن به حالت تعادل می رسد. از طرفی کاهش سرعت جذب با زمان پس از ۱۵ دقیقه می‌تواند به‌علت تجمع مولکول‌های رنگدانه بر روی ذرات جاذب باشد. این تجمع مانع از مهاجرت مولکول‌های رنگدانه به سطح جاذب می شود مکان‌های روی سطح جاذب را اشغال می کند و بعنوان یک مقاومت برای نفوذ مولکول های رنگدانه برسطح جاذب عمل می‌کند[۲۸] . نتایج نشان می دهد که افزایش زمان تماس از ۱۲۰ دقیقه تا ۲۴۰ دقیقه، تاثیر زیادی بر جذب رنگ روی جاذب ندارد. بیشینه ظرفیت جذب رنگ در زمان ۱۲۰ دقیقه، ۲۱/۵۵$\frac{mg}{L}$ و بیشترین درصد حذف رنگ ۸۶/۲ درصد حاصل گردید. بنابراین زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل بهینه در نظر گرفته شده است.

درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب q در غلظت های $\frac{mg}{L}$ ۱۰،۲۰،۳۰،۴۰،۵۰ در نمودار ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب افزایش می یابد که این موضوع را می توان به علت افزایش نیروی محرکه بین محلول و سطح جامد نسبت داد. با افزایش غلظت اولیه رنگ و ثابت ماندن دوز جاذب، تعداد مکان ها یا گروه های فعال موجود ثابت مانده و مقاومت در برابر نفوذ افزایش می یابد، بنابراین دسترسی رنگ به سطح جاذب کم شده و درصد حذف رنگ کاهش می یابد[۲۹]. با این حال به علت افزایش ظرفیت جذب در غلظت بالاتر پس از ۲۴۰ دقیقه، غلظت ۵۰$\frac{mg}{L}$ با درصد حذف۸۶/۲۳ و ظرفیت جذب مطلوب $\frac{mg}{g}$ ۲۱/۵۵۹ به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

نمودار ۴ تاثیرPH را بر درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب جاذب نشان می دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، درصد حذف رنگ با افزایش pH از۲ تا ۶ افزایش می یابد و سپس تقریبا ثابت می شود. در pH های بالاتر به علت تغییر در ساختار نیوفوشین محدوده ی pH در نظر گرفته نشد. در pH کمتر از ۶ یون های H^+ به طور موثری با گونه های رنگ نیوفوشین رقابت می کنند و باعث کاهش حذف رنگ در این محدوده می شوند[۳۰]. به عبارت دیگر در pH های کم سطح جاذب دارای بار مثبت شده و نیروی دافعه ی بین سطح جاذب و رنگ باعث کاهش جذب نیوفوشین بر سطح می شود. با افزایش pH سطح جاذب دارای بار منفی می شود و بار مثبت رنگ کاتیونی افزایش می یابد و نیروی جاذبه ی قوی بین بار مثبت رنگ و جاذب اتفاق می افتد[۳۱،۳۲]. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده مقدار pH=۶ به عنوان pH بهینه جهت انجام آزمایشات به کار گرفته شد. مقدار جذب با افزایش دما به کندی کاهش می یابد. در نمودار ۵ با افزایش دما از ۲۹۸ تا ۳۲۸ کلوین، درصد حذف از ۸۶/۲۳ درصد به ۶۹/۴ درصد کاهش یافته و همچنین ظرفیت جذب از ۲۱/۵۵$\frac{mg}{g}$ به۱۷/۳۵$\frac{mg}{g}$ کاهش می یابد. نتایج بیانگر این هستند که فرایند جذب مورد تحقیق به مقدار اندکی گرماده است و پیوند بین مولکول‌های رنگدانه و مکان‌های فعال در سطح جاذب با ازدیاد دما به آهستگی ضعیف می‌شوند[۳۳،۳۴]. بر اساس نتایج ارائه شده در نمودار های۶،۷،۸،۹ و همچنین جدول ۱، مقدار بالاتر R^2 برای ایزوترم فروندلیچ نشان دهنده ی تطابق بهتر این ایزوترم با داده های تعادلی جذب است. ایزوترم فروندلیچ جذب بازگشت پذیر را توصیف

می کند و می توان گفت فرایند جذب به صورت چندلایه ای و همراه با توزیع ناهمگن مکان های جذبی روی سطح جاذب انجام می شود. فرض بر این است که انرژی جذب برای سایت های مختلف جذب متفاوت است و مقدار جذب شونده جمع جذب در همه سایت ها می باشد. در ایزوترم فروندلیچ زمانی که K افزایش می یابد، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب شونده افزایش می یابد[۱۶]. مقدار به دست آمده از پارامتر n که مربوط به شدت جذب می باشد، به این دلیل که n=۲/۱۶۰۲ بین ۱ و ۱۰ می باشد، بیانگر این است که فرایند جذب به صورت مطلوب رخ داده است. هرچه مقدار n به ۱ نزدیک تر باشد بیانگر کم اهمیت بودن ناهمگونی مکان های جذب است[۳۵] .

با توجه به نتایج جدول۲ می توان دریافت که بالاترین ضریب همبستگی مربوط به معادله شبه مرتبه دوم است که می تواند معادله سینتیکی حاکم بر فرایند جذب باشد. از طرفی مقایسه بین سینتیک شبه مرتبه اول و دوم نشان می دهد که مقادیر q_e محاسبه شده از مدل شبه مرتبه دوم به مقادیر q_e حاصل از آزمایشات نزدیک تر است. بنابراین می توان گفت فرایند جذب رنگ نیوفوشین از مدل سینتیکی شبه مرتبه دو پیروی می کند. این مدل نشان می دهد که برهم کنش های الکتروستاتیکی بین بار مثبت جذب شونده و بار منفی جاذب نقش بسزایی در فرآیند جذب دارند[۳۶] . در نمودار ۱۲ مشاهده می شود نمودار های خطی در هر غلظت از مبدا نمی گذرند، می توان گفت نفوذ درون ذره ای به تنهایی کنترل کننده ی فرایند جذب نیست و اثرات لایه مرزی نیز در جذب تاثیرگذارند. با توجه به نتایج با افزایش غلظت رنگ به دلیل افزایش تعداد مولکول های جذب شده بر روی سطح جاذب و بر اثر نیروی محرکه ی زیادی که در اثر افزایش C_0 ایجاد می شود، ثابت سرعت نفوذ افزایش می یابد[۳۷].

نتیجه گیری

در این پژوهش، حذف رنگ نیوفوشین توسط جاذب سیلیکاتی نشان دار شده با کربن دات در یک فرایند ناپیوسته بررسی شد. آنالیزهای انجام شده تشکیل ساختار مزوپوری شش وجهی و قرارگیری کربن دات بر روی بستر مزوپوری را تایید کرد. نتایج این پژوهش نشان داد که پارامترهای مقدار جاذب، غلظت رنگ، pH، دما و زمان تماس تاثیر زیادی بر راندمان جذب رنگ بر روی جاذب دارند که مقدار بهینه آن ها به ترتیب ۰/۱گرم، ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۶، ۲۹۸ کلوین و ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. مطالعات تعادلی جذب نیز نشان داد که هم دمای فروندلیچ با بالاترین ضریب همبستگی هم دمای غالب بوده و جذب چند لایه اتفاق افتاده است. مطالعات سینتیکی صورت گرفته نیز پیروی فرآیند واکنش از مدل شبه مرتبه دو را نشان می دهد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و تشکر را از اساتید و کارشناسان دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران، برای مساعدت و حمایت مالی شان اعلام می نمایند.

منابع

[1] Wang Z, Han Q, Xia J, Xia L, Ding M, Tang J. Graphene- based solid- phase extraction disk for fast separation and preconcentration of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples, *Journal of separation science*. , 36(11):1834-42(2013).

[2] Ghaedi M., Hajjati S., Mahmudi Z., Tyagi I., Agarwal S., Maity A, et al. Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes – Methylene blue and Safranin-O using Fe3O4 nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*., 268:28-37(2015).

[3] Awual MR. A novel facial composite adsorbent for enhanced copper(II) detection and removal from wastewater., *Chemical Engineering Journal*., 266:368-7(2015).

[4] Bhattacharyya R., Ray SK. Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol, *Chemi Engine J*., 260: 83-269(2015).

[5] Yu L., Luo Y-m. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalkbased mesoporous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*., 2(1):220-29(2016).

[۶] Xu Y-Y., Zhou M., Geng H-J., Hao J-J., Ou Q-Q., Qi S-D., et al. A simplified method for synthesis of Fe3O4@PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes, *Applied Surface Science*., 258(8):3897-902(2012).

mesoporous materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, *56*(9): 2557-2564(2017).

[20] Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., & Ang H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science.*, 209: 172-18. (2014).

[20] Foo K. Y., & Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal.*, 156, 2-10 (2010).

[21] Maleki A., Pajootan E., & Hayati B. Ethyl acrylate grafted chitosan for heavy metal removal from wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, 51: 127-134 (2015).

[22] Yousef R. I., El-Eswed B., & Al-Muhtaseb A. a. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies, *Chemical Engineering Journal.*, 171: 1143-1149(2011).

[23] Hu Q., & Zhang Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis, *Journal of Molecular Liquids.*, 277: 646-648 (2019).

[24] B. Noroozi G.A. Sorial, H. Bahrami M. Arami, Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 139: 167174(2017).

[25] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276: 47-52(2004).

[26] Rani S. and Mahajan R.K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia, *Arabian Journal of Chemistry.*,Article in press, (2012).

[27] Liu Q., Yang B., Zhang L., Huang R. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite, *Intern J bio macro.*, 72: 1129-35(2015).

[28] Ai L., Zhang C., Liao F., Wang Y., Li M., Meng L., et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis, *J Hazard Mater.*, 198: 282-90(2011).

[29] Sreelatha G., Ageetha V., Parmar J., Padmaja P. Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder (an agrowaste) and chitosan, *J Chemi Engin.*, 56(1): 35-42(2011)

[7] Ghaedi M., Mosallanejad N. Study of competitive adsorption of malachite green and sunset yellow dyes on cadmium hydroxide nanowires loaded on activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*., 20(3):1085-9(2014).

[8] Gupta V. K., Mittal A., Gajbe V., & Mittal J. Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*., *319*(1), 30-39 (2008).

[9] Chen S.M., Fa Y.H.,The electropolymerization and electrocatalytic properties of polymerized new fuchsin film modified electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry.*,55363-75(2003).

[10] Nansheng D., Feng W., Fan L., & Zan L. Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe (III)-oxalato complexes. *Chemosphere*, *35*(11): 2697-2706 (1997).

[11] Šíma J., & Hasal P. Photocatalytic degradation of textile dyes in a TiO2/UV system. *Chemical Engineering.*, *32*: 79-84 (2013).

[12] Ciardelli G., Corsi L., & Marcucci M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, conservation and recycling*., *31*(2): 189-197 (2001).

[13] Madrakian T., Afkhami A., & Ahmadi M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, *99*:102-109 (2012).

[14] Das, R., R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik, Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry*, 2018. 8: p. 96-109.

[15] Luo P.G., et al., Carbon “quantum” dots for optical bioimaging, *Journal of Materials Chemistry* B., 1(16): 2116-2127(2013).

[16] Teymoorian T., Hashemi N., Mousazadeh M. H., & Entezarian Z. N, S doped carbon quantum dots inside mesoporous silica for effective adsorption of methylene blue dye, *SN Applied Sciences.*, *3*(3): 1-14 (2021).

[17] Prarat P., Ngamcharussrivichai C., Khaodhiar S., & Punyapalakul P. Adsorption of single and mixed haloacetonitriles on silica-based porous materials: Mechanisms and effects of porous structures, *Journal of Environmental Sciences.*, *79*: 346-360(2019).

[18] Shi Y., Liu G., & Zhang X. Adsorptive removal of dibenzothiophene and dibenzothiophene sulfone over

[30] Borker P., & Salker A. V. Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce1− xSnxO2 series, *Materials Science and Engineering: B.*, *133*(1-3): 55-60 (2006).

[31] Yan X., Cui X., Li B., & Li L. S. Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics, *Nano letters.*, *10*(5): 1869-1873(2010).

[32] Rajabi H. R., & Farsi M. Quantum dot based photocatalytic decolorization as an efficient and green strategy for the removal of anionic dye, *Materials Science in Semiconductor Processing.*, *31*: 478-486 (2015).

[33] Hou X., Feng J., Liu X., Ren Y., Fan Z., & Zhang M. Magnetic and high rate adsorption properties of porous Mn1− xZnxFe2O4 (0⩽ x⩽ 0.8) adsorbents, *Journal of colloid and interface science.*, *353*(2): 524-529. (2011).

[34] Al-Degs Y. S., El-Barghouthi M. I., El-Sheikh A. H., & Walker G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and pigments.*, *77*(1): 16-23 (2008).

[35] Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W., McKay G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses, *Processing Biochemistry.*, 39 (6): 695–704(2004).

[36] Jawad AH., Mubarak NSA., Abdulhameed AS. Tunable Schiff's base-cross-linked chitosan composite for the removal of reactive red 120 dye: Adsorption and mechanism study, *Int J Biol Macromol.*, 142:732–74. (2020).

[37] Maruthapandi M., Luong J. H., & Gedanken A. Kinetic, isotherm and mechanism studies of organic dye adsorption on poly (4, 4′-oxybisbenzenamine) and copolymer of poly (4, 4′-oxybisbenzenamine-pyrrole) macro-nanoparticles synthesized by multifunctional carbon dots, *New Journal of Chemistry.*, *43*(4): 1926-1935(2019).

[38] Asouhidou D. D., Triantafyllidis K. S., Lazaridis N. K., & Matis K. A. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES-and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, *346*(1-3): 83-90 (2009).

[39] Liu S., Zhao F., Sun H., Liu X., & Cui B. Iron promotion of V-HMS mesoporous catalysts for ultra-deep oxidative desulfurization, *Applied Organometallic Chemistry.*, *32*(2): e4082(2018).

Kinetic and Isotherms Study of New Fuchsine Dye by Carbon Dot Embedded Hexagonal Mesoporous Silica from Aqueous Solution

Z. Entezarian [a]*, M.H. Mousazadeh [b], R. HakimElahi [c]

[a] M.Sc, Department of Chemistry, Amirkabir *University of Technology, 15875-4413, Tehran, Iran*

[b] *Assist Prof, Department of Chemistry, , Amirkabir University of Technology, 15875-4413, Tehran, Iran*

[c] *Assist Prof, Department of Chemistry, Jahrom Branch, Islamic Azad University, 74135355, Jahrom, Iran*

Abstract*:*

In the present study, mesoporous silicate adsorbent modified by carbon dot was synthesized and applied for removal of new fuchsine (NF) dye from aqueous solution. Carbon dot derived from the histidine amino acid is synthesized by the hydrothermal method and then immobilized on the mesoporous silicate adsorbent (HMS). The characterization of Absorbent were analyzed by X-ray diffraction analysis XRD, SEM scanning electron microscopy, nitrogen adsorption and desorption analysis BET. Effects of adsorbent type, adsorbent dosage, PH solution, contact time, temperature and initial dye concentration were studied. The amount of adsorbent and the optimal pH in the dye solution are determined as 0.1g and 6, respectively. The absorption process was exothermic in the temperature range of 298 to 328 K. Absorption of NF reached equilibrium in 120 minutes. The maximum adsorption capacity and the highest percentage of dye removal was $21.55\frac{mg}{g}$ and 86.2% at optimum conditions,respectively. The kinetic data showed better fit to the pseudo-second-order model. The equilibrium data were better fitted to Freundlich isotherm.

Keywords: Carbon Dot; New Fuchsine; Adsorption; Hexagonal Mesoporous Silica; Isotherm

*Corresponding author: Ent_z96@aut.ac.ir

مقاله ۱۰۲۱

کاربرد روش توابع پتانسیل در دسته بندی ترکیبات آریل پیپرازینیل آلکانویک اسید بعنوان بازدارنده های سروتونین ($5\text{-}HT_{1A}$, $5\text{-}HT_7$)

صدیقه نادری جلودار، محمد اسدالهی بابلی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، مازندران، ایران

چکیده: *در پژوهش حاضر از روش توابع پتانسیل جهت دسته بندی موثر ترکیبات آریل پیپرازینیل آلکانویک اسید بعنوان بازدارنده های سروتونین شامل آنزیم های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ به گروه های فعال و غیر فعال استفاده گردیده است. سروتونین یک انتقال دهنده سیستم عصبی مهم است که درمشکلات مربوط به خواب ، افسردگی ، حافظه و سایر فرایندهای فیزیولوژیکی و پاتوفیزیولوژیکی نقش مهمی برعهده دارد. پس از بهینه سازی ساختارهای شیمیایی بازدارنده ها و با استفاده از ساختارهای فضایی سه بعدی بازدارنده ها، توصیف های مولکولی استخراج شدند و بعنوان متغییرهای مستقل در دسته بندی کمومتریکس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین میزان بازداری این ترکیبات در مقابل گیرنده های سروتونین بر حسب غلظت آزاد بازدارنده برای کاهش فعالیت آنزیم به ۵۰٪ مقدار اولیه بعنوان متغییرهای وابسته درنظر گرفته شد. در بکارگیری توابع پتانسیل در دسته بندی بازدارنده های فعال و غیرفعال از تابع کرنل گوسین بهمراه بهینه سازی پارامترهای لازم صورت پذیرفت. نتایج حاصل نشان دهنده آن است که دسته بندی بازدارنده های به گروه های فعال و غیرفعال با دقت های ۹۷٪ و ۹۶٪ به ترتیب برای گیرنده های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ امکان پذیر است. با استفاده از نتایج بدست آمده امکان تشخیص فعال یا غیرفعال بودن بازدارنده مورد نظر قبل از سنتز آن ترکیب وجود دارد، بنابراین در فرآینده های طراحی دارو بعنوان یک روش مکمل قابل استفاده است.*

واژه های کلیدی: *کمومتریکس، سروتونین، دسته بندی، آریل پیپرازینیل آلکانویک اسید، توابع پتانسیل*

مقدمه

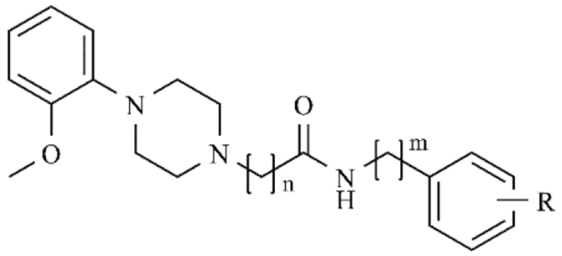
مطالعه بر روی گیرنده های سروتونین بدلیل تاثیر مهم آن ها در اختلالات روانپزشکی مانند اضطراب و افسردگی امروزه از اهمیت زیادی برخوردار است [۱]. از بین انواع گیرنده های سروتونین، گیرنده های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ بعنوان پروتئین های کلیدی در درمان بیماری افسردگی در این پژوهش درنظر گرفته شده است. این گروه از گیرنده‌ها با تشکیل کمپلکس لیگاند–آنزیم مورد نظر، با تأثیر بر سروتونین در طیف گسترده‌ای از داروهای مربوطه قابل استفاده است. کشف بازدارنده های موثر جدید با تمایل به بازداری گیرنده های اشاره شده بدلیل تاثیرات مثبت فیزیولوژیکی و پاتوفیزیولوژیکی، در پژوهش های شیمی دارویی از اهمیت زیادی برخوردار است [۲]. مجموعه ای از ترکیبات جدید بر پایه آریل پیپرازینیل آلکانویک اسید برای بازداری گیرنده های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ طراحی، سنتز و ارزیابی شدند [۲]. یکی از راه های کارآمد در تعیین خواص دارویی یک ترکیب شیمیایی استفاده از روش های مبتنی بر کمومتریکس در تعیین فعال یا غیرفعال بودن آن ترکیب است [۳-۵]. در این راستا، از روش توابع پتانسیل برای دسته بندی

*asadollahi@nit.ac.ir

ترکیبات مورد نظر به دو دسته فعال و غیرفعال استفاده شد و هریک از مدل های بدست آمده مورد ارزیابی قرار گرفت [۶]. با استفاده از روش حاضر می توان اطلاعات مناسبی در خصوص فعال بودن ترکیب مورد نظر قبل از صرف هزینه و زمان بدست آورد.

بخش تجربی

ساختار کلی فضایی تعداد ۳۳ بازدارنده گیرنده های سروتونین در شکل ۱ نشان داده شده است [۲]. میزان بازداری این ترکیبات در مقابل گیرنده های سروتونین بر حسب غلظت آزاد بازدارنده برای کاهش فعالیت آنزیم به ۵۰٪ مقدار اولیه (Ki) اندازه گیری شد. قابل ذکر است، بهترین غلظت بازداری برای آنزیم های 5-HT$_{1A}$ و 5-HT$_{7}$ به ترتیب برابر ۸ و ۷۵ نانومولار است. در آنزیم 5-HT$_{1A}$، بازدارنده هایی با مقادیر غلظت کمتر از ۱۰۰ نانومولار بعنوان مولکول های فعال و بازدارنده هایی با مقادیر غلظت بیشتر از ۱۰۰ نانومولار بعنوان مولکول های غیر فعال در نظر گرفته شدند. همچنین در آنزیم 5-HT$_{7}$، بازدارنده هایی با مقادیر غلظت کمتر از ۴۰۰ نانومولار بعنوان مولکول های فعال و بازدارنده هایی با مقادیر غلظت بیشتر از ۴۰۰ نانومولار بعنوان مولکول های غیر فعال در نظر گرفته شدند.

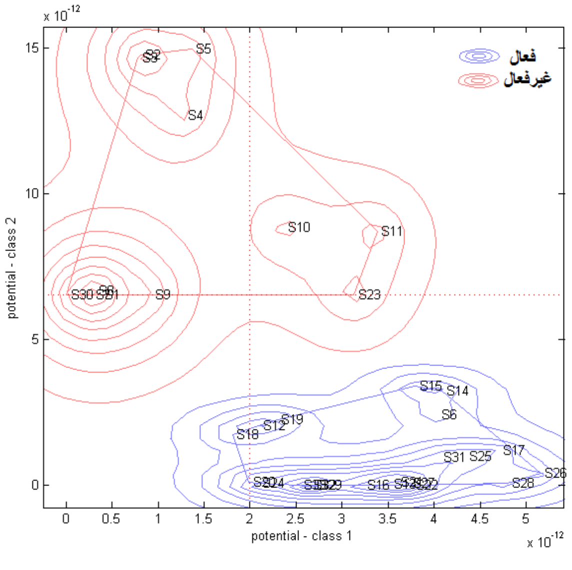


شکل ۱- ساختار کلی مشتقات آریل پیپرازینیل آلکانوئیک اسید

بازدارنده های گفته شده ابتدا توسط نرم افزار HyperChem با استفاده از الگوریتم AM1 بهینه شدند [۷]. در مرحله بعدی، توصیف کننده های مولکولی برای بازدارنده ها، یک به یک توسط نرم افزار Dragon محاسبه گردید. بعد از حذف توصیف کننده های مولکولی صفر و ثابت، باقی آن ها بعنوان متغییرهای مستقل در فرآیند دسته بندی مورد استفاده قرار گرفت [۸]. دسته بندی در دو مرتبه جداگانه برای هریک از آنزیم های 5-HT$_{1A}$ و 5-HT$_{7}$ انجام شد و عملکرد آن ها توسط پارامترهای حساسیت، گزینش پذیری، دقت و خطا مورد ارزیابی قرار گرفت [۹]. قابل ذکر است از روش توابع پتانسیل با تابع کرنل گوسین و بهینه سازی پارامتر نرم سازی در این روش دسته بندی کمومتریکس انجام پذیرفت [۱۰].

نتایج و بحث

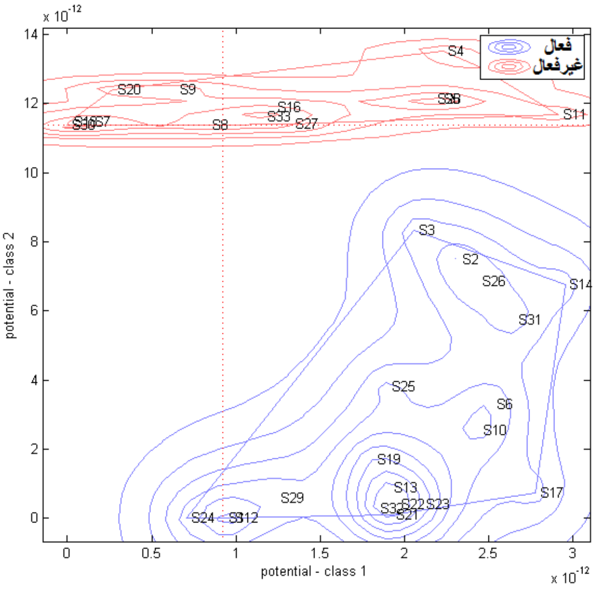
بعد از تقسیم بازدارنده ها ، تعداد ۲۱ بازدارنده بعنوان فعال و ۱۲ بازدارنده بعنوان غیر فعال در بازداری آنزیم 5-HT$_{1A}$ جدا شدند. قابل ذکر است، غلظت های بازداری آنزیم 5-HT$_{1A}$ در محدوده ۵۹۰–۸ نانومولار برای ترکیبات مختلف قرار دارد. قبل از اعمال دسته بندی، توصیف کننده های مولکولی بدست آمده توسط روش میانگین گیری مرکزی پیش پردازش شدند. این عمل از اهمیت دادن بیش از حد به توصیف کننده هایی که مقادیر بزرگی دارند نسبت به توصیف کننده هایی با مقادیر کمتر جلوگیری می کند. نتایج دسته بندی در بازدارنده های فعال و غیرفعال مرتبط به این آنزیم در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- تابع پتانسیل حاصل دردسته بندی بازدارنده های 5-HT$_{1A}$

در شکل ۲ توابع پتانسیل برای بازدارنده های فعال و غیرفعال در بازداری آنزیم $5\text{-}HT_{1A}$ به ترتیب با رنگ های آبی و قرمز نشان داده شده است. همچنین محورهای افقی و عمودی به ترتیب نشان دهنده تابع پتانسیل دسته فعال و تابع پتانسیل دسته غیرفعال می باشد. همانطور که در این شکل مشخص است دسته بندی دو گروه فعال و غیرفعال به درستی با استفاده از روش تابع پتانسیل صورت گرفته است. با استفاده نتیجه بدست آمده، می توان میزان فعال یا غیرفعال بودن مولکول های جدید را با محاسبه توصیف کننده های مولکولی مربوطه و روش کمومتریکس ارایه شده انجام داد.

در آنالیز بازدارنده های آنزیم $5\text{-}HT_7$، تعداد ۱۹ بازدارنده بعنوان فعال و ۱۴ بازدارنده بعنوان غیرفعال باتوجه به عدد مرزی ۴۰۰ نانومتر جداشدند. قابل ذکر است، غلظت بازداری در آنزیم $5\text{-}HT_7$ برای ترکیبات مورد مطالعه در محدوده ۳۲۸۲-۷۵ نانومولار قرار دارد که نشان دهنده طیف وسیع از انواع ترکیبات مورد مطالعه از فعال تا غیرفعال می باشد. نتایج دسته بندی در بازدارنده های فعال و غیرفعال مشتق شده از آریل پیپرازینیل آلکانویک اسید مرتبط به آنزیم $5\text{-}HT_7$ در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- تابع پتانسیل حاصل دردسته بندی بازدارنده های $5\text{-}HT_7$

در این شکل به وضوح جداشدن توابع پتانسیل را برای بازدارنده های فعال (آبی رنگ) و غیرفعال (قرمز رنگ) می توان دید. بنابراین می توان نتیجه گیری نمود که امکان تشخیص مولکول های فعال از غیرفعال با دردست داشتن توصیف کننده های مولکولی و روش دسته بندی توابع پتانسیل امکان پذیر خواهد بود.

جهت بررسی بیشتر و دقیق تر از روش ارزیابی تقاطعی پنج تایی نیز استفاده گردید. نتایج ارزیابی مورد نظر بهمراه مقادیر بهینه پارامتر (smoothing value) در جدول ۱ نشان داده شده است. در این جدول مقادیر گزینش پذیری، حساسیت، صحت، دقت و خطا برای دسته بندی هریک از آنزیم های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ آورده شده است.

جدول ۱- ارقام شایستگی در دسته بندی آنزیم ها با استفاده از سری ارزیابی تقاطعی پنج تایی[a]

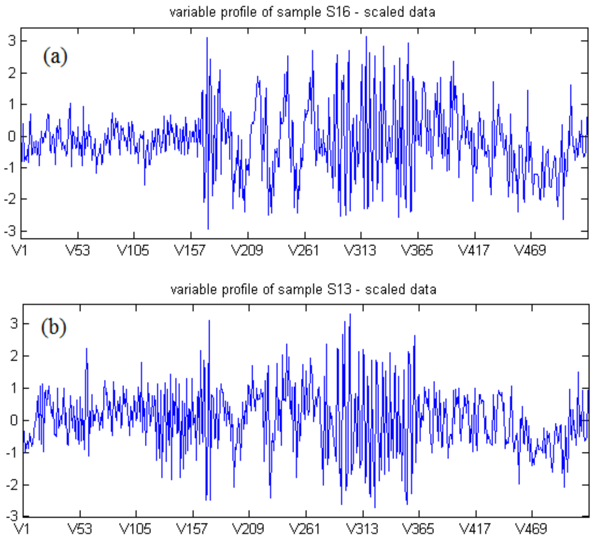
Class	Opt.[b]	Spe.	Sen.	Pre.	Acc.	Er.[c]
5-HT1A						
Active	0.5	1	0.95	1	97%	0.03
Inactive	0.4	0.95	1	0.93		
5-HT7						
Active	0.9	1	0.97	1	96%	0.04
Inactive	0.3	0.97	1	0.95		

[a] 5 fold venetian blinds cross-validation.
[b] Optimized parameter: smoothing value.
[c] Error rate.

همانطور که جدول ۳ مشخص است، میزان گزینش پذیری و صحت برای بازدارنده های فعال در سری ارزیابی تقاطعی پنج تایی برابر یک می باشد. همچنین حساسیت برای بازدارنده های فعال آنزیم های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ به ترتیب برابر ۰/۹۵ و ۰/۹۷ است که مقادیر قابل قبولی برای سری ارزیابی تقاطعی پنج تایی می باشد. همچنین میزان دقت نیز برابر با ۰/۹۷ و ۰/۹۶ است که نشان می دهد نتایج حاصل از پیش بینی ها توسط مدل های دسته بندی کننده دارای دقت بالایی می باشند.

جهت بررسی اهمیت توصیف کننده های مولکولی دخیل در مکانیسم بازداری آنزیم های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$، تغییرات

پروفایلی در توصیف کننده های مولکولی برای فعال ترین بازدارنده ها در شکل ۴ رسم شده است.



شکل ٤- پروفایل های توصیف کننده های مولکولی در بازدارنده های آنزیم های: (a)$5\text{-}HT_{1A}$ و (b) $5\text{-}HT_7$

همانطور که در شکل ۴ مشخص است، پروفایل توصیف کننده های مولکولی برای فعال ترین بازدارنده $5\text{-}HT_{1A}$ (مولکول شماره ۱۶) متفاوت از پروفایل مربوط به فعال ترین بازدارنده $5\text{-}HT_7$ (مولکول شماره ۱۳) است. قابل ذکر است از تغییرات پروفایل های توصیف کننده های مولکولی در کنار نتایج حاصل از دسته بندی با روش توابع پتانسیل می توان در پیش بینی فعال یا غیر فعال بودن بازدارنده های گیرنده های مهم سروتونین مانند آنزیم های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ در صنایع مرتبط به شیمی دارویی یا طراحی دارو استفاده نمود.

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر عملکرد روش دسته بندی توابع پتانسیل بعنوان یک روش کارآمد کمومتریکس در تعیین فعال یا غیرفعال بودن ترکیبات مشتق شده از آریل پیپرازینیل آلکانویک اسید در بازداری گیرنده های سروتونین شامل آنزیم های $5\text{-}HT_{1A}$ و $5\text{-}HT_7$ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج دسته بندی با استفاده از روش ارزیابی تقاطعی پنج تایی مورد بررسی دقیق تر قرار گرفت. نتایج حاصل نشان دهنده دقیق و حساس بودن دسته بندی انجام گرفته با استفاده از اطلاعات مولکولی مورد استفاده است. از نتایج حاصل می توان در توسعه بازدارنده های مرتبط با سروتونین در درمان اختلالات روانپزشکی مانند اضطراب و افسردگی استفاده نمود.

منابع

[1] Wan J., A genetically encoded sensor for measuring serotonin dynamics. Nature Publishing Group, 2021.
[2] Jankowska A., Satala G. Novel anilide and benzylamide derivatives of arylpiperazinylalkanoic acids as 5-HT1A/5-HT7 receptor antagonists and phosphodiesterase 4/7 inhibitors with procognitive and antidepressant activity. *Eur. J. Med. Chem., 201(1)*: 112437 (2020).
[3] Asadollahi-Baboli M., Mani-Varnosfaderani A. Molecular docking, molecular dynamics simulation, and QSAR model on potent thiazolidine-4-carboxylic acid inhibitors of influenza neuraminidase. *Med. Chem. Res., 22(4)*: 1700-1710 (2013).
[4] Asadollahi-Baboli M. Quantitative structure-activity relationship analysis of human neutrophil elastase inhibitors using shuffling classification and regression trees and adaptive neuro-fuzzy inference systems. *SAR QSAR Environ. Res., 23(5-6)*: 505-520 (2012).
[5] Kalaki Z., Asadollahi-Baboli M. Molecular docking-based classification and systematic QSAR analysis of indoles as Pim kinase inhibitors. *SAR QSAR Environ. Res., 31(5)*: 399-419 (2020).
[6] Asadollahi-Baboli M., Dehnavi S. Docking and QSAR analysis of tetracyclic oxindole derivatives as α-glucosidase inhibitors. *Comput. Boil. Chem., 76(1)*: 283-292 (2018).
[7] Asadollahi-Baboli M. In silico evaluation, molecular docking and QSAR analysis of quinazoline-based EGFR-T790M inhibitors. *Mol. Divers., 20(3):* 729-739 (2016).
[8] Asadollahi-Baboli M., Mani-Varnosfaderani A. Therapeutic index modeling and predictive QSAR of novel thiazolidin-4-one analogs against Toxoplasma gondii. *Euro. J. Pharm. Sci., 70 (1):* 117-124 (2015).
[9] Asadollahi-Baboli M. In silico prediction of the aniline derivatives toxicities to Tetrahymena pyriformis using chemometrics tools. *Toxicol. Environ. Chem., 94(10):* 2019-2034 (2012).
[10] Seraj K., Asadollahi-Baboli M. In silico evaluation of 5-hydroxypyrazoles as LSD1 inhibitors based on molecular docking derived descriptors. *J. Mol. Struct., 1179 (1):* 514-524 (2019).

Application of Potential Functions in Categorizing of Arylpiperazinylalkanoic acids' Derivatives as Serotonin (5-HT$_{1A}$ and 5-HT$_7$) Inhibitors

Sedighe Naderi-Jelodar, Mohammad Asadollahi-Baboli *

Department of Chemistry, Faculty of Science, Babol Noshirvani University of Technology, Babol 47148-71167, Mazandaran, Iran

Abstract:

In the present study, the potential functions were used to categorize Arylpiperazinylalkanoic acids' derivatives as potent inhibitors of serotonin (5-HT$_{1A}$ and 5-HT$_7$) into active and inactive classes. The 5-HT$_{1A}$ and 5-HT$_7$ receptor inhibitors are effective in memory and depressive disorders. After optimizing the chemical structures of serotonin inhibitors, the generated molecular descriptors were used as independent variables in the classifications. In order to implement potential functions for active and inactive classifications, the guassian kernel function were applied with the optimal smoothing values. Besides, the cross-validation techniques were employed to assess the performance of the models. The results show that the successful active and inactive classifications were achieved with the precision of 97% and 96% for the 5-HT$_{1A}$ and 5-HT$_7$ receptor inhibitors, respectively. The proposed strategy can be used as pre-synthesis evaluation to determine if the inhibitor is active or inactive. Therefore, this study can be used in the drug discovery research as a simple to use complementary technique.

Keywords: Chemometrics; Serotonin; Classification; Arylpiperazinylalkanoic acids; Potential functions

---

*Corresponding author: asadollahi@nit.ac.ir

مقاله ۱۰۲۲

بهینه‌سازی روش ازن–سونوفنتون در تصفیه آلاینده رنگ اسید نارنجی ۷ د رمحیط آبی با استفاده از روش پاسخ سطح

جلال بصیری پارسا*، محیا علمدار ، فرناز جعفری

همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده: *در این پژوهش، کارایی روش ترکیبی ازن-سونوفنتون در تخریب آلاینده اسید نارنجی ۷ در یک واکنشگاه ناپیوسته با در نظرگرفتن عوامل موثر بر تخریب آلاینده شامل pH ، زمان انجام آزمایش و نسبت مولی Fe^{2+}/H_2O_2 مورد مطالعه قرار گرفت. این فرآیند با استفاده از روش پاسخ سطح بر مبنای طراحی مرکب مرکزی، بهینه‌سازی شده و اثر پارامترها بر کارایی تخریب با استفاده از مدل درجه دوم مدل‌سازی شد. توانایی مدل در توصیف و پیش‌بینی فرآیند سونو فنتون با ضریب رگرسیون ($R^2=0.9976$) سنجیده شد. در شرایط بهینه، مقادیر عوامل موثر $pH=6$، زمان انجام آزمایش برابر با ۱۲ دقیقه و نسبت مولی Fe^{2+}/H_2O_2 =۰/۰۰۳۹ تعیین شد که در این شرایط آلاینده تقریبا به طور کامل تخریب شد. در بازه مورد بررسی، سینتیک تخریب این آلاینده از مرتبه اول تبعیت می‌کند. در روش ازن-سونوفنتون، کاربرد همزمان واکنشگرهای فنتون، امواج پرانرژی فراصوت و گاز ازن در حضور کاتالیزور آهن منجر به تخریب کامل و سریع آلاینده اسید نارنجی ۷ از طریق تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل می‌شود.*

واژه های کلیدی: *ازن-سونوفنتون، اسید نارنجی۷ ، رادیکال هیدروکسیل، پاسخ سطح.*

مقدمه

افزایش جمعیت و توسعه صنعت موجب استفاده بی رویه از منابع آب وسرازیر شدن انواع آلاینده‌های میکروبی، شیمیایی و رادیواکتیو به آب های کره زمین شده است. منابع آلوده کننده آب هارا می‌توان با توجه به منشأ آلودگی به آلاینده های شهری و خانگی، آلاینده های کشاورزی و آلاینده های صنعتی تقسیم-بندی کرد. روش‌های رایج در فرآیند تصفیه پساب‌های صنعتی شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشند اما توسعه این روش‌ها به دلیل معایبی که در روند تصفیه ایجاد خواهد شد، با مشکل مواجه است . از این رو، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان فن آوری جدید و قابل قبول با کارآیی مناسب، مورد توجه محققان و بهره برداران تصفیه خانه های آب و پساب قرار گرفته است. تولید گونه های بسیار واکنش پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل اساس این فرآیندها است که قادر به تخریب طیف گسترده ای از آلاینده های آلی به شکل غیر انتخابی و با سرعت بالاست. اکسیداسیون پیشرفته عبارت است از اکسیداسیونی که برای تصفیه مؤثر پساب به اندازه کافی رادیکال هیدروکسیل تولید کند[۱]. جلوگیری از آلودگی محصولات

*parssa@basu.ac.ir

ثانویه در محیط، از بین بردن خطر افزایش مقدار عوامل اکسیدکننده و سرعت بالای فرآیند و بهره وری از مزایای روش اکسیداسیون پیشرفته به شمار می‌روند. از جمله روش‌های رایج اکسیداسیون پیشرفته می توان به فرآیندهای فنتون، ازن و کاویتاسیون اشاره نمود. فرآیند فنتون فرآیندی است که طی آن از واکنش بین هیدروژن پراکسید و یون‌های آهن، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند که قادر به اکسیداسیون انواع مختلفی از آلاینده‌های آلی و معدنی هستند. فرآیندهای فنتون را می‌توان بر اساس تفاوت در شرایط انجام واکنش در انواع مختلفی دسته‌بندی نمود که شامل فرآیندهای فنتون، سونوفنتون و فتوفنتون می‌باشد. وجه مشترک همه انواع این روش‌ها تولید گونه‌های فعال رادیکال هیدروکسیل می‌باشد. واکنشگرهای مورد استفاده در این فرآیند در دسترس و ارزان هستند و از نظر زیست محیطی بی خطر می باشند [۲].

ازن (O_3)، دگرشکل سه اتمی اکسیژن یا اکسیژن فعال، یکی از اجزاء طبیعی هوایی است که ما هر روزه تنفس می‌کنیم. این گاز زمانی تشکیل می‌گردد که مولکول های O_2 توسط پرتودهی فرا بنفش خورشید و یا قوس الکتریکی به دو اتم اکسیژن تفکیک می‌شود. اتم های آزاد در گروه های سه اتمی ترکیب مجدد شده و ازن را به وجود می‌آورند. پتانسیل کاهش بالای ازون به دلیلی خاصیت الکترون کشندگی اکسیژن، باعث گسترش کارایی این اکسیدکننده در تخریب انواع آلاینده های زیستی شده است.

کاربرد روشهای ترکیبی که شامل استفاده همزمان از چند فرایند اکسیداسیون پیشرفته است به دلیل کارایی بالاتر و سریع‌تر در تخریب آلاینده‌ها، مورد توجه پژوهشگران فرارگرفته است [۳]. روش ازن-سونوفنتون ، همراه شدن امواج اولتراسونیک و واکنشگرهای فنتون با یکدیگر از یک سو و تولید ازن به عنوان اکسنده قوی از سوی دیگر، کارآیی تخریب آلاینده را به میزان قابل توجهی، افزایش می دهد. زیرا کاربرد همزمان این دو فرآیند با یکدیگر اثر هم افزایی داشته وتولید رادیکال هیدروکسیل که لازمه تخریب است را بالا می برد. علاوه بر این مقادیر بیشتری از رادیکال هیدروکسیل از واکنش گاز ازن وکاتالیزور یون آهن تولید می‌شود. در حضور امواج اولتراسونیک، فرآیند بازیابی کاتالیزور نیز بهتر انجام می شود[۴]. بررسی سینتیکی تخریب آلاینده بااستفاده از روش ترکیبی ازن –سونوفنتون نشان می دهد این روش علاوه بر افزایش راندمان تخریب با کاهش زمان فرایند باعث افزایش چشمگیر تخریب رنگ شده است. در این پژوهش کاربرد روش ازن- سونوفنتون برای تصفیه رنگ اسید نارنجی ۷ در محیط آبی و تاثیر عواملی مانند غلظت آلاینده، غلظت هیدروژن پراکسید، غلظت کاتالیست، pH، قدرت وزمان اعمال امواج فراصوت، شدت جریان جرمی گاز ازن بر راندمان تصفیه این رنگ بررسی می‌شود. رنگ اسید نارنجی ۷ یکی از پر مصرف ترین رنگ‌های آزو در صنایع نساجی به شمار می رود که افزایش خطرات زیست محیطی را به دنبال دارد. بنابراین لازم است که پساب صنایع نساجی قبل از تخلیه به محیط با استفاده از روش های موثر مورد تصفیه قرار گیرند. همچنین در این پژوهش از روش پاسخ سطح بر اساس طراحی مرکب مرکزی برای مدل سازی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند استفاده شده است.

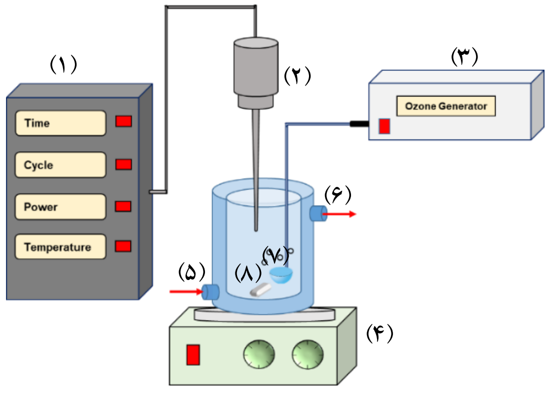
بخش تجربی

در فرآیند ازن- سونوفنتون ،ابتدا محلول هایی با غلظت اولیه ۳۰۰ $mg.L^{-1}$ در حجم ۲۵۰ mLit تهیه شد وسپسpH محلول مورد آزمایش، مطابق با شرایط طراحی شده در نرم افزار، توسط اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۱ مولار تنظیم و به وسیله pH متر تعیین شد. یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش ، نسبت غلظت سولفات آهن به هیدروژن پراکساید است که با توجه به مقادیر تعیین شده در نرم افزارتنظیم شده و به محلول اضافه شد. محلول حاصل سپس به منظور تخریب آلاینده به راکتور ازن-سونوفنتون وارد شد.شماتیک این راکتور در شکل (۱) نشان داده شده است. زمان انجام آزمایش از لحظه افزودن واکنشگرهای فنتون به محلول آلاینده آغاز شده و سریعا امواج فراصوت توسط دستگاه(HD 3200 Sonopuls) و با فرکانس ۲۰کیلوهرتز و به‌وسیله مبدل مافوق‌صوت و گاز ازن با شدت جریان جرمی بهینه در مقدار ثابت ۱/۶۷ $mg.min^{-1}$ توسط دستگاه تولیدکننده ازن (ES215A) اعمال شد. با در نظر گرفتن زمان انجام آزمایش به عنوان یکی از پارامترهای تنظیم شده توسط نرم

افزار محلول مورد آزمایش بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت، سپس از محلول حاصل نمونه برداری انجام شده وغلظت آلاینده باقی مانده پس از انجام فرآیند ازن-سونو فنتون توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر(Jasco-v 630) اندازه‌گیری و از منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت استفاده شد. درصد تخریب آلاینده از طریق رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\%DE = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه رنگ اسید نارنجی ۷ و C غلظت رنگ پس از انجام فرآیند ازن-سونوفنتون است.روش پاسخ سطح مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی به منظور مدل سازی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر تخریب آلاینده مورد استفاده قرار گرفت. که در این بررسی پارامترها به ترتیب شامل pH (X_1) (۳-۹) ، زمان انجام آزمایش(X_2) (۱۲-۳ دقیقه) و نسبت سولفات آهن به هیدروژن پراکساید (X_3) (۰/۰۰۷-۰) و درصد راندمان تخریب (%DE) رنگ اسید نارنجی ۷ به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد.



شکل ۱- واکنشگاه ازن-سونوفنتون. (۱) مبدل فراصوت، (۲) پروب (۳)تولیدکننده ازن، (٤) همزن مغناطیسی،(۵)ورودی آب، (٦) خروجی آب، (۷) پخش کننده گاز ازن، (۸) مگنت مغناطیسی .

نتایج و بحث

یکی از روش‌های پرکاربرد در بهینه‌سازی، روش پاسخ سطح است. اصول کلی این روش شامل مراحل زیر است: تعیین متغیرها، طراحی آزمایشات، بررسی آماری داده‌ها ومدل‌سازی [۴]. مدل درجه دوم که شامل مدل خطی نیز هست، که در معادله(۲) آمده است:

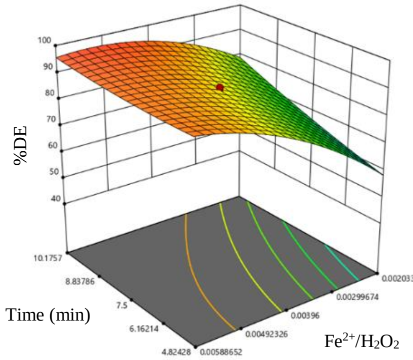
$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{K}\beta_j X_j + \sum_{j=1}^{K}\beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i}\sum_{\prec j=2}^{K}\beta_{ij} X_i X_j + e_i \qquad (۲)$$

که در آن Y پاسخ سطح، K تعداد فاکتورها، X_i و X_j متغیرها هستند (i=1-3) . β_0 ضریب ثابت و β_i، β_{jj} و β_{ij} ضرایب برهم کنش خطی ، درجه دوم و عبارات درجه دوم است و e_i میزان داده های درصد تخریب آلاینده بر اساس معادله شماره ۱ با محاسبه شد. برای بررسی بر هم‌کنش بین متغیرهای فرایند و پاسخ از نرم افزار Design Expert 13 و آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد. و بر این اساس درصد تخریب رنگ اسید نارنجی ۷ به صورت زیر مدل‌سازی شد:

$$\%DE = +86.72 - 3.11X_1 + 5.80X_2 + 12.80X_3 - 0.26X_1X_2 - 0.16X_1X_3 - 4.51X_2X_3 - 5.64X_1^2 \qquad (۳)$$

نتایج حاصل از آنالیز واریانس در جدول ۱ ارائه شده است. میزان موفقیت مدل چندجمله ای با مشخص کردن ضرایب R^2, R^2_{adj} تعیین شد. نزدیک بودن این مقادیر به یک نشان‌دهنده تطابق مطلوب بین مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش بینی شده است و این بدین معناست که مدل رگرسیون توانسته به خوبی رابطه بین متغیرهای وابسته و پاسخ را بیان می‌کند. مقادیر قابل چشم پوشی عدم انطباق نشان می دهد مدل درجه دوم برای این بررسی مفید بوده است.

اثر برهم‌کنش نسبت غلظت سولفات آهن به غلظت هیدروژن پراکساید و زمان انجام آزمایش به طور همزمان بر درصد کارآیی تخریب رنگ اسید نارنجی ۷ به روش ازن-سونو فنتون در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به اینکه در زمان شروع آزمایش، واکنشگرهای فنتون و گاز ازن به طور همزمان به محیط فرآیند اضافه می‌شوند و امواج فراصوت نیز اعمال می شوند، زمان انجام آزمایش شامل اثر هر سه روش اکسیداسیون پیشرفته بر تخریب آلاینده است. بنابراین بالاترین میزان حذف در زمان ۱۲ دقیقه و نسبت غلظت سولفات آهن به هیدروژن پراکسید۰/۰۰۳۹ تخمین زده شد.

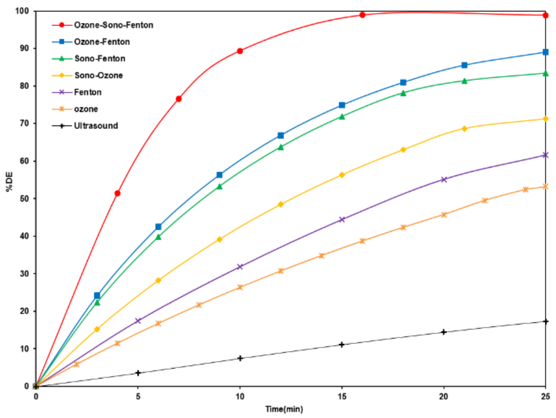


شکل۲- نمودار سه بعدی تاثیر متقابل نسبت غلظت سولفات آهن به غلظت هیدروژن پر اکساید و زمان انجام آزمایش بر تخریب آلاینده اسید نارنجی ۷

این مشاهدات با توجه به مکانیسم تولید رادیکال هیدروکسیل از طریق اثر امواج فراصوت در محیط آبی و در حضور پراکسید هیدروژن (معادلات ۶-۴)، تولید رادیکال هیدروکسیل از مسیر واکنش فنتون در حضور کاتالیزور آهن (معادلات ۹-۷) و تولید رادیکال هیدروکسیل و گونه‌های فعال دیگر از مسیر واکنش اکسنده قوی ازن و در حضور کاتالیزور که در معادلات ۱۳-۱۰ آمده است، قابل توجیه است [۵]:

$$H_2O+))) \rightarrow OH^{\bullet}+H^{\bullet} \quad (۴)$$
$$H_2O_2+))) \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (۵)$$
$$H^{\bullet}+O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (۶)$$
$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^{\bullet} \quad (۷)$$
$$Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow Fe-O_2H^{2+}+H^{+} \quad (۸)$$
$$Fe-O_2H^{2+} \rightarrow Fe^{2+}+HO_2^{\bullet} \quad (۹)$$
$$O_3+Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+O_3^{\bullet-} \quad (۱۰)$$
$$O_3^{\bullet-}+H^{+} \rightarrow O_2+OH^{\bullet} \quad (۱۱)$$
$$Fe^{2+}+O_3 \rightarrow FeO^{2+}+O_2 \quad (۱۲)$$
$$FeO^{2+}+O_3+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^{-}+OH^{\bullet} \quad (۱۳)$$

pH محلول پارامتر مهم دیگری است که بر کارایی تخریب آلاینده با استفاده از روش ازن-سونوفنتون موثر است. در شرایط بهینه، بالاترین میزان کارایی در pH=۶ تعیین شد. زیرا در pHهای پایین تر از ۳، به دلیل تشکیل $[Fe(II)(H_2O)]^{2+}$ در محیط، که نسبت به سولفات آهن با سرعت کمتری با هیدروژن پراکساید واکنش می‌دهد، تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و به دنبال آن کارایی تخریب رنگ کاهش می‌یابداز طرف دیگر، در pHهای بالاتر، پراکسیدهیدروژن به دلیل ناپایداری در ساختار، سریع به آب تجزیه می‌شود[۶]. همچنین افزایش pH باعث کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل می‌شود، به همین دلیل باعث کاهش کارایی فرآیند ازن-سونوفنتون می‌شود مطابق مکانیسم اشاره شده، در واکنش سونوفنتون pH اسیدی برای تولید گونه‌های فعال مناسب تراست و کارایی روش در شرایط اسیدی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد . بنابراین pH تقریبا خنثی و برابر با ۶ برای دستیابی به بالاترین میزان کارایی تخریب آلاینده مطلوب است. همچنین در این پژوهش، سینتیک شیمیایی تخریب رنگ اسید نارنجی ۷ ، در حالت بهینه مورد بررسی قرار گرفت، در این روش مقدار غلظت رنگ در زمان های مختلف تحت شرایط بهینه ذکر شده اندازه گیری شد و با استفاده از کاهش مقدار جذب طیف فرابنفش - مرئی رنگ، در زمان های مختلف، میزان تخریب رنگ محاسبه گردید. که براساس نمودار های به دست آمده، سینتیک این واکنش از نوع مرتبه اول می باشد. براساس مطالعات سینتیکی با بهره‌گیری از روش ازن-سونوفنتون، آلاینده با کارایی بالاتر و در زمان کوتاهتری تخریب می‌شوند. بنابراین روش پیشنهادی، از نظر اقتصادی نیز مقرون‌به‌صرفه خواهد بود. در شکل ۳، نمودار تغییرات درصد تخریب رنگ اسید نارنجی ۷ نسبت به زمان ارائه شده است. بر این اساس، با استفاده از روش ازن-سونوفنتون آلاینده در زمان کوتاهی (۱۲ دقیقه) به طور کامل حذف شده است. این عملکرد مطلوب، به دلیل اثر افزایشی در روش ترکیبی پیشنهادی است که کارایی هر سه روش اکسیداسیون پیشرفته را داراست.



شکل ۳- نمودار تغییرات درصد تخریب آلاینده اسید نارنجی ۷ بر حسب زمان با استفاده از روش ترکیبی ازن-سونوفنتون

جدول ۱- آنالیز واریانس و تست عدم انطباق برای مدل درجه دو در فرآیند ازن-سونو فنتون

Source	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-Value	Prob>F	اهمیت
مدل	۳۹۸۶/۴۰	۹	۴۴۲/۹۳	۴۶۵/۷۳	<۰/۰۰۰۱	با معنی
باقیمانده	۹/۵۱	۱۰	۰/۹۵۱۱			
عدم انطباق	۶/۷۰	۵	۱/۳۴	۲/۳۸	۰/۱۸۱۸	بی معنی
خطای مطلق	۲/۸۲	۵	۰/۵۶۳۰			
مقادیر کلی	۳۹۹۵/۹۱	۱۹				

نتیجه گیری

در این پژوهش، عملکرد روش ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته ازن-سونوفنتون در تخریب رنگ اسید نارنجی۷ در یک واکنشگاه ناپیوسته با در نظر گرفتن پارامترهای موثر بر کارایی آن شامل pH، زمان انجام آزمایش و نسبت غلظت سولفات آهن به غلظت هیدروژن پراکسید مورد مطالعه قرار گرفت و پاسخ‌های بدست آمده توسط نرم‌افزار Design Expert 13 تجزیه و تحلیل شد. مقادیر بالای ضریب رگرسیون، نشان دهنده تطبیق داده‌های تجربی و مدل‌سازی شده است. براساس مدل ارائه شده، شرایط بهینه شامل pH=۶ ، زمان انجام آزمایش برابر با ۱۲ دقیقه و نسبت مولی Fe^{2+}/H_2O_2 =۰/۰۰۳۹ تعیین شد. کاربرد همزمان گاز ازن، واکنشگرهای فنتون و امواج فراصوت در روش ترکیبی پیشنهادی و تولید انواع گونه‌های فعال به ویژه رادیکال هیدروکسیل منجر به تخریب کامل رنگ اسید نارنجی ۷ می‌شود. افزون بر این، مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که آلاینده با استفاده از روش ازن-سونوفنتون با کارایی بالاتر و در زمان کوتاه‌تری تخریب می‌شود که از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه خواهد بود و می تواند به طور گسترده‌ای در تصفیه انواع آلاینده‌های زیست محیطی مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه بوعلی سینا به دلیل حمایت از این پژوهش سپاسگزاریم.

منابع

[1] Dengsheng M., Huan Y., Cui L., Xigui L., Xiuqin H., Ziwen A., Ling L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere.,* 275: 130104 (2021).

[2] Brillas E., Garcia-Segura S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, Photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule, Sep. Purif. *Technol.,* 237: 116337 (2020).

[3] Rekhate V., Srivastava J. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review, *Chem. Eng. J. Adv.,* 3: 100031 (2020).

[4] Karimifard S., Moghaddam M, Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review, *Sci. Total Environ.*, 640: 772–797 (2018).

[5] Asaithambi P., Sajjadi B., Aziz A., Daud W. Ozone (O_3) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate, *Sep. Purif. Technol.,* 172: 442–449 (2017).

[6] Matira E., Chen C., Lu C., Dalida M. Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process*, J. Hazard. Mater.,* 300: 218–226 (2015).

Optimization of Ozone-Sonofenton Degradation of Acid Orange 7 in Aqueous Solution Using Response Surface Methodology

Jalal Basiri Parsa *, Mahya Alamdar, Farnaz Jafari

Applied Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

Abstract: The utilization of Ozone-sonofenton as a novel combined method for degradation Acid Orange 7 in batch reactor considering the effective parameters including pH, reaction time and molar ratio of Fe^{2+}/H_2O_2 has been studied. This process was optimized using response surface methodology (RSM) based on central composite design (CCD) and influence of parameters on degradation of pollutant as response was modelled using quadratic model. the ability of proposed model in prediction of experimental process has been evaluated thorough the determination coefficient (R^2=0.9976). At optimum condition, effective parameters including pH=6, reaction time of 12 min and Fe^{2+}/H_2O_2 molar ratio =0.0039, complete degradation of pollutant was achieved. The concentration of Acid red 18 decay follows first-order kinetics, within the range studied. Eventually, in the Ozone-sonofenton method, simultaneous utilization of Fenton reagents, ultrasound waves and ozone gas in presence of iron catalysts causes to complete and fast degradation of Acid Orange 7 through generation of active spices particularly hydroxyl radicals.

Keywords: Ozone-Sonofenton; Acid Orange 7; Hydroxyl Radicals; Response Surface Methodology.

---

*Corresponding author: parssa@basu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۲۳

روش تک مرحله‌ای برای سنتز نانوذرات نیمه رسانای قلع (II) سولفید

امیررضا جودی آذر*

دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده: *نانوذرات قلع (II) سولفید با استفاده از یک روش ساده با استفاده از تیوگلیکولیک اسید در شرایط بسیار ملایم با موفقیت سنتز شدند. نانوذرات سنتز شده با تکنیک‌های مختلفی مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تبدیل مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی اشعه ایکس (EDAX) مشخص شدند. تجزیه و تحلیل تصویر تایید می‌کند که نانوذرات SnS دارای مورفولوژی کروی هستند و توزیع متوسط اندازه ذرات در محدوده ۲/۵-۱۰ نانومتر است.*

واژه های کلیدی: *نانوذرات، نیمه هادی ها، قلع (II) سولفید*

مقدمه

برای محققان، عوامل مختلفی از جمله سهولت روش سنتز، غیرسمی بودن، مقرون به صرفه بودن، در دسترس بودن مواد اولیه، کاربردهای مهم و گسترده در شناسایی و تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانومواد نیمه‌هادی از اهمیت بسیاری برخوردار است.

در سالهای اخیر، نانوذرات نیمه‌هادی به دلیل ویژگی‌های فیزیکی منحصر به فرد خود، که می‌تواند با کنترل ابعاد اندازه آنها اصلاح شود، مورد توجه محققین قرار گرفته است. بر اساس این خصوصیات منحصر به فرد، نانوذرات نیمه هادی در زمینه های مختلفی در علم مواد، بیولوژیک، مهندسی فیزیک و شیمی استفاده شده است [۱].

قلع (II) سولفید یک نیمه هادی شکاف باند باریک از نوع p با فاصله باند ۱٫۰۹-۱٫۱ ولت و ضریب جذب نوری ۱۰۴ سانتی-متر می‌باشد[۲]. اخیراً، قلع (II) سولفید (SnS) به دلیل وجود شکاف باند باریک که فعالیت نوری در مادون قرمز نزدیک (NIR) را نشان می‌دهد که منجر به کاربردهای بالقوه در آشکارسازهای NIR و دستگاه‌های فتوولتائیک می‌شود، مورد توجه قرار گرفته است. قلع (II) سولفید با ویژگی‌های منحصر به فرد مانند ارزان بودن، فراوانی بیشتر در طبیعت، دوستدار محیط زیست و فاقد فلزات سنگین (به عنوان مثال فاقد سرب، جیوه) نیز در جذابیت آن نقش داشته است[۳].

در سالهای اخیر، روشهای مختلفی برای سنتز نانوذرات SnS مانند روش شیمیایی مرطوب [۴]، توسط قلع اتیل زانتات[۵]، عملیات حرارتی [۶] هیدروترمال با کمک مایع یونی [۷]، پالسی استفاده شده است. فرسایش لیزر در یک محلول مایع حاوی پیش ماده گوگردی [۸]، مسیر پیش ساز تک مولکولی [۹]، میکرومولسیون آزاد سورفاکتانت (SFME) [۱۰]، روش تزریق کلوئیدی [۱۱] فرآیند بازسازی پلی ول [۱۲] روشهای گرمابی و بازپخت [۱۳] استفاده شده است.

در اینجا، ما قصد داریم یک روش بسیار آسان، تک مرحله-ای، با دمای پایین، مقرون به صرفه و کارآمد برای سنتز نانوذرات نیمه‌هادی فوق‌العاده ریز SnS را گزارش دهیم. این مزایای جذاب مانند سادگی (تک مرحله‌ای) منجر به تولید محصولات با کیفیت و خلوص بالا می‌شود.

*amirjoodi@yahoo.com

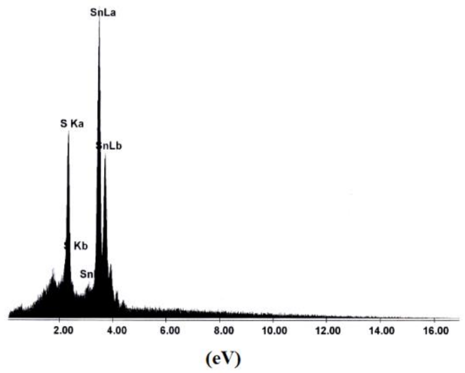
بخش تجربی

سنتز نانوذرات SnS

در یک روش معمول ، ۲ میلی‌مول پودر کریستالی سفید رنگ قلع (II) کلرید و ۱۰ میلی‌لیتر تیوگلیکولیک اسید مخلوط شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق مخلوط شدند. سپس این مخلوط طی ۳۰ دقیقه به آرامی تا ۷۰ درجه سانتیگراد گرم شد. با افزایش دما رنگ محلول از قهوه‌ای روشن به قهوه‌ای تیره تغییر یافت. پس از ۲۰ دقیقه هم زدن، دو فاز محلول و جامد مشاهده شد. رسوبات سیاه رنگ تولید شده نانو ذرات قلع (II) سولفید بوده و محلول فوقانی آن TGA اضافی می‌باشد. پس از جداسازی محلول تیوگلیکولیک اسید فوقانی، به منظور حذف TGA باقیمانده در اطراف نانوذرات، رسوب چندین بار با استفاده از آب مقطر و اتانول اضافی شسته شد.

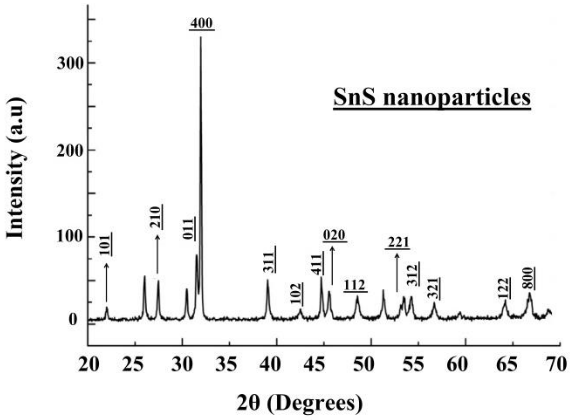
نتایج و بحث

نانوذرات تولید شده توسط پراش اشعه ایکس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. همانطور که در شکل نشان داده شده است. پیکهای قوی برای عناصر Sn و S در طیف با نسبت استوکیومتری نزدیک به ۱: ۱ یافت می‌شوند. همچنین تجزیه و تحلیل EDAX تایید می‌کند که هیچ‌گونه ناخالصی در نمونه‌های سنتز شده وجود ندارد. داده های آنالیز نشان می‌دهد که روش به کار گرفته شده یک روش بسیار مناسب برای تهیه نانوذرات خالص می‌باشد.



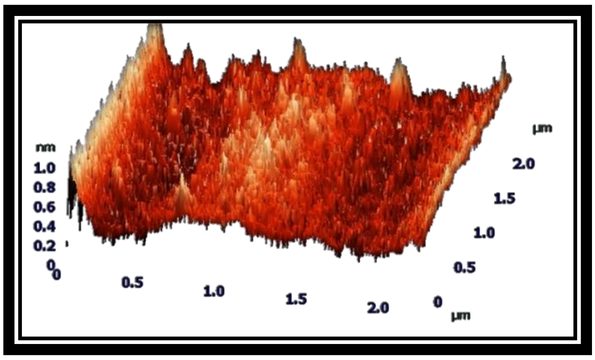
شکل۱- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات قلع (II) سولفید سنتز شده

به منظور بررسی بیشتر نانوذرات سنتز شده آنالیز پراش اشعه ایکس نیز از نانوذرات سنتز شده به عمل آمد (شکل ۲). نتایج حاکی از آن است که نانوذرات سنتز شده دارای خلوص صد درصد بوده و پیک‌های مربوطه سنتز ترکیب قلع (II) سولفید را تائید می کند.



شکل۲- آنالیز XRD نانوذرات قلع (II) سولفید سنتز شده

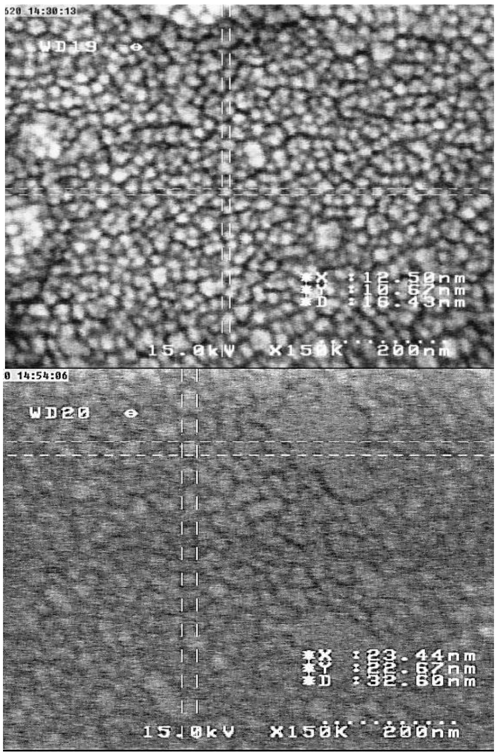
تصاویر سه بعدی AFM با مساحت ۸ میکرومتر × ۸ میکرومتر در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها دارای سطح تیزی هستند و همچنین ذرات کروی به راحتی مشاهده می‌شوند.



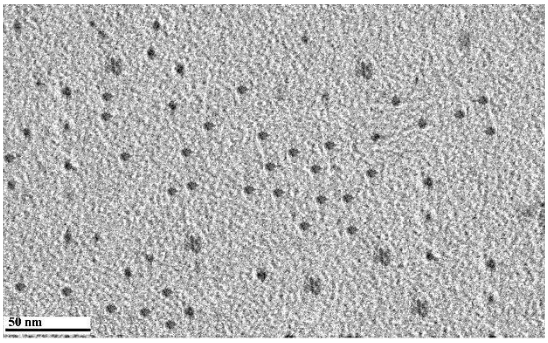
شکل۳- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نانوذرات قلع (II) سولفید سنتز شده

برای بررسی اولیه مورفولوژی و اندازه نانو ذرات سنتز شده آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد و

تصاویر زیر به دست آمد. تصاویر نشان داده شده حاکی از آن است که نانو ذرات به صورت کروی بوده و اندازه تقریبی آنها در حدود ۲۰ نانومتر می‌باشد.



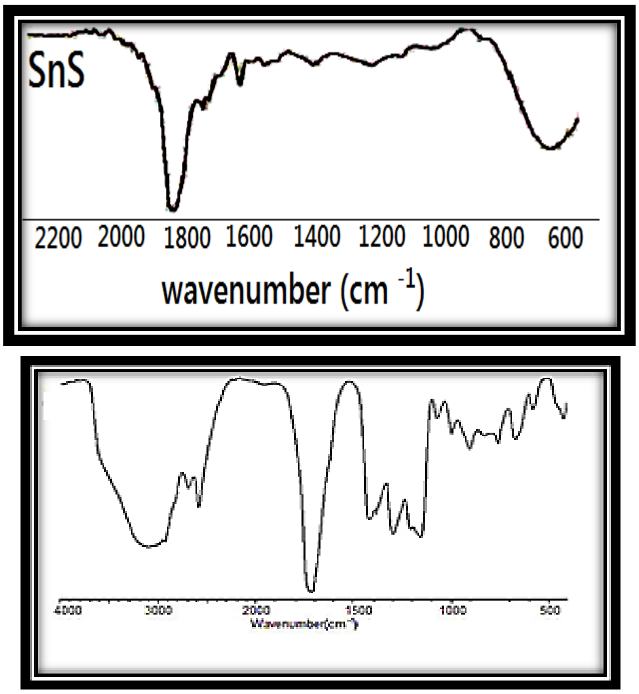
برای بررسی بیشتر و دقیقتر نانوذرات سنتز شده تصاویر توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز گرفته شد. نمونه‌های TEM با روش اسپری تهیه شد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نانوذرات دارای یک مورفولوژی کروی و یکنواخت هستند. تصاویر TEM در مقیاس‌های مختلف اندازه-گیری شده‌اند. اندازه ذرات در محدوده ۲٫۵–۱۵ نانومتر و عمدتا در محدوده ۱۰ نانومتر هستند.



شکل٤- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سطح نانوذرات قلع (II) سولفید سنتز شده

همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود نانوذرات به طور کاملا یکسان و یکنواخت پراکنده شده‌اند و اندازه و مورفولوژی نانوذرات بسیار شبیه به یکدیگر می‌باشند.

شکل ۵ طیف مادون قرمز تیوگلیکولیک اسید و نانوذرات قلع (II) سولفید را پس از شستشو و خشک کردن نشان می دهد. مشاهده شده است که تمام پیکهای مربوط به TGA از بین رفته و نانوذرات خالص هستند. نوارهای تیز در ناحیه ۶۱۵ مربوط به قلع (II) سولفید است [۱۴].



شکل ۵- طیف مادون قرمز تیوگلیکولیک اسید و نانوذرات قلع (II) سولفید را پس از شستشو و خشک کردن

نتیجه گیری

همانطور که ملاحظه شد نانوذرات قلع (II) سولفید با استفاده از یک روش تک مرحله‌ای و بدون نیاز به مواد اولیه پیچیده و در شرایط بسیار ملایم سنتز شدند. نانوذرات بدست آمده دارای خلوص بالا بوده و میانگین نانوذرات بدست آمده در حدود ۲/۵ الی ۱۰ نانومتر بودند.

امید است با استفاده از این روش بتوان انواع سولفیدهای فلزی را در کمترین زمان ممکن با بازده بالا سنتز و تولید نمود.

منابع

[1] Alivisatos A.P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science. 271(5251):* 933-937 (1996).
[2] Zhang Y., et al., Ultralarge single crystal SnS rectangular nanosheets. *Chem. Commun. 47(18):* 5226-5228 (2011).
[3] Abutbul R.E., et al., Synthesis and properties of nanocrystalline π-SnS–a new cubic phase of tin sulphide. *RSC Adv 6(7):* 5848-5855 (2016).
[4] Li J., Zhao X., Zhang Z., Ultradispersed nanoarchitecture of SnS nanoparticles/reduced graphene oxide for enhanced sodium storage performance. *J. Colloid Interface Sci. 498:* 153-160. (2017).
[5] Manukumar K., et al., Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of SnS nanoparticles: Electrode materials for lithium batteries, photoluminescence and photocatalytic activities. *J. Energy Chem. 27(3):* 806-812 (2018).
[6] Mostafa A.M., Mwafy E.A., Hasanin M.S., One-pot synthesis of nanostructured CdS, CuS, and SnS by pulsed laser ablation in liquid environment and their antimicrobial activity. *Optics Laser Technol. 121:* 105824 (2020).
[7] Pullabhotla V.R., Mabila M., A simple single molecular precursor route in the synthesis of high quality SnS nanoparticles. *Mater. Letters. 183:* 30-33 (2016).
[8] Tarkas H.S., et al., Synthesis of tin monosulfide (SnS) nanoparticles using surfactant free microemulsion (SFME) with the single microemulsion scheme. *Mater. Res. Express. 4(2):* 025018 (2017).
[9] Wu Y., et al., Colloidal synthesis of SnS nanocrystals with dimension-dependent photoelectrochemical properties. *New J. Chemi. 43(19):* 7457-7462 (2019).
[10] Zhang G., et al., Facile synthesis of hierarchical SnS nanostructures and their visible light photocatalytic properties. *Adv. Powder Technol. 26(4):* 1183-1190 (2015).
[11] Ibánez M., et al., High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks. *Nature Commun. 7(1):* 1-7 (2016).
[12] Sarma S., Mothudi B.M., Dhlamini,M.S. Unipolar resistive switching behaviour of copper doped polyvinyl alcohol/lead sulphide quantum dot device. *J. Mater. Sci. Mater. Electronics 27(4):* 3785-3790 (2016).
[13] Sun L., et al., Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control. *Nature Nanotechnol. 7(6):* 369-373 (2012).
[14] Mariappan R., Mahalingam T., Ponnuswamy V., Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films. *Optik 122(24):* 2216-2219 (2011).

One-Pot Method for Synthesis of Tin (II) Sulfide Semiconductor Nanoparticles

Amir Reza Judy Azar*

**Department of Chemistry, University of Kurdistan, P.O. Box 66175-416, Sanandaj, Iran*

Abstract:

Tin (II) sulfide nanoparticles were easily synthesized using a simple method using TGA under very mild conditions. The nanoparticles were characterized by various techniques such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray spectroscopy (EDAX). Image analysis confirms that SnS nanoparticles have a spherical morphology and the average particle size distribution is in the range of 2.5-2 nm.

Keywords: Nanoparticles; Semiconductors; Tin sulfide.

*Corresponding author: amirjoodi@yahoo.com

مقاله ۱۰۲۴

مطالعه و تعیین مقدار الکتروشیمیایی مقادیر کم داروی آموکسی سیلین در نمونه های حقیقی

مجید کلاته بجدی[1*]، شیوا همت[1]، محمد بهبهانی[2]

۱- خراسان جنوبی، بیرجند خیابان شهید آوینی، دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی

۲- خوزستان، دشت آزادگان، سوسنگرد، پردیس صنعتی دانشگاه شهید چمران اهواز

چکیده: *آنتی بیوتیک، به صورت کلی فراورده یا ماده ای است که از یک میکروارگانیسم تولید یا از آن گرفته می شود و میکروارگانیسمهای دیگر را از بین می برد. اما در کاربرد معمول تر، این تعریف شامل انواع مصنوعی آنتی بیوتیک ها، همچون سولفونامیدها و کینولون ها نیز می شود. در این به بررسی یکی از این آنتی بیوتیک ها به نام آموکسی سیلین با استفاده از الکترود خمیر کربن اصلاح شده که با تکنیک های ولتامتری چرخه ای، ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری روبش خطی مورد بررسی قرار می گیرد، می پردازیم. فاکتور های موثر بر عملکرد این الکترود بهینه (pH=۱۰ ، مقدار درصد اصلاح گر ۱۰، زمان جذب ۲ دقیقه) و مورد بررسی قرار گرفت. محدوده خطی غلظتی آموکسی سیلین از ۱۰^-۱۰×۱ تا ۱۰^-۶×۱ مولار در زمان جذب ۲ دقیقه دارای حد تشخیص ۱۰^-۱۱×۳/۰۳ مولار می باشد. این الکترود برای اندازه گیری آموکسی سیلین در نمونه های حقیقی بررسی شد و نتایج بدست آمده با دیگر روش های اندازه گیری داروی آموکسی سیلین مورد مقایسه قرار گرفت و نتایج قابل قبولی ارائه شد.*

واژه های کلیدی: *آموکسی سیلین، ولتامتری چرخه ای، ولتامتری پالس تفاضلی، الکترود خمیر کربن اصلاح شده*

مقدمه

اولین آنتی‌بیوتیک، در سال ۱۹۱۰ به کار گرفته شد. طی بیش از ۱۰۰ سال آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای مدرن را به شدت تغییر داده و طول عمر متوسط انسان را به مدت ۲۳ سال افزایش داده‌اند. کشف پنی‌سیلین در سال ۱۹۲۸، عصر طلایی کشف آنتی‌بیوتیک را آغاز کرد که در اواسط دهه ۱۹۵۰ به اوج خود رسید[۱]. استفاده از میکروب‌های تولید کننده آنتی‌بیوتیک برای جلوگیری از گسترش بیماری از هزاران سال پیش، همراه با استفاده سنتی از نان کپک‌زده برای درمان زخم‌های باز در صربستان، چین، یونان و مصر بیش از دو هزار سال پیش استفاده می‌شود . پاپیروس , قدیمی‌ترین سند پزشکی حفظ‌شده و شامل نان کپک‌زده و خاک دارویی است[۲]. استفاده از آنتی‌بیوتیک‌ها در کاربردهای بالینی احتمالاً بزرگ‌ترین موفقیت پزشکی در قرن بیستم بود. آنتی‌بیوتیک‌ها علاوه بر درمان بیماری‌های عفونی ، بسیاری از روش‌های مدرن پزشکی از جمله درمان سرطان ، ارگان ترانس – گیاهان و جراحی قلب باز را ممکن ساخت . با این حال ، استفاده از این ترکیبات با ارزش منجر به افزایش سریع مقاومت ضد میکروبی*AMR با

*M.kalatebojdi@birjand.ac.ir

برخی از عفونت هایی که در حال حاضر نشان‌داده شده‌است منجر شده‌است[۳]. افزایش عفونت‌های باکتریایی که نسبت به همه آنتی‌بیوتیک‌های شناخته‌شده مقاوم هستند هشدار دهنده است، با این حال تنها در چند سال اخیر است که دولت‌ها شروع به مقابله با این مشکل کرده‌اند. این درخواست بیداری جهانی ، بحثی در مورد چگونگی مبارزه با AMR* را برانگیخته است[۴]. در ۳۰ سال گذشته، ترکیبات دارویی به دلیل تنوع زیاد، مصرف زیاد و ماندگاری در محیط، به عنوان مهمترین آلاینده های آب در نظر گرفته شده اند در اطفال، دارو تحت تأثیر تغییرات فیزیولوژیکی مرتبط با رشد و بلوغ است[۵]. بهره برداری گسترده از آنتی بیوتیک ها گاهی منجر به حضور آنها در باقیمانده های مایعات بدن و بدن می شود، که برای سلامتی انسان به طور بالقوه سمی و خطرناک است. بنابراین، تعیین این ترکیبات دارویی در فرمولاسیون های دارویی، مایعات بیولوژیکی و در نمونه های آب از اهمیت و دامنه بالایی برخوردار است[۷]. آنتی بیوتیکها حدود ۱۵٪ از کل داروها را تشکیل می دهند. آموکسی سیلین یکی از آنتی بیوتیک های متعلق به گروه پنی سیلین است که در پزشکی و دامپزشکی برای درمان عفونت های باکتریایی دستگاه گوارش و سیستمیک استفاده می شود[۸]. آموکسی سیلین، آمپی سیلین، سفالکسین و سفادروکسیل به دلیل طیف گسترده ای از فعالیت و هزینه کم، بیشترین آنتی بیوتیک بتا لاکتام را دارند. کیفیت فرمولاسیونهای دارویی این داروها که به بازار عرضه می شوند، برای دستیابی به اثر درمانی بهتر و سمیت پایین تر باید تضمین شود[۶]. از این داروها برای عفونتهای باکتریایی گوش، لوزه ها گلو، حلق، حنجره، برونش و مجاری ادراری به دلیل طیف گسترده ای از عمل و کم هزینه بودن آن ها استفاده می شود. آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام از پرمصرف‌ترین داروهای ضد میکروبی برای بیش از نیم‌قرن است و هنوز مهم‌ترین گروه آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشند. کاربرد گسترده آن‌ها در طب دامپزشکی به عنوان ترویج کننده رشد و داروهای شیمی‌درمانی و یا پیش‌گیری ,مورد استفاده قرار می گیرند[۹]. باقیمانده آنتی بیوتیک ها در مواد غذایی با منشأ حیوانی می تواند باعث واکنش های آلرژیک و اختلال در دستگاه گوارش برای مصرف کنندگان شود. بنابراین، لازم است که بقایای آنها در مواد غذایی با منشأ حیوانی کنترل شود. به منظور حفظ استانداردهای درمانی یکنواخت با توجه به نوع دوز و کیفیت، برای دستیابی به اثر درمانی بهتر و سمیت کمتر، بسیار مطلوب است که کیفیت این فرمولاسیون دارویی که به بازار عرضه می شود، برای برآوردن حرفه پزشکی و تقاضای عمومی تضمین شود. استفاده بیش از حد یا نادرست از آنتی بیوتیک ها در برخی موارد ممکن است منجر به وجود باقیمانده ها در مایعات بدن شود، که به طور بالقوه سمی و برای سلامتی انسان خطرناک است. بهره برداری گسترده از آنتی بیوتیک ها در گذشته باعث رشد میکروارگانیسم های مقاوم و در نتیجه افزایش مقاومت ضد میکروبی می شد و این نگرانی جدی برای سلامتی به وجود می آورد. بنابراین، نیاز به توسعه روش تحلیلی برای تعیین این ترکیبات دارویی در فرمولاسیون های تجاری، مایعات بیولوژیکی و نمونه های آب دارد. رهاسازی داروهای آنتی بیوتیک در محیط زیست در طی مراحل تولید، دفع متابولیک و فرآیندهای دفع نامناسب منجر به آلودگی منابع مختلف آب و تأثیر آن بر کیفیت آب محیطی منابع طبیعی می شود[۱۰]. این ترکیبات در برابر تجزیه و تخریب پذیری مقاوم است و به راحتی در محیط های آبی و خاک حل نمی شود. در فرآیند فیلتراسیون، آموکسی سیلین مواد جامد را جذب نمی کند پس از ورود این ترکیبات به خاک، علیرغم تحرک موجود در خاک، به دلیل فشار بخار بسیار کم آن، دوز آن تبخیر نمی شوند. بنابراین، مانند سایر آنتی بیوتیک ها، این ترکیبات در محیط پایدار است و تأثیرات جبران ناپذیری بر سلامت انسان و اکوسیستم های انسان می گذارد. در کشورهای فاقد شبکه جمع آوری فاضلاب، دفع فاضلاب بیمارستانها و مراکز بهداشتی خطرات اجتناب ناپذیری را برای سلامت عمومی به دنبال خواهد داشت[۸]. به کارگیری حسگر های الکتروشیمی با دارا بودن ویژگی های برجسته به عنوان روشی مناسب برای سنجش مواد، مورد توجه قرار گرفته است. اصلاحگر ها باعث افزایش حساسیت و گزینش پذیری می شوند.در حال حاضر ، برای تعیین AMX* تعدادی از روش های تجربی از جمله طیف

سنجی[۱۱،۱۲]، کروماتوگرافی[۱۳،۱۴]، رزونانس پلاسمون سطح (SPR) [۱۵]و روش الکتروشیمیایی[۱۶]، استفاده شده است. یولا و همکاران از MIP برای تهیه حسگر SPR برای تعیین حساس AMX* استفاده کرد[۱۵]. علاوه بر این، چندین الکترود اصلاح شده برای شناسایی باقیمانده آن بر اساس روش های مختلف ولتامتری مانند ولتامتری چرخه ای[۱۶،۱۷]، ولتامتری موج مربع[۱۸]، کرونوآمپرومتری [۱۹, ۲۰] گزارش شده است، از جمله نانولوله های کربنی چند دیواره [۱۷] (MWCNTs)، و اسید پلی گلوتامیک / گلوتارآلدهید [۱۸] الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح شده (GCEs) [۲۱]. سختی کار با دستگاه ها و روشهای ذکر شده، آماده سازی نمونه ی پیچیده و هزینه ی زیاد نگهداری دستگاه ها باعث شد که روشی ساده، ارزان و سریع برای اندازه گیری این مواد دارویی پیشنهاد شود.

بخش تجربی

دستگاه ها

در این روش پیشنهادی برای اندازه گیری های الکتروشیمیایی که شامل انواع تکنیک های ولتامتری می شود. از طریق یک رایانه شخصی متصل به دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات Ivium مدل CmpactStat ساخت کشور هلند و با نرم افزار Ivium Soft جمع آوری شدند. این دستگاه که به طور موثری از نظر الکتریکی ایزوله و دارای یک سطح ایمنی ممتاز در مقابل Noiseمی باشد. به منظور اندازه گیری pH محلول های بافری از دستگاه pH متر iSTE مدل pH - 220 L دارای الکترود شیشه استفاده شد.تمامی آزمایشات درون یک سل از جنس کوارتز که شامل الکترود کار خمیر کربن ،الکترود کالومل مدل IRI .2000-Eبه عنوان الکترود مرجع و الکترود پلاتین مدلIRI.2000-E به عنوان الکترود کمکی که هر سه ساخت شرکت آذر الکترود می باشد جهت اندازه گیری های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

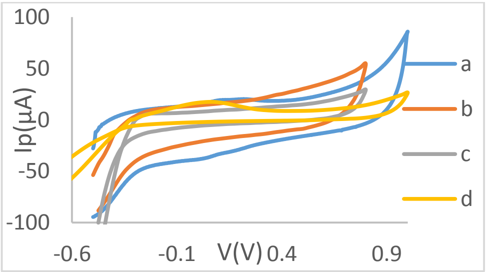
مواد شیمیایی

دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) و نمونه های کیتوزان مورد استفاده از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد. همه حلالها همچـــــــــــین، HCl، NaOH، $FeCl_2.4H_2O$، $FeCl_3·6H_2O$، گلوتارآلدئید و ۱،۵ دیفنیل کاربازید از شرکت فلوکا تأمین شد. در تمام محلول های آبی، از آب دیونیزه مقطر دو برابر (DDW) استفاده شد. پودر گرافیت، اکوسان، پتاسیم هیدروژن فسفات، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، پتاسیم فری سیانید، پتاسیم هگزا سیانو فرات (II) سه هیدراته، که همه ی آن ها ساخت شرکت مرک می باشند.همچنین از داروی آموکسی سیلین از شرکت داروسازی فارابی استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده

با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای(CV)، رفتار الکتروشیمیایی الکترود ساخته شده بررسی شد و سپس پاسخ الکتروشیمیایی الکترود با الکترود اصلاح شده مورد مقایسه قرار گرفت. متغیر های مختلف دستگاهی و شیمیایی نظیر pH، درصد اصلاحگر به کار برده شده، زمان تجمع، سرعت اسکن مورد بررسی قرار گرفت.



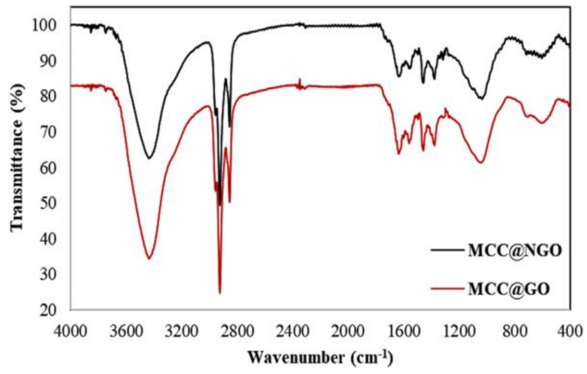
شکل ۱ ولتاموگرام چرخه ای مربوط به محلول $10^{-6}\times1$مولار از داروی آموکسی سیلین در بافر فسفات ۰/۱ مولار pH=۱۰

a) الکترود کربن شیشه ای به در حضور دارو b) الکترود خمیر کربن ساده در حضور دارو c) الکترود خمیر کربن اصلاح شده درون بافر d)الکترود خمیر کربن اصلاح شده در حضور دارو

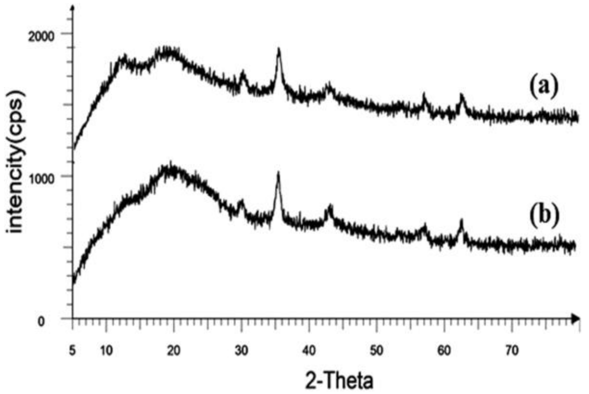
سنتز و شناسایی گرافن اکساید مغناطیسی شده با فریت کبالت اصلاح شده به همراه چیتوسان پلیمری شده با متاآکریلیک (MCC@GO و MCC@NGO)

ابتدا ۰/۴گرم چیتوسان در محلول اسید استیک ۲٪ (در برابر ولتاژ) (۲۰ میلی لیتر) به مدت ۲ ساعت تحت همزن حل شد. سپس۰/۲ گرم نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 از طریق فراصوت با همزنی شدید به مدت ۱ ساعت در محلول چیتوسان پراکنده شد و به دنبال آن مقدار کمی روغن پارافین به مخلوط اضافه شد. در مرحله بعدی ۳ میلی لیتر محلول گلوتارآلدئید و ۰/۳ گرم / GO NDGO(۲۵٪ وزنی در برابر) اضافه شد. پس از آن، ژل های تشکیل شده در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد هم زده و مقادیر pH آنها با استفاده از محلول NaOH (2 M) به ۹ تنظیم شد. دمای حمام های گرم کننده ۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم شد و دوباره به مدت ۱ ساعت هم زده شد. مواد جامد سیاه بدست آمده یک شب در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در اجاق خشک شده، با DDWو اتانول چندین بار شسته و مجدداً در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. سرانجام، نانوکامپوزیت های MCC @ GOو MCC @ NGO برای مراحل بعدی در دستگاه خشک کن نگهداری شدند[۲۵].

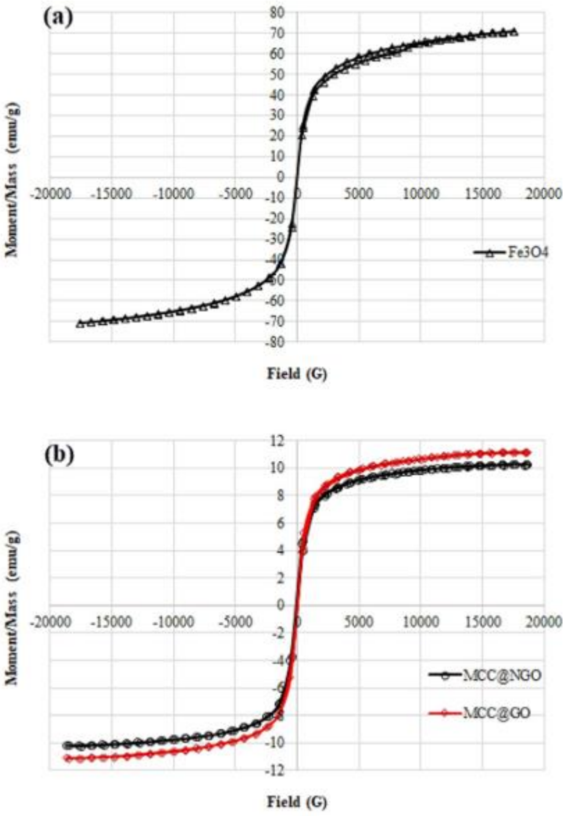
نانوذره مورد نظر با روش های FT-IR، XRD، VSM، SEMو TEM مورد شناسایی قرار گرفت که تصاویر آن ها در زیر آورده شده است. شکل FT-IR جاذب ما نشان دهنده پیوند عرضی موفقیت آمیز چیتوسان با سطح ذرات Fe_3O_4 از طریق گلوتارآلدئید، به عنوان یک اتصال دهنده عرضی است. همچنین شکل XRD نشان می دهد که چارچوب نمونه کاهش یافته از چند لایه نانو ورق G انباشته ساخته شده است و بی حرکتی چیتوسان در هر دو جاذب MCC @ GO و MCC @ NGO را نشان می دهد. شکل مربوط به VSM نشان می دهد که درجه مغناطیسی هر دو MCC @ GO و MCC @ NGO در مقایسه با Fe_3O_4 برهنه به دلیل پوشش سطحی نانوذرات توسط چیتوسان اصلاح شده و GO / NGO کاهش یافته است، علیرغم کاهش درجه مغناطیسی، باقی مانده مغناطیسی در این ترکیبات همچنان کافی است تا با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، آن ها را از ماده خروجی جدا کند. تصویر SEM تجمع نانوذرات را نشان می دهد. به دلیل جایگزینی برخی از اتم های کربن توسط اتم های نیتروژن، باعث افزایش سطح و جمع شدن بیشتر ورق های نانوNDG شده، که در تصویر MCC @ NGO SEM مشخص است. همچنین، مطالعات مورفولوژی TEMپراکندگی خوبی از ذرات نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با چیتوسان متقاطع (MCC)با اندازه متوسط کمتر از ۴۰ نانومتر را نشان می دهد[۲۲].



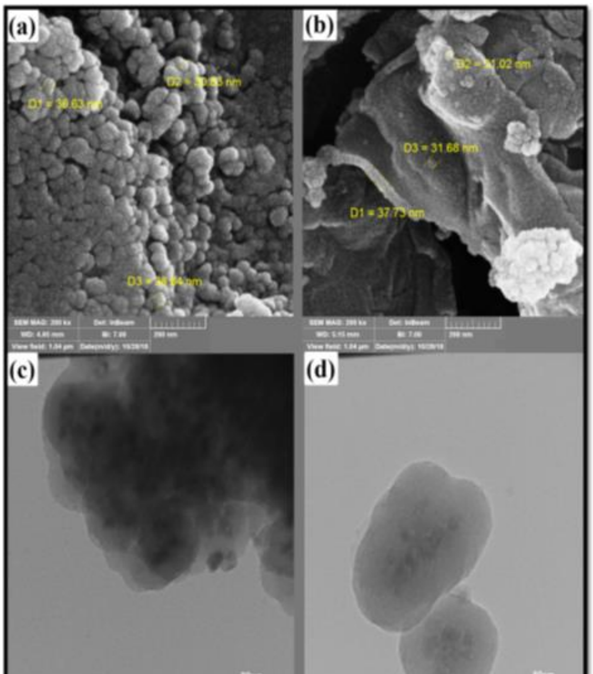
شکل ۲ طیف MCC @ GO FT IR وMCC @ NGO ، جاذب های سنتز شده



شکل ۳ الگوی XRD برای نانوکامپوزیت های تولید شده MCC @ Go(a وMCC @ NG (b



شکل ٤ VSM جاذب های سنتز شده MCC @ GO و.MCC @ NGO



شکل ٤ a) تصویر SEM از MCC @ GO ، b)تصویر SEM از MCC @ NGO، c)تصویر TEM از MCC @ GO ، d)تصویر TEM از MCC @ NGO

نحوه ساخت الکترود خمیر کربن

مقدار ۰/۰۳ گرم از پودر گرافیت را با ۰/۰۱ گرم از روغن اکوسان (با نسبت ۱:۳ از گرافیت و روغن) روی یک شیشه ساعت بر روی هیتر با حرارت ۵۰ درجه سانتی گراد باهم مخلوط و به مدت بیست دقیقه ساییده شد تا در نهایت یک مخلوط خمیری همگن بدست آید سپس این مواد به صورت فشرده درون یک لوله از جنس پلی اتیلن فشرده شد و برای اتصال این الکترود به دستگاه الکتروشیمیایی ازیک سیم مسی در انتهای آن استفاده گردید.

اندازه گیری سطح الکترود خمیر کربن

برای اندازه گیری مساحت سطح الکترود از-Randles sevcikدر محلول $^{-۴}$ ۷×۱۰ مولار $\{Fe(CN)_6\}^{3-/4-}$ که با بافر فسفات ۰/۱مولار در فلاسک حجمی ۲۵۰ میلی لیتری به حجم رسیده بود و تحت عنوان کاوشگر در سرعت پیمایش های mv/s ۵ تا ۱۰۰ توسط تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد استفاده قرار داده شد.

$$Ip = (2/69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} \times v^{\frac{1}{2}} \times D^{\frac{1}{2}} \times Co^* \times A$$

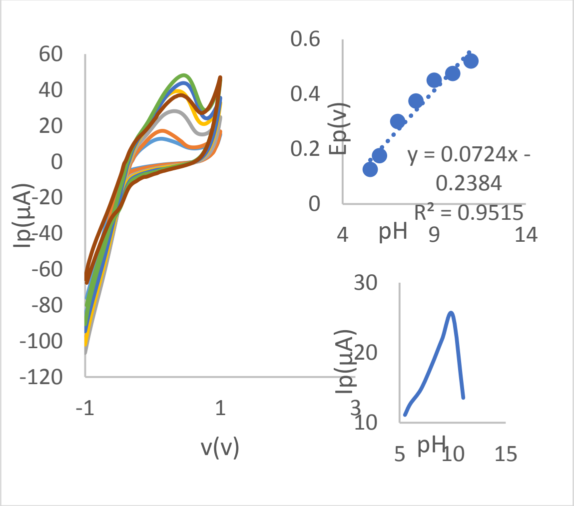
Ip به جریان پیک آندی اشاره دارد n تعداد الکترون های منتقل شده است A سطح الکترود،D ضریب انتشار،v سرعت روبش و Co غلظت$\{Fe (CN)_6\}^{3-/4-}$ است. که برابر $^{-۴}$ ۷×۱۰ مولار$\{Fe(CN)_6\}^{3-/4-}$ دربافر فسفات۰/۱ مولار است. T=۲۹۸K

با استفاده از فرمول بالا مساحت سطح الکترود خمیر کربن برابر با ۰/۱۹۷ cm^2 و برای الکترود کربن اصلاح شده مقدار cm^2 ۰/۲۰۲ محاسبه شد.

اثر pH

pH محلول بافر تاثیر بسیار مهمی در واکنش های دارای پروتون می گذارد. نمودار مربوط به الکترود اصلاح شده در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH های مختلف (pH=۱۱-۵/۵) است که

حاوی 1×10^{-6} مولار از داروی آموکسی سیلین است. پتانسیل اوج آندی با افزایش pH به تدریج به سمت پتانسیل های مثبت تغییر مکان داد این عمل به دلیل ساختار شیمیایی اصلاح گر سنتز شده و گروه های هیدروکسیل موجود در آن است.

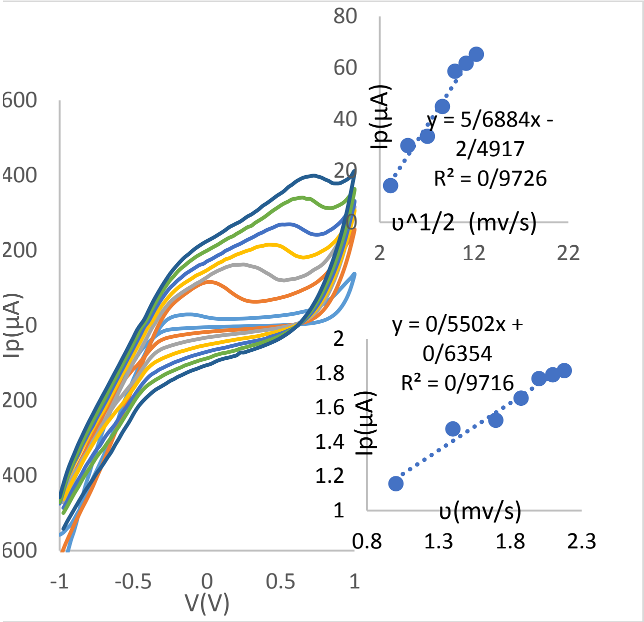


شکل ۵ ولتاموگرام چرخه ای مربوط به آموکسی سیلین با غلظت 1×10^{-6} مولاردر بافر فسفات ۰/۱ مولار در محدوده pH ۵/۵ تا ۱۱ pH با سرعت روبش mv/s۱۰۰ و نمودار تغییرات پتانسیل پیک آندی بر حسب pH به همراه نمودار تغییرات جریان پیک آندی بر حسب pH

با افزایش pH مقادیر پتانسیل پیک آندی افزایش یافته است با توجه به شیب نمودار فرآیند اکسیداسیون آموکسی سیلین در اصلاحگر MCC @ NDG با انتقال پروتون همراه بوده و دامنه شیب ۰/۰۷ نشان می دهد که اکسیداسیون تحت همان تعداد پروتون قرار دارد. با رسم نمودار جریان پیک بر حسب pH مشاهده می شود که جریان پیک آندی در pH=۱۰ به حداکثر خود رسید در نتیجه، برای آزمایش های بعدی به عنوان بهترین pH انتخاب شد.

بررسی اثر سرعت پیمایش

ما می توانیم اطلاعات مهم مربوط به فرآیند محدود AMX روی سطح الکترود اصلاح شده را بر اساس رابطه بین سرعت پیمایش و پاسخ ولتامتری آن بدست آوریم بر این اساس، از محلول 1×10^{-6} مولارآموکسی سیلین در بافر فسفات ۰/۱ مولار pH=۱۰ در سرعت های پیمایش ۱۰ تا ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه استفاده شد. اثرات سرعت اسکن بر Ip توسط CV ها در شکل نشان داده شده است. مطابق شکل جریان پیک با افزایش سرعت اسکن روند افزایشی را نشان می دهد، که نشان می دهد یک واکنش انتقال الکترون وجود دارد.

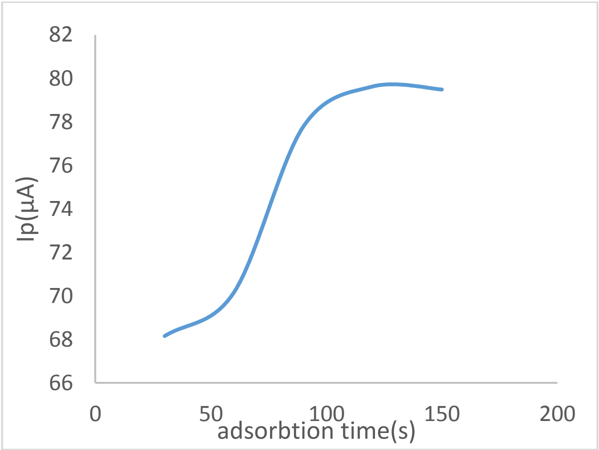


شکل۶ ولتاموگرام چرخه ای اصلاح گر MCC @ NDG در حضور 1×10^{-6} مولار از محلول آموکسی سیلین در سرعت های روبش ۱۰ تا ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH= ۱۰ و نمودار Ip بر حسب ریشه دوم سرعت پیمایش $v^{1/2}$ به همراه نمودار Ip بر حسب سرعت پیمایش v

برای بررسی فرایند الکترواکسیداسیون از طریق نفوذ یا جذب تحت کنترل است، را می توان از طریق نمودارهای خطی Ip در برابر ریشه مربع میزان اسکن ($v^{1/2}$) تعیین کرد. شیب خطی log v و log Ip همچنین می تواند اطلاعات مربوط به جذب یا انتشار تنظیم شده را فراهم کند. این نمودار ثابت می کند که واکنش اکسایش اکسیداسیون آموکسی سیلین در حضور الکترود اصلاح شده ممکن است در سطح محدود شده و تحت تأثیر فرآیند کنترل جذب و نفوذ باشد و تأثیر دو فرآیند کنترل تقریباً یکسان است.

بهینه سازی درصد اصلاحگر و زمان تجمع

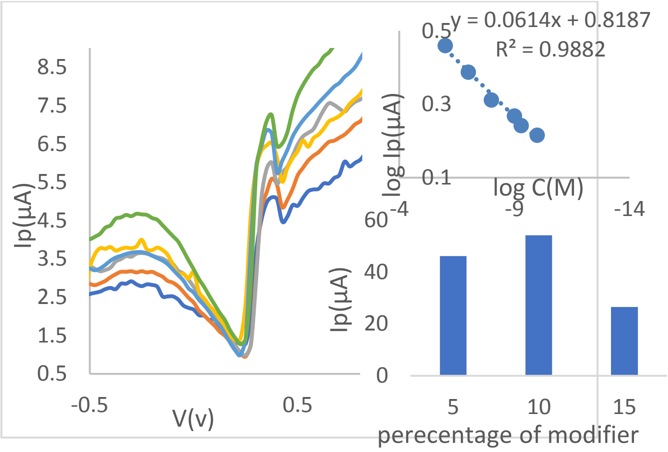
مقدار اصلاح گر می تواند بر پاسخ الکتروشیمیایی الکترود خمیر کربن تاثیر بگذارد به همین منظور از تکنیک ولتامتری چرخه ای برای بررسی الکترودهای خمیر کربن با درصدهای مختلف اصلاح گر با مقادیر ثابت از پودر گرافیت و روغن اکوسان استفاده شد. پاسخ این تکنیک در محلول ۱×۱۰^{-۶} مولار از داروی آموکسی سیلین درون بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۱۰مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که مقدار ۱۰ درصد وزنی از اصلاحگر مورد نظر به عنوان اصلاحگر بهینه مناسب است. همانطور که می دانیم برای نفوذ حداکثر مقدار ممکن آنالیت مورد نظر ما روی سطح الکترود و اکسایش آن ها به یک زمان مشخص احتیاج داریم. به همین منظور از محلول ۱×۱۰^{-۶} مولار آموکسی سیلین در ۲۵ میلی لیتر بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۱۰ برای بررسی زمان جذب آنالیت بر روی الکترود اصلاح شده در مدت زمان های ۱۵۰،۱۲۰،۹۰،۶۰،۳۰ ثانیه با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای استفاده شد. زمان بهینه و مناسب برای جذب آنالیت مورد نظر ما بر روی الکترود خمیر کربن اصلاح شده MCC @ NDG ۱۲۰ ثانیه یا به عبارتی ۲ دقیقه است.



شکل ۷ نمودار اثر ترکیب درصد های مختلف اصلاح گر مورد نظر در ساخت الکترود خمیر کربن بر شدت جریان پیک اکسایشی داروی آموکسی سیلین و منحنی اثر مدت زمان جذب آموکسی سیلین بر روی الکترود اصلاح شده MCC @ NDG بر شدت جریان

بررسی نمودار کالیبراسیون و ارقام شایستگی

از ولتامتری پالس تفاضلی روش برای رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین حد تشخیص داروی آموکسی سیلین بر روی الکترود اصلاح شده استفاده شد. از محلول های آموکسی سیلین در غلظت های مختلف $۱۰^{-۱۰}\times۱$تا۱×۱۰^{-۶} مولار در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=10 استفاده شد سپس با استفاده از الکترود خمیر کربن اصلاح شده این محلول ها مورد اندازه گیری قرار گرفت همچنین تمام بهینه سازی ها اعم از درصد اصلاح گر تا زمان جذب را برای این قسمت از آزمایش لحاظ شد. از روی ولتاموگرام های بدست آمده وابستگی جریان پیک آندی به غلظت داروی مورد نظر ما این چنین استنباط شد که با افزایش غلظت آنالیت، جریان پیک افزایش می یابد. حد تشخیص برای این روش برابر با$۳/۰۳\times۱۰^{-۱۱}$ همچنین حساسیت این روش تجزیه ای برابر با شیب نمودار کالیبراسیون به مقدار 0/06 و ضریب همبستگی آن برابر با 0/98 است.



شکل ۸ ولتاموگرام پالس تفاظلی داروی آموکسی سیلین در غلظت های مختلف $۱۰^{-۱۰}\times۱$تا۱×۱۰^{-۶}مولار در بافر فسفات ۰/۱ مولار با ۱۰ =pH بر روی سطح الکترود خمیر کربن اصلاح شده (سرعت پیمایش ۱۰۰mv/s) و منحنی کالیبراسیون خطی جریان پیک بر حسب غلظت های مختلف داروی آموکسی سیلین

کاربرد روش پیشنهادی برای نمونه های حقیقی

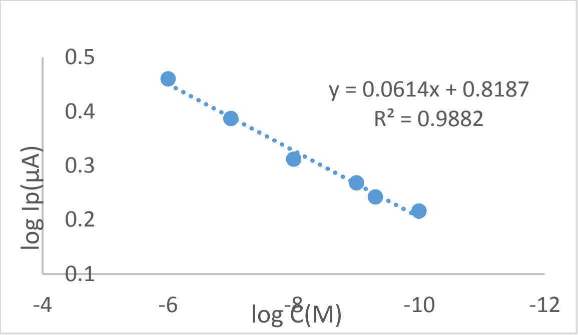
*نمونه قرص:به منظور بررسی میزان کارایی الکترود خمیر کربن اصلاح شده با *MCC @ NDG* در نمونه های حقیقی از کپسول آموکسی سیلین ساخت شرکت داروسازی فارابی ایران در دوز های مختلف ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی گرم استفاده شد ابتدا ۵ عدد کپسول حاوی پودر آموکسی سیلین را باهم ترکیب کرده و یک مخلوط همگن از آن بدست سپس به میزان ۵ میلی گرم از این پودر را برداشته درون ۱۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و به مدت ۲۰ دقیقه درون حمام قرار داده شد سپس درون بالن ۲۵ میلی لیتری با بافر فسفات ۰/۱مولار pH=7 به حجم رسانده و برای رسیدن به غلظت مورد نظر رقیق سازی انجام و برای اندازه گیری با تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی مورد استفاده قرار داده شد. برای اندازه گیری نمونه حقیقی از منحنی کالیبراسیون استفاده و نتایج حاصل به صورت (جدول ۱) ارائه شد. (برای دوز دیگر نیز از همین روش استفاده کردیم.)

جدول ۱ نتایج حاصل از اندازه گیری داروی آموکسی سیلین در نمونه کپسول

دوز قرص (mg)	گرم بدست آمده(mg)	انحراف استاندارد
۵۰۰	۵.۴	۱.۰
۲۵۰	۵.۱	۴.۲

نمونه ادرار انسانی

کاربرد الکترود اصلاح شده پیشنهادی در محلول های بیولوژیکی برای اندازه گیری کمی آموکسی سیلین در نمونه ادرار انسان انجام گرفت.به همین منظور ابتدا نمونه ادرار را با استفاده از کاغذ صافی، صاف نموده سپس ۵ میلی لیتر از آن را برداشته وارد بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری کرده و با استفاده از بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۱۰ به حجم رسانده شد. مقدار ۲۵ میلی لیتر از آن را برداشته و کم کم به آن دارو اضافه و با استفاده از تکنیک پالس تفاضلی ولتاموگرام کالیبراسیون را برای غلظت های مختلف(محدوده غلظتی 10^{-11}×۱ مولار تا 10^{-6}×۱مولار)داروی آموکسی سیلین رسم شد. با توجه به نمودار غلظت بر حسب جریان، این روش در نمونه حقیقی ادرار انسانی دارای حساسیت ۰/۰۴ ضریب هم بستگی ۰/۹۶و حد تشخیص 10^{-12} × ۳/۰۳ مولار است. این عمل نشان می دهد که برای تشخیص داروی آموکسی سیلین، ادرار انسان مزاحمت عمده ای ایجاد نمی کند.



شکل ۹ نمودار کالیبراسیون داروی آموکسی سیلین با الکترود اصلاح شده در نمونه حقیقی ادرار انسانی

نتیجه گیری

در این پژوهش، به بررسی یک دارو از خانواده آنتی بیوتیک ها به نام آموکسی سیلین با استفاده از الکترود خمیر کربن اصلاح شده به روش مستقیم پرداخته شد. سپس از نانو ذره MCC @ NDG به عنوان اصلاح گر، سنتز و سپس ریخت شناسی سطح اصلاح گر با استفاده از روش های XRD، FT-IR، SEM و BET شناسایی شد. رفتار الکتروشیمیایی آموکسی سیلین با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای و ولتامتری پالس تفاضلی بررسی شد. پس از آن پارامترهای دستگاهی و غلظتی بهینه سازی شده و حد تشخیص داروردر سطح الکترود مورد استفاده تعیین شد. آزمایش های انجام شده بر روی داروی آموکسی سیلین نشان داد که اصلاح سطح الکترود باعث افزایش چشمگیر جریان پیک آندی و همچنین حساسیت بالای آن شد.

منابع

[1] Hutchings M., Truman A., Wilkinson B., Antibiotics: past, present and future, *Current Opinion in Microbiology*, *51:* 72–80 (2019).

[2] Ferber S., Karnath H. O., Parietal and occipital lobe contributions to perception of straight ahead orientation, *J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry*, *67*: 5, 572–578 (1999).

[3] P. J.F., The resistance tsunami, antimicrobial stewardship, and the golden age of microbiology, *Vet. Microbiol.*, *171*: 3–4, 273–278 (2014).

[4] Harrison F.,. L. Roberts A. E, Gabrilska R., Rumbaugh K. P., Lee C., Diggle S. P., A 1,000-year-old antimicrobial remedy with antistaphylococcal activity, *MBio*, *6* :4, 1–7 (2015).

[5] Vajdle O. *et al.*, Electrochimica Acta Voltammetric behavior and determination of the macrolide antibiotics azithromycin , clarithromycin and roxithromycin at a renewable silver – amalgam fi lm electrode, *229*, 334–344 (2017).

[6] Magréault S., Leroux S., Touati J., Storme T., Jacqz-aigrain E., UPLC / MS / MS assay for the simultaneous determination of seven antibiotics in human serum – Application to pediatric studies, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, *174*: 256–262 (2019).

[7] Pérez-Rodríguez M., Pellerano R. G., Pezza L., and Pezza H. R., An overview of the main foodstuff sample preparation technologies for tetracycline residue determination, *Talanta*, *182*.. 1–21 (2018).

[8]Noori N., Fattahi N., Separation and determination of amoxicillin in wastewater samples using molecularly imprinted polymer nanoparticles followed by HPLC-UV, *Adv. Nanochemistry*, *1:*1 17–21 (2019).

[9] Lara F. J., Olmo-iruela M., Cruces-blanco C., Quesada-molina C., Garcı A. M., Advances in the determination of b -lactam antibiotics by liquid chromatography, *38 (*2012).

[10] Sharma D. K., Sood S., Raj P., Spectrophotometric Determination of Amoxicillin, Ampicillin, Cefalexin and Cefadroxil in Pharmaceutical Formulations, Biological Fluids and Spiked Water Samples, *Anal. Chem. Lett.*, 9:3, 345–361 (2019).

[11] Silva M. A. M., Ferreira M. H., Braga J. W. B., Sena M. M., Development and analytical validation of a multivariate calibration method for determination of amoxicillin in suspension formulations by near infrared spectroscopy, *Talanta*, *89,* 342–351 (2012).

[12] Ji W., Wang L., Qian H., Yao W., Quantitative analysis of amoxicillin residues in foods by surface-enhanced raman spectroscopy, *Spectrosc. Lett.*, *47:* 6 451–457 (2014).

[13]Li H. *et al.*, Simultaneous determination of amoxicillin and prednisolone in bovine milk using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, *900*, 59–63 (2012).

[14] Lugoboni B., Gazzotti T., Zironi E., Barbarossa A., Pagliuca G., Development and validation of a liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for quantitative determination of amoxicillin in bovine muscle, *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, *879:* 21, 1980–1986 (2011).

[15] Yola, M. L., Eren T., Atar N., Molecular imprinted nanosensor based on surface plasmon resonance: Application to the sensitive determination of amoxicillin, *Sensors Actuators, B Chem.*,. *195*, 28–35 (2014).

[16] Kumar A. S., Sornambikai S., Deepika L., Zen J. M., “Highly selective immobilization of amoxicillin antibiotic on carbon nanotube modified electrodes and its antibacterial activity, *J. Mater. Chem.*, *20*:45, 10152–10158, (2010).

[17] Rezaei B. Damiri S., Electrochemistry and adsorptive stripping voltammetric determination of amoxicillin on a multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Electroanalysis*, *21:* 14, 1577–1586 (2009).

[18] Hutchings M., Truman A., Wilkinson B., Antibiotics: past, present and future, *Current Opinion in Microbiology*, *51*. 72–80 (2019).

[19] Ferber S. Karnath H. O., Parietal and occipital lobe contributions to perception of straight ahead orientation, *J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry*, *67*:5, 572–578 (1999).

[20] P. J.F., The resistance tsunami, antimicrobial stewardship, and the golden age of microbiology, *Vet. Microbiol.*, *171*: 3–4, 273–278 (2014).

[21] Harrison F.,. L. Roberts A. E, Gabrilska R., Rumbaugh K. P., Lee C., Diggle S. P., A 1,000-year-old antimicrobial remedy with antistaphylococcal activity, *MBio*, *6*: 4,1–7 (2015).

[22] Vajdle O. *et al.*, Electrochimica Acta Voltammetric behavior and determination of the macrolide antibiotics azithromycin , clarithromycin and roxithromycin at a renewable silver – amalgam fi lm

35 (2014).

[33] Kumar A. S., Sornambikai S., Deepika L., Zen J. M., Highly selective immobilization of amoxicillin antibiotic on carbon nanotube modified electrodes and its antibacterial activity, *J. Mater. Chem.*, *20*: 45, 10152–10158 (2010).

[34] Rezaei B. Damiri S., Electrochemistry and adsorptive stripping voltammetric determination of amoxicillin on a multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Electroanalysis*, *21:* 14, 1577–1586 (2009).

[35] Kumar N., Rosy, Goyal R. N., Gold-palladium nanoparticles aided electrochemically reduced graphene oxide sensor for the simultaneous estimation of lomefloxacin and amoxicillin, *Sensors Actuators, B Chem.*, *243,* 658–668 (2017).

[36] Ojani R., Raoof J. B., Zamani S., A novel voltammetric sensor for amoxicillin based on nickel-curcumin complex modified carbon paste electrode, *Bioelectrochemistry*, 85, 44–49 (2012).

[37] Brahman P. K., Dar R. A., Pitre K. S., Conducting polymer film based electrochemical sensor for the determination of amoxicillin in micellar media, *Sensors Actuators, B Chem.*, 176, 307–314 (2013).

[38] T. R. Chowdhury, A. A. Shaikh, H. Akter, M. M. Neaz, P. K. Bakshi, A. J. S. Ahammad, Highly sensitive detection of amoxicillin based on gold nanoparticle-modified ito electrode, *ECS Solid State Lett.*, 3:2, P14 (2014).

[39] Zeraatkar Moghaddam A., Esmaeilkhanian E., Shakourian-Fard M., Immobilizing magnetic glutaraldehyde cross-linked chitosan on graphene oxide and nitrogen-doped graphene oxide as well-dispersible adsorbents for chromate removal from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.*, *128,* 61–73 (2019).

electrode, *229,* 334–344 (2017).

[23] Magréault S., Leroux S., Touati J., Storme T., Jacqz-aigrain E., UPLC / MS / MS assay for the simultaneous determination of seven antibiotics in human serum – Application to pediatric studies, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, *174*, 256–262 (2019).

[24] Pérez-Rodríguez M., Pellerano R. G., Pezza L., Pezza H. R., An overview of the main foodstuff sample preparation technologies for tetracycline residue determination, *Talanta*, *182*. 1–21, (2018.)

[25] Noori N., Fattahi N., Separation and determination of amoxicillin in wastewater samples using molecularly imprinted polymer nanoparticles followed by HPLC-UV, *Adv. Nanochemistry*, *1:*1, 17–21 (2019).

[26] Lara F. J., Olmo-iruela M., Cruces-blanco C., Quesada-molina C., Garcı A. M., Advances in the determination of b -lactam antibiotics by liquid chromatography, *38*, (2012).

[27] Sharma D. K., Sood S., Raj P., Spectrophotometric Determination of Amoxicillin, Ampicillin, Cefalexin and Cefadroxil in Pharmaceutical Formulations, Biological Fluids and Spiked Water Samples, *Anal. Chem. Lett.*, 9: 3, 345–361 (2019).

[28] Silva M. A. M., Ferreira M. H., Braga J. W. B., Sena M. M., Development and analytical validation of a multivariate calibration method for determination of amoxicillin in suspension formulations by near infrared spectroscopy, *Talanta*, *89,* 342–351 (2012).

[29] Ji W., Wang L., Qian H., Yao W., Quantitative analysis of amoxicillin residues in foods by surface-enhanced raman spectroscopy, *Spectrosc. Lett.,. 47*: 6, 451–457 (2014).

[30] Li H. *et al.*, Simultaneous determination of amoxicillin and prednisolone in bovine milk using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, *900,* 59–63 (2012).

[31] Lugoboni B., Gazzotti T., Zironi E., Barbarossa A., Pagliuca G., Development and validation of a liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for quantitative determination of amoxicillin in bovine muscle, *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, *879:* 21, 1980–1986 (2011).

[32] Yola, M. L., Eren T., Atar N., Molecular imprinted nanosensor based on surface plasmon resonance: Application to the sensitive determination of amoxicillin, *Sensors Actuators, B Chem.*, *195*, 28–

Study and Determination of Electrochemical Value of Small Amounts of Amoxicillin in Real Samples

Majid Kalateh Bajdi *[a], Shiva Hemmat [a], Mohammad Behbahani [b]

[a] *South Khorasan, Birjand, Shahid Avini St., Birjand University, Faculty of Science, Department of Chemistry*

[b] *Khuzestan, Azadegan plain, Susangard, Shahid Chamran University of Ahvaz Industrial Campus*

Abstract*:*

An antibiotic is generally a product or substance produced or derived from a microorganism that kills other microorganisms. But in more common usage, this definition also includes synthetic types of antibiotics, such as sulfonamides and quinolones. In this study, we examine one of these antibiotics, called amoxicillin, using a modified carbon paste electrode, which is tested by cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, and linear scanning voltammetry. Factors affecting the performance of this optimal electrode (pH = 10, modifier percentage 10, adsorption time 2 minutes) were investigated. The linear concentration range of amoxicillin from 1×10^{-6} to1×10^{-10} M at a absorption time of 2 minutes has a detection limit of $3/03 \times 10^{-11}$ M. This electrode was evaluated for measuring amoxicillin in real samples and the results were compared with other methods of measuring amoxicillin and acceptable results were presented.

Keywords: Amoxicillin; Cyclic voltammetry; Differential pulse voltammetry; Modified carbon paste electrode

*Corresponding author: M.kalatebojdi@birjand.ac.ir

مقاله ۱۰۲۵

سنتز نقاط کوانتومی مولیبدنیم دی سولفید و بررسی ویژگی‌های آنها

لیلا خوشمرام*[۱]، مینا امامی[۲]، رقیه جلیلی[۳]

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۳- پسا دکتری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *نقاط کوانتومی MoS_2 دسته جدیدی از نانومواد هستند که خاصیت فلوئورسانس‌کنندگی آنها به اثبات رسیده است. همین ویژگی آنها باعث شده است در آنالیز کمی و کیفی مواد گوناگون مورد توجه قرار گیرند. در این مقاله به بررسی سنتز نقاط کوانتومی MoS_2 و ویژگی‌های آنها پرداخته شده است. طول موج تحریک و نشر ذرات سنتز شده توسط دستگاه اسپکتروفلوریمتر تجاری و اندازه و پتانسیل بار سطحی این ذرات توسط روش DLSمورد بررسی قرار گرفته است. طول موج تحریک این نانو ذرات در طول موج ۳۹۵ نانومتر و نشر فلوئورسانس آنها در دو طول موج ۳۹۹ و ۴۷۹ نانومتر می‌باشد. نتایج به دست آمده از روش DLSنشان داد که نقاط کوانتومی سنتز شده از اندازه یکنواختی برخوردار بوده و میانگین اندازه قطر هیدرودینامیکی آنها برابر با ۰/۹۴ نانومتر می‌باشد. همچنین مقدار ۴/۴۹- به دست آمده برای پتانسیل بار سطحی ذرات نشان داد که نقاط کوانتومی MoS_2سنتز شده دارای بار سطحی منفی هستند که مانع از تجمع ذرات می‌شود.*

واژه‌های کلیدی: *نقاط کوانتومی، مولیبدنیم دی سولفید، فلورسانس*

مقدمه

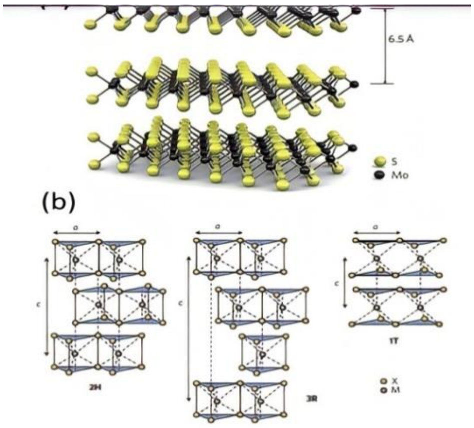
فناوری نانو یکی از آخرین دستاوردهای علمی است که دریچه‌ی امیدبخش و جدیدی را در دنیای امروز گشوده است. نقاط کوانتومی (QDs) نانوذراتی با خصوصیات نوری منحصربه فرد می‌باشند که توانایی نشر نور با رنگ‌های مختلف را دارا می‌باشند و امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. نقاط کوانتومی ذراتی هستند که در آنها هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتر قرار گرفته است [۲]. قطر معمولی این ذرات در محدوده ۲۰-۱ نانومتر است و هر ذره می‌تواند حاوی ۱۰۰۰۰۰-۱۰۰ اتم باشد [۳].

در نقاط کوانتومی اندازه‌ی شکاف انرژی به دلیل اندازه‌ی بسیار کوچک این ذرات، نسبت به حالت توده‌ای مواد همیشه بزرگ‌تراست. این ویژگی نقاط کوانتومی که به اندازه ذرات بستگی دارد، تنظیم طول موج تابش را امکان‌پذیر می‌سازد [۴]. نقاط کوانتومی به دلیل برخی از ویژگی‌های برجسته، از جمله عملکرد نوری فوق العاده با پایداری نوری خوب، پایداری شیمیایی، بازده کوانتومی بالا، ضریب خاموشی بسیار بزرگ، طول عمر فلوئورسانس طولانی، تحریک همزمان نقاط

*l.khoshmaram@gmail.com

کوانتومی متعدد تنها با یک منبع نور، طیف نشری باریک و متقارن و اندازه‌ی قابل تنظیم همراه با طیف جذبی گسترده، توجه شگرفی را از دانشمندان سراسر جهان جلب نموده‌است [۵].

ساختار لایه‌ای MoS_2 از روی هم قرار گرفتن صفحه‌های ساندویچی شکلی که لایه اتم‌های Mo در وسط و لایه اتم‌های S در بالا و پایین قرار گرفته‌اند تشکیل شده است. صفحه‌ها با نیروی واندروالس کنار هم قرار گرفته‌اند که از بالا به صورت شبکه شش ضلعی (شانه عسلی) دیده می‌شوند. (شکل ۱). سه نوع مختلف از نقاط کوانتومی MoS_2 شامل 1T، 2H و 3R وجود دارد که این نامگذاری‌ها براساس هماهنگی اتم‌های S با اتم Mo مرکزی و ترتیب انباشتگی هر لایه طبقه‌بندی می‌شوند. در این ساختارها اعداد تعداد لایه‌ها را T، H و R به ترتیب ساختارهای بلوری تری‌گونال (T)، هگزاگونال (H) و رومبوهدرال (R) نشان می‌دهد. ساختار 2H- MoS_2 یک نیمه-هادی مغناطیسی با پایدارترین ساختار می‌باشد [۶].



شکل ۱- ساختار سه بعدی نقاط کوانتومی MoS_2

تا به امروز دو روش اصلی برای سنتز نقاط کوانتومی MoS_2 ارائه شده است، که یکی از روش‌ها، روش بالا به پایین و روش دیگر پایین به بالا می‌باشد. در میان این روش‌های شیمیایی، روش هیدروترمال به عنوان یکی از روش‌های پایین به بالا، بدلیل مزایای استثنایی آن، یعنی کنترل دقیق، سهولت در انجام آن، آلودگی جزئی هوا و محصولات با اندازه یکنواخت، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. [۷]

بخش تجربی

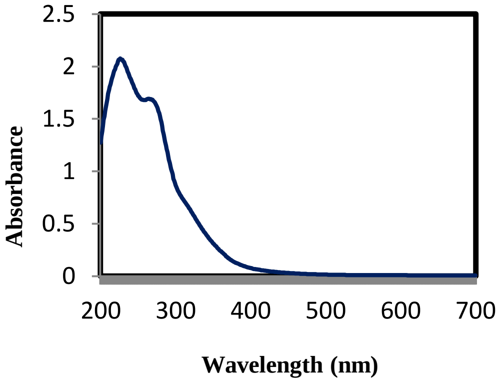
سنتز نقاط کوانتومی MoS_2 به روش هیدروترمال

به منظور سنتز نقاط کوانتومی، ۰/۴۴۲ گرم آمونیوم مولیبدات ۴ آبه ($(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O$) و ۰/۶۵ گرم L- سیستئین در ۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. مخلوط حاصل ۱۰ دقیقه اولتراسونیک گردید. سپس داخل لوله هیدروترمال اتوکلاو با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد و در داخل کوره به مدت ۱۸ ساعت و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از سرد شدن لوله هیدروترمال اتوکلاو در دمای آزمایشگاه، محتویات آن به داخل دو عدد فالکون ۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد و به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۶۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا نقاط کوانتومی MoS_2 از نانوشیت‌های MoS_2 جدا گردند.

نتایج و بحث

مطالعه طیف جذبی نقاط کوانتومی MoS_2

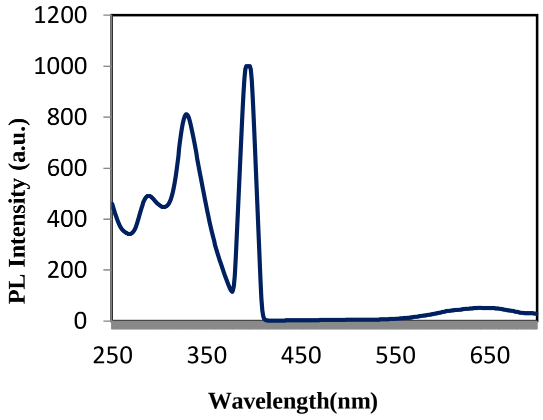
یک روش کارآمد برای نظارت بر خواص نوری و اندازه کوانتومی نانوذرات، بررسی طیف UV-Vis است. زیرا طیف جذبی نوری نانوذرات نیمه‌هادی در اثر اندازه نانوذرات رخ می‌دهد. طیف جذبی نقاط کوانتومی MoS_2 در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل نمایانگر یک طیف جذبی نسبتا پهن است که دو پیک در ۲۳۷ و ۲۷۵ نانومتر مشاهده می‌شود.



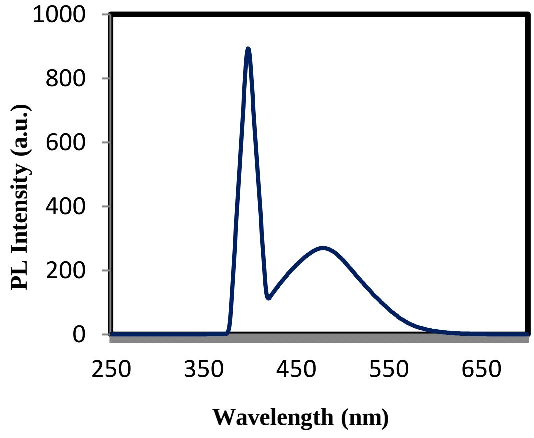
شکل ۲- طیف جذبی نقاط کوانتومی MoS_2

مطالعه طیف فلوئورسانس نقاط کوانتومی MoS_2

شکل ۳ و شکل ۴ طیف تحریک و نشر فلوئورسانس نقاط کوانتومی سنتز شده را نشان می‌دهند. مطابق با طیف تحریک بدست آمده، این نقاط کوانتومی در طول موج ۳۹۵ نانومتر برانگیخته می‌شوند و طیف نشری مربوط به آنها دو پیک در ۳۹۹ و ۴۷۹ نانومتر نشان می‌دهد. توزیع یکنواخت نانوذرات سبب طیف فلوئورسانس باریک و متقارن شده و توزیع ذرات غیریکنواخت سبب طیف فلوئورسانس پهن‌تر می‌باشد. بررسی طیف‌های نشری نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده نشان می‌دهد که نانوذرات همگن و یکنواخت هستند.



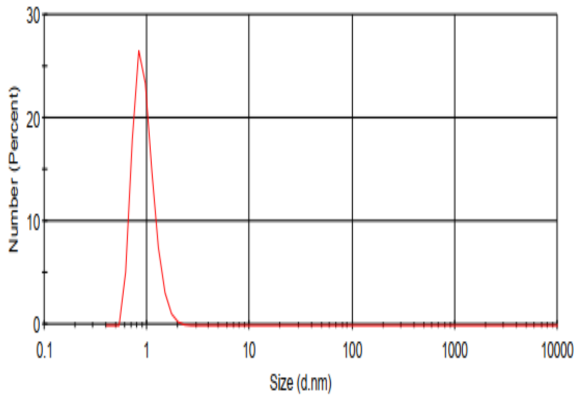
شکل ۳- طیف تحریک نقاط کوانتومی MoS_2 در طول‌موج نشری ۳۹۹ نانومتر



شکل ٤- طیف نشری نقاط کوانتومی MoS_2 در طول‌موج تحریک ۳۹۵ نانومتر

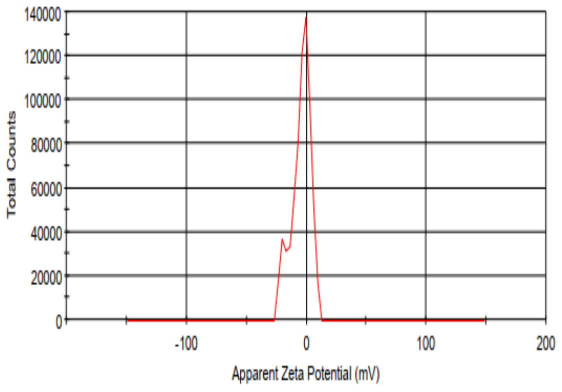
مطالعه توزیع اندازه ذرات و پتانسیل بار سطحی MoS_2

برای تعیین اندازه و توزیع اندازه نانوذرات و همچنین برای تشخیص تجمع یافتگی از پراکندگی دینامیک نور (DLS) که یک روش سریع و غیرمخرب است استفاده می‌شود. نتایج حاصل از تکنیک DLS در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵- توزیع اندازه ذرات نقاط کوانتومی MoS_2

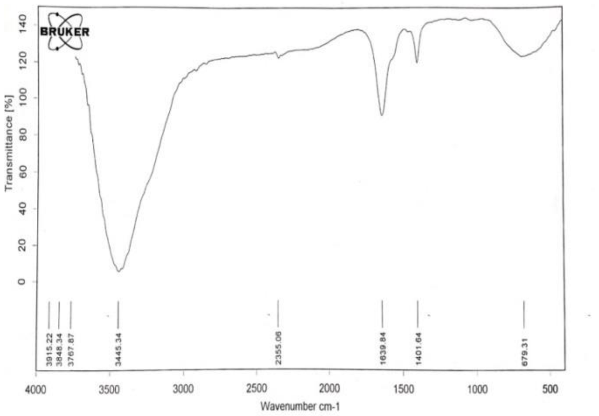
شکل ۵ نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده از اندازه یکنواختی برخوردار بوده و میانگین اندازه قطر هیدرودینامیکی آن‌ها برابر با ۰/۹۴ نانومتر می‌باشد. همچنین پتانسیل بار سطحی نقاط کوانتومی با روش DLS اندازه‌گیری شد و مطابق با شکل ۶، مقدار ۴/۴۹- برای آن ثبت شد. باتوجه به این مقدار، سطح ذرات دارای بار الکتریکی منفی می‌باشند که مانع از تجمع ذرات می‌شود.



شکل ٦- پتانسیل بار سطحی نقاط کوانتومی MoS_2

مطالعه جذب نقاط کوانتومی سنتز شده MoS_2 در ناحیه IR

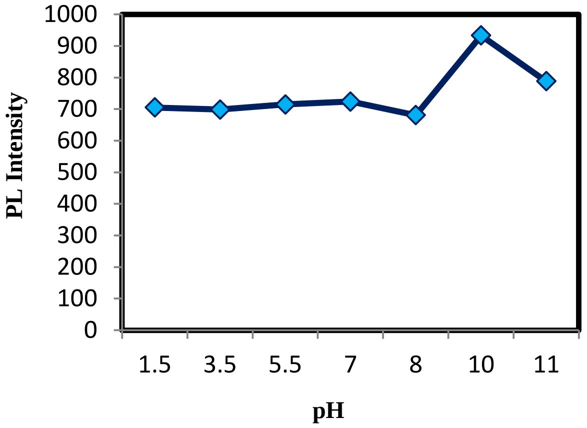
طیف بینی IR اطلاعات زیادی درباره ساختار گونه‌ها و مولکول‌های آنالیز شده در اختیار قرار می‌دهند. طیف IR مربوط به نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده در حالت خشک شده آن در شکل ۷ آورده شده است. در طیف IR بدست آمده، یک پیک ضعیف در حوالی ناحیه‌ی ۶۷۹ cm^{-1} مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی ارتعاش پیوند Mo-S می‌باشد. همچنین یک پیک در حوالی ۳۴۴۵ cm^{-1} مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی ارتعاش کششی پیوند N-H و در فرکانس‌های پایین‌تر پیک‌های ۱۶۳۹ و ۱۴۰۱ cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده‌ی ارتعاش خمشی N-H و ارتعاش کششی درون صفحه‌ای N-H می‌باشند. این نتایج نشان می‌دهد که به احتمال زیاد گروه‌های آمینی (که در ساختار L-سیستئین وجود دارند) در سطح نقاط کوانتومی MoS_2 واقع شده‌اند [8].



شکل ۷- طیف IR نقاط کوانتومی MoS_2

بررسی اثر pH بر فلوئورسانس نقاط کوانتومی MoS_2

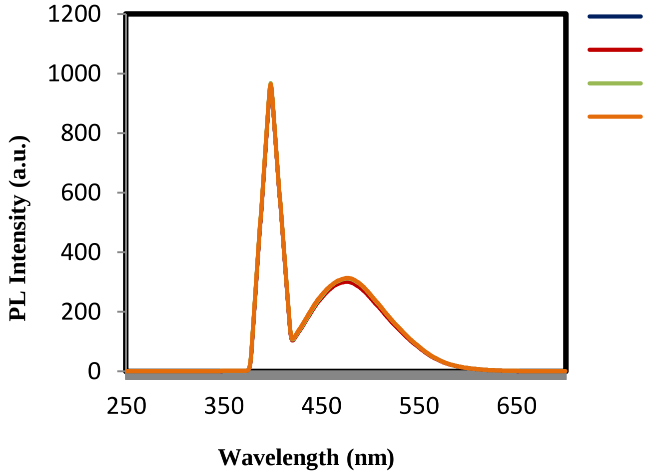
میزان وابستگی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 به pH محلول توسط اسپکتروفلوریمتر تجاری مورد بررسی قرار گرفت. باتوجه به نتایج حاصل (شکل ۸) نقاط کوانتومی MoS_2 در pH=۱۰ دارای بیشترین شدت نشر می‌باشند.



شکل ۸- وابستگی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 به pH محلول

پایداری نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده

به منظور بررسی پایداری نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده، طیف فلورسانس این ذرات در روزهای مختلف گرفته شد. همانطور که در شکل ۹ ملاحظه می‌شود، طیف‌های حاصل روی هم افتاده است که این نشان دهنده پایداری بالای نقاط کوانتومی سنتز شده می‌باشد.



شکل ۹- شدت نشر فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 در روزهای مختلف

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، نقاط کوانتومی MoS_2 با موفقیت سنتز شدند و ویژگی‌های آنها مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده در

pH حوالی ۱۰ دارای بیشترین شدت فلورسانس در طول موج-های ۳۹۹ و ۴۷۹ نانومتر می‌باشند. میانگین اندازه قطر هیدرودینامیکی آنها برابر با ۰/۹۴ نانومتر و بار سطحی آنها در حدود ۴/۴۹- می‌باشد که این بار سطحی منفی مانع از تجمع و به هم پیوستگی نقاط کوانتومی با گذشت زمان می‌شود. همچنین بررسی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 در روزهای مختلف نیز تایید کننده پایدتری بالای نقاط کوانتومی سنتز شده بود.

تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان قدردانی می‌نماید.

منابع

[1] Brus L. Chemistry and Physics of Semiconductor Nanocrystals, *Columbia University*. (2007).

[2] Bangal M., Ashtaputer S., Marathe S., Ethiraj A., Hebalkar N., Gosavi S.W., et al. Semiconductor nanoparticles. In *IWNMS 2004* (pp. 81-94). Springer, Berlin, Heidelberg (2005).

[3] Smith A., Duan M., Mohs H., Nie M. Bioconjugated quantum dots for in vivomolecular and cellular imaging, *Adv. Drug. Dliv. Rev. 60(11)*: 1226–1240 (2008).

[4] Norris D J. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots, *PhD thesis Nicolaus Copernicus University in Toruń.,* (1995).

[5] Delerue C., Lannoo M. Nanostructures Theory and Modelling, *Springer., p 47.*, (2004).

[6] Pei L., Tao S., Haibo S., Song X. Structural stability, electronic and magnetic properties of MoS_2 quantum dots based on the first principles, *Solid State Commun., 218*: 25-30 (2015).

[7] Gu W., Yan Y., Zhang C., Ding C., Xian Y. One-step synthesis of water-soluble MoS_2 quantum dots via a hydrothermal method as a fluorescent probe for hyaluronidase detection, *ACS Appl. Mater. Inter., 8(18)*: 11272-11279 (2016).

[8] Yong, W.,Yongnian, Ni. Molybdenum Disulfide Quantum Dots as a Photoluminescence Sensing Platform for 2,4,6-Trinitrophenol Detection, *ACS*., (2014).

Synthesis of Molybdenum Disulfide Quantum Dots and Investigation of Their Properties

Leila Khoshmaram [a*], Mina Emami [a], Roghayyeh Jalili [b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

MoS_2 quantum dots are a new class of nanomaterial that has been proven to have fluorescence properties. This feature has caused to be considered in the quantitative and qualitative analysis of various materials. In this article, the synthesized MoS_2 quantum dots and their properties are investigated. The excitation and emission wavelengths of the synthesized particles, and size and surface charge potential of them respectively were investigated by the commercial spectrofluorimeter and DLS method. The excitation wavelength of these nanoparticles is 395 nm and their fluorescence emission is 399 and 479 nm. The results of DLS method showed that the synthesized quantum dots have uniform size and their average hydrodynamic diameter size is 1.99 nm. Also, the value of -4.49 obtained for the particles surface charge potential showed that the synthesized MoS_2 quantum dots have a negative surface charge that prevents the particle aggregation.

Keywords: Quantum dots; Molybdenum disulfide; Fluorescence

*Corresponding author: l.khoshmaram@gmail.com

مقاله ۱۰۲۶

بررسی عملکرد ازن‌زنی کاتالیستی چارچوب فلز–آلی MIL-53(Fe) در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم از محیط آبی

بردیا رضوانی[۱]، سید رضا نبوی[۱*]، میلاد غنی[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران

۲- گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران

چکیده: *سفکسیم یکی از پر مصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد و در درمان عفونت‌های حاد باکتریایی کاربرد دارد. در این مطالعه از ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از چارچوب فلز–آلی MIL-53(Fe) در راکتور نیمه پیوسته به منظور افزایش راندمان تخریب دارو استفاده شد. MIL-53(Fe) از طریق روش حلال گرمایی سنتز شد، و اثرات متغیرهای مقدار کاتالیست، غلظت اولیه سفکسیم، pH و مقدار ازن تزریقی روی میزان تخریب آلاینده، مورد بررسی قرار گرفتند. مشخصه یابی کاتالیست با استفاده از فنون FTIR، XRD، BET و FESEM تعیین شد. نتایج حاصل از بررسی متغیرها نشان داد که هر ۴ فاکتور مقدار کاتالیست، غلظت اولیه سفکسیم، pH و مقدار ازن تزریقی بر راندمان فرآیند تخریب تاثیر گذارند. بعلاوه کارایی حذف سفکسیم در ازن‌زنی تنها نسبت به ازن‌زنی کاتالیستی در مدت زمان ۲۰ دقیقه از ۶۲٪ به ۹۴٪ افزایش یافت، و با تغییر pH محیط از ۹ به ۳ میزان تخریب از ۷۶٪ به ۹۶٪ افزایش یافت.*

واژه های کلیدی: *چارچوب فلز–آلی MIL-53(Fe)، ازن‌زنی کاتالیستی، سفکسیم، آنتی‌بیوتیک*

مقدمه

بخش عظیمی از پساب‌های دارویی را آنتی‌بیوتیک‌ها تشکیل می‌دهند، که در این میان سفکسیم به خاطر مصرف زیاد آن، ازغلظت بالایی در این پساب‌ها برخوردار است [۱]. ازن‌زنی یکی از روش‌های کارآمد جهت حذف آلاینده‌های دارویی در فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌باشد که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ازن به دلیل داشتن ترکیب مولکولی خاص خود، که می‌تواند از طریق مکانیسم‌های مستقیم (حمله مستقیم مولکول ازن به آلاینده یا حمله الکتروفیلی) و یا غیرمستقیم (ایجاد رادیکال‌های واکنش‌پذیر همچون هیدروکسیل) با ترکیبات موجود در آب وارد واکنش شود. با این حال، وجود معایبی همچون: ناپایداری، حلالیت کم، راندمان پایین معدنی‌سازی و تولید حدواسط‌های مختلف باعث می‌شود فرآیند ازن‌زنی مقرون به صرفه نباشد [۲]. جهت رفع معایب ذکر شده ازن به همراه کاتالیست جامد استفاده می‌شود. کاتالیست جامد می‌تواند رادیکال‌های اکسیدکننده قوی‌تر ($OH^{\bullet}, O_2^{\bullet -}$) تولید کرده و باعث بهبود چشمگیری در میزان تخریب ترکیبات آلاینده‌های آلی می‌شود. در این فرآیند، ازن ابتدا روی سطح

*srnabavi@umz.ac.ir

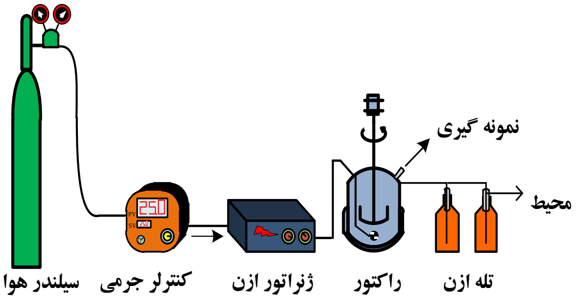
کاتالیست جذب و سپس به گونه‌های رادیکالی تبدیل شود [۳]. از آنجایی که در این روش، کاتالیست نقش اساسی ایفا می کند، انتخاب یک کاتالیست با فعالیت بالا یک فاکتور مهم محسوب می گردد. یکی از ترکیباتی که نقش کاتالیست را به خوبی ایفا می کند، چارچوب‌های فلز-آلی می‌باشند [۴].

MOFها از اتصال یک هسته فلزی و لیگاندهای آلی ساخته می‌شوند. این ترکیبات، دسته‌ی جدیدی از مواد با سطح ویژه زیاد و حفره‌هایی با اندازه‌های قابل تنظیم می‌باشند. علاوه بر آن، گروه‌های عاملی موجود در MOFها می‌توانند بصورت مستقیم به عنوان مکان‌های فعال برای واکنش‌های کاتالیستی ایفای نقش نمایند [۵]. مکان‌هایی در MOFها که به عنوان مکان‌های اسید لوئیس نقش آفرینی می کنند (مانند مراکز فلزی) نقش مهمی در جذب و تجزیه ازن دارند. ازن می‌تواند به راحتی روی LAS جذب و به گونه‌های فعال $(OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-})$ اکسیژن‌های اتمی سطح و گونه‌های پراکسید تجزیه شود. علاوه بر این تخلخل MOFها، مکان‌های فعال در دسترس و ظرفیت نفوذ جرم را بهبود می‌بخشد [۶]. یکی از پرکاربردترین MOFها، می‌توان به MIL اشاره کرد. MIL پایداری قابل توجهی در محیط‌های مرطوب و محلول‌های آبی با بازه pH بالا از خود نشان می‌دهد. MIL تهیه شده بر پایه آهن مزایایی از جمله فراوانی، غیر سمی بودن آهن، پایداری کاتالیستی و دوست‌دار محیط زیست بودن را دارا می‌باشد [۷].

در این مطالعه ابتدا MIL-53(Fe) به روش حلال-گرمایی تهیه گردید. سپس با استفاده از فنون مختلف شناسایی و مشخصه‌یابی شد. در ادامه کارایی ازن‌زنی کاتالیستی حالت کلسینه شده آن در حذف داروی سفکسیم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهایی نظیر مقدار کاتالیست، غلظت اولیه دارو، مقدار ازن ورودی و pH محیط مورد مطالعه قرار گرفتند.

بخش تجربی

سفکسیم استفاده شده در این مطالعه از شرکت مرک (درجه خلوص <۹۹٪) تهیه گردید که مشخصات و ساختار مولکولی آن در جدول ۱ آورده شد. سیستم مورد استفاده در این تحقیق یک سیستم جریان نیمه پیوسته، در مقیاس آزمایشگاهی است که شامل دستگاه تولید کننده ازن ساخت شرکت اکسیژن فعال سحر، کنترل کننده دبی جرمی ساخت شرکت یار نیکان صالح،کپسول هوا، همزن مکانیکی، راکتور شیشه‌ای می‌باشد. طرح کلی این سیستم در شکل ۱ آورده شده است. اندازه‌گیری غلظت اولیه و باقی‌مانده سفکسیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر یونیکو، مدل ۴۸۰۲ انجام شد. غلظت نمونه‌های مجهول با رسم نمودار کالیبراسیون در طول موج ۲۸۶



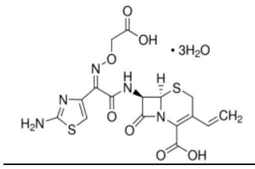
شکل ۱- طرح شماتیک از فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی

نانومتر تعیین شد. میزان ازن تولیدی توسط دستگاه تولید کننده ازن با استفاده از روش یدومتری جهت تولید و تزریق ۳ مقدار ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ گرم در ساعت ازن، اندازه‌گیری شد. نمونه‌های حاوی سفکسیم در ۳ غلظت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید. pH نمونه‌ها در ۳، ۵، ۷ و ۹ با استفاده از HCl و NaOH تنظیم شد. مقادیر کاتالیست مورد استفاده در واکنش به میزان ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم بر لیتر بود. جهت دستیابی به شرایط بهینه حذف، ابتدا کاتالیست در راکتور توسط همزن مکانیکی به مدت ۳۰ دقیقه جهت ایجاد تعادل جذب و واجذب هم زده شد، سپس ژنراتور ازن به مدت ۴۰ دقیقه روشن

و نمونه گیری با گام ۱۰ دقیقه انجام گرفت. جهت نمونه برداری، ۴ میلی‌لیتر محلول از راکتور برداشته، سپس توسط یک سوپر مگنت کاتالیست‌های مغناطیسی جدا و برای خالص سازی بیشتر محلول از فیلتر سر سرنگی ۰/۲۲ میکرون عبور داده شد. به منظور حذف ازن باقی‌مانده در محلول و توقف واکنش اکسیداسیون، محلول تیوسولفات سدیم ۰/۱ مولار بلافاصله بعد از نمونه برداری به نمونه اضافه شد.

جدول ۱- مشخصات و ساختار مولکولی سفکسیم

فرمول شیمیایی	$C_{16}H_{21}N_5O_{10}S_2$
جرم مولکولی (g/mol)	۵۰۷/۵
حلالیت در آب (mg/ml at 25°C)	۰/۱۰۴
دانسیته (g/cm^3 at 25°C)	۱/۸۵
ساختار مولکولی	



کاتالیست MIL-53(Fe) توسط روش حلال‌گرمایی تهیه شد. برای این منظور ابتدا مقادیر ۵ میلی‌مول (۱/۳۵۱۵g) فریک‌کلراید شش‌آبه به همراه ۵ میلی‌مول (۰/۸۳۰۶g) ترفتالیک اسید به آرامی به ۳۰ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل فرم‌آمید (DMF) اضافه شد. سپس در دمای اتاق جهت حصول محلولی شفاف توسط هم‌زن، به مدت یک ساعت هم‌زده شد. در ادامه محلول به یک راکتور اتوکلاو تفلونی منتقل، و به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از خنک سازی راکتور به طور طبیعی در دمای اتاق، جامد بدست آمده توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و توسط DMF، اتانول و آب فوق خالص شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در آون خلاء با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۸]. برای کلسینه کردن MIL-53(Fe)، مقدار مشخصی از آن توزین و در یک قایقک کوارتز گذاشته شد. سپس قایقک در کوره لوله‌ای تحت جو نیتروژن تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۵ درجه بر دقیقه به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. نمونه تهیه شده در این مرحله CM-500 نامگذاری گردید [۹].

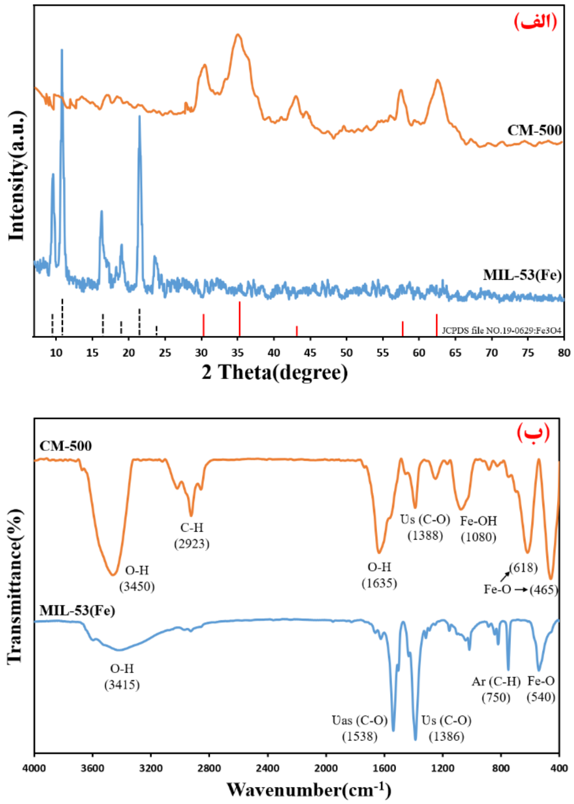
pH_{PZC} یکی از مهم‌ترین خصوصیات کاتالیست است. برای تعیین pH_{PZC} ابتدا محلول ۰/۱ مولار پتاسیم کلراید تهیه گردید. ۲۵ میلی لیتر از محلول را به ۶ ارلن مایر انتقال داده و سپس pHهای هرکدام از محلول‌ها را توسط اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار از ۲ تا ۱۲ با فاصله ۲ واحد pH تنظیم شد. در مرحله بعد مقدار ۵ میلی‌گرم از کاتالیست CM-500 را به محلول‌ها اضافه و به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر قرار داده شد. بعد از آن کاتالیست توسط یک سوپر مگنت از محلول جدا و pHهای جدید توسط pH متر اندازه‌گیری شد. نمودار ΔpH به pH اولیه رسم شد. محل تلاقی نمودار با محور pH اولیه، مقدار pH_{PZC} را نشان می‌دهد. که برای CM-500 این مقدار برابر ۶/۲ بود [۸].

نتایج و بحث

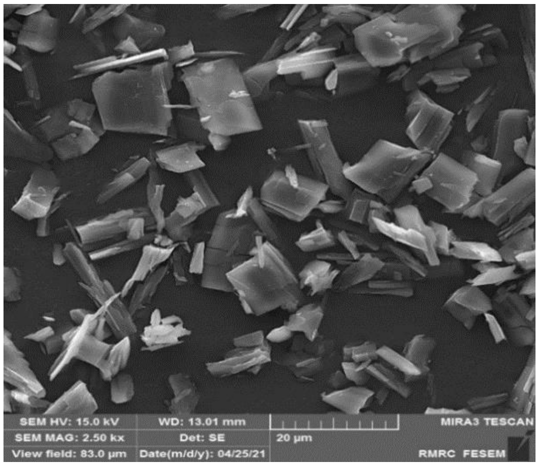
مشخصه یابی کاتالیست

نتایج حاصل از آنالیزهای الگوی پراش اشعه ایکس و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در شکل ۲ نشان داده شد. در الگوی XRD کاتالیست MIL-53(Fe) پراش تیز و شدید در زوایای ۲θتا ۹/۵۴، ۱۰/۷۹، ۱۶/۱۹، ۱۸/۹۴، ۲۱/۴۹ و ۲۳/۶۹ درجه بوجود آمد، که نشان دهنده ساختار به خوبی توسعه یافته کریستالی MIL-53(Fe) می‌باشد. در کاتالیست CM-500 پیک‌های شاخص در زوایای ۲θتا ۳۰/۴۹، ۳۵/۱۹، ۴۳/۱۹، ۵۷/۶۹ و ۶۲/۷۴ درجه با اندیس‌های میلر به ترتیب ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۵۱۱ و ۴۴۰ ظاهر شدند که تطبیق خوبی با کارت‌های استاندارد دارد که نشان می‌دهد کاتالیست‌ها به درستی سنتز شده‌اند [۱۰]. طیف FTIR، MIL-53(Fe) پیک‌هایی شاخص، در cm^{-1}

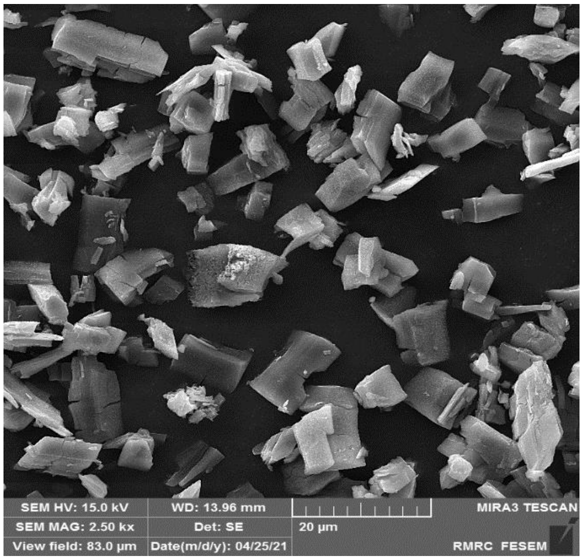
۱۶۲۳، ۱۵۳۸ cm^{-1}، ۱۳۸۶ cm^{-1}، ۷۵۰ cm^{-1} و ۵۳۸cm^{-1} به نمایش گذاشت. پیک ظاهر شده در ۱۶۲۳ cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی C=O از گروه کربوکسیلی که با مراکز فلزی کئوردینه شده می‌باشد. پیک پهن در ۳۴۱۵ cm^{-1} بیانگر O-H کششی گروه عاملی هیدروکسیل است. پیک‌های تیز و بسیار قوی در ۱۵۳۸cm^{-1} و ۱۳۸۶ cm^{-1}به ترتیب مربوط به ارتعاشات نامتقارن و متقارن از گروه‌های کربوکسیل می‌باشند. پیک واقع در cm^{-1} ۷۵۰ متعلق به ارتعاشات خمشی C-H حلقه‌های بنزن در اتصال دهنده آلی می‌باشد. علاوه بر این وجود ارتعاش کششی Fe-O در ۵۴۰ cm^{-1} دلالت بر تشکیل کلاستر آهن–اکسو بین گروه کربوکسیل اتصال دهنده آلی (ترفتالیک اسید) و آهن(III) دارد. در کاتالیست کلسینه شده، پیک‌های تشکیل شده در cm^{-1} ۴۶۵ و ۶۱۸ cm^{-1} بیانگر گروه ارتعاشی Fe-O می‌باشند. پیک تیز و قوی در ۱۳۸۶ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متقارن گروه C-O می‌باشد. پیک قوی ایجاد شده در ۱۰۸۰ cm^{-1} در کاتالیست کلسینه شده، فرکانس ارتعاشی گروه‌های آب کئوردینه شده با عنصر آهن (Fe-OH) در نانو ذره را نشان می‌دهد. میزان مساحت سطح قابل دسترس و حجم کل حفرات بر اساس محاسبات صورت گرفته با مدل برنر، امت و تلر برای MIL-53(Fe) به ترتیب برابر با ۴/۳۸ متر مربع بر گرم و ۰/۰۰۵ سانتی متر مکعب بر گرم و در مورد CM-500 به ترتیب برابر با ۲۷۱/۸۲ متر مربع بر گرم و ۰/۱۵ سانتی‌متر مکعب بر گرم تعیین شد، که بهبود قابل ملاحظه‌ای در خواص ساختاری کاتالیست پس از کلسینه شدن ایجاد شد. نتایج مربوط آنالیز FESEM نیز در شکل ۳ آورده شده که نشان‌دهنده‌ی تشکیل ساختار بلوکی کاتالیست‌هاست و بیانگر این مطلب که با کلسینه کردن ساختار کاتالیست دستخوش تغییرات زیادی نشده است.



شکل ۲- الگوی XRD MIL-53(Fe) و CM-500 (الف) و آنالیز FTIR نمونه‌ها (ب)



(الف)



(ب)

شکل ۳- آنالیز FESEM مربوط به MIL-53(Fe) (الف) آنالیز FESEM مربوط به CM-500 (ب)

مقایسه ازن‌زنی تنها با ازن‌زنی کاتالیستی

از آنجایی که لیگاندهای آلی در بعضی از سیستم‌های اکسیداسیون مانند ازن‌زنی به راحتی اکسید می‌شوند، MIL-53(Fe) نمی‌تواند به عنوان کاتالیست، مستقیماً در این سیستم استفاده شود. با این حال، MIL-53(Fe) می‌تواند به عنوان یک پیش ماده ایده آل برای بدست آوردن اکسید فلزی استفاده شود[۱۱]. با توجه به شکل ۴ میزان تخریب دارو در ازن‌زنی تنها و ازن‌زنی با کمک MIL-53(Fe) تفاوت چشمگیری ندارند. اما وقتی از CM-500 استفاده شد بهبود قابل توجهی در فرآیند صورت گرفت.

بررسی مقدار کاتالیست بر حذف سفکسیم

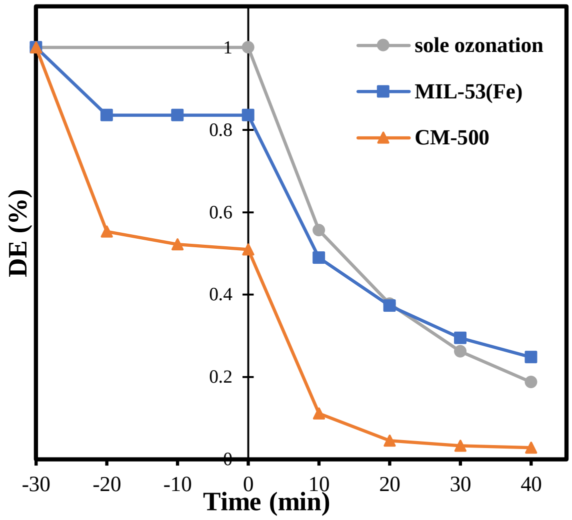
در این مرحله تاثیر مقدار CM-500 بر حذف آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نتایج آزمایشات با مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. در این مرحله غلظت اولیه سفکسیم ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار ازن تزریقی ۰/۰۵ گرم در ساعت بود. با توجه به نتیجه حاصل شده در این مرحله با افزایش مقدار کاتالیست، میزان تخریب دارو نسبت به ازن تنها از ۵۷٪ به ۹۵٪ افزایش پیدا کرد. بنابراین با افزایش مقدار کاتالیست خاصیت انتقال جرم در ازن‌زنی کاتالیستی بهبود پیدا کرد. از طرف دیگر با افزایش مقدار کاتالیست، سطوح برای ایجاد رادیکال‌های آزاد و سایت‌های اسید لویس بیشتر شده و حمله به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم انجام شد[۱۲]. از آنجایی که در بازی زمانی ۴۰ دقیقه در مقادیر ۰/۶ و ۰/۸ گرم بر لیتر تفاوت زیادی وجود ندارد، مقدار ۰/۶ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

تاثیر مقدار ازن ورودی

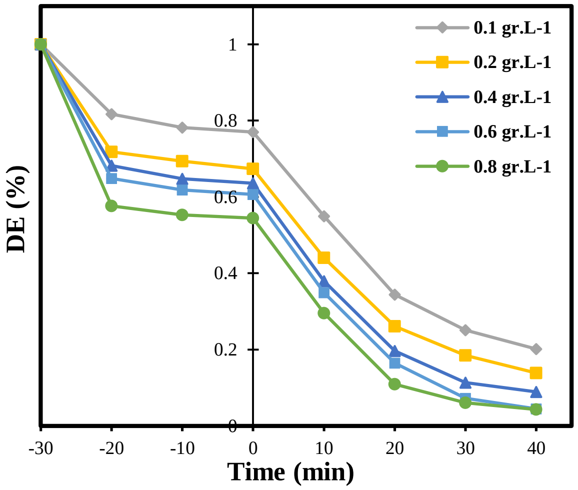
در این مرحله تاثیر غلظت ازن تزریقی به راکتور بر حذف سفکسیم مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). ازن ورودی در مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱ و ۱/۵ گرم در ساعت در نظر گرفته شد. افزایش غلظت ازن انتشار و جذب مولکول‌های ازن رو سطح کاتالیست را تسریع می‌کند و منجر به تولید گونه‌های اکسنده بیشتری می‌شود که در نهایت سبب تخریب بیشتر سفکسیم می‌شود [۱۳]. در این مرحله غلظت اولیه سفکسیم ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار کاتالیست ۰/۶ گرم در لیتر بود. با توجه به نتیجه این مرحله، میزان بهینه غلظت ازن ورودی ۰/۱ گرم در ساعت در نظر گرفته شد.

بررسی اثر pH

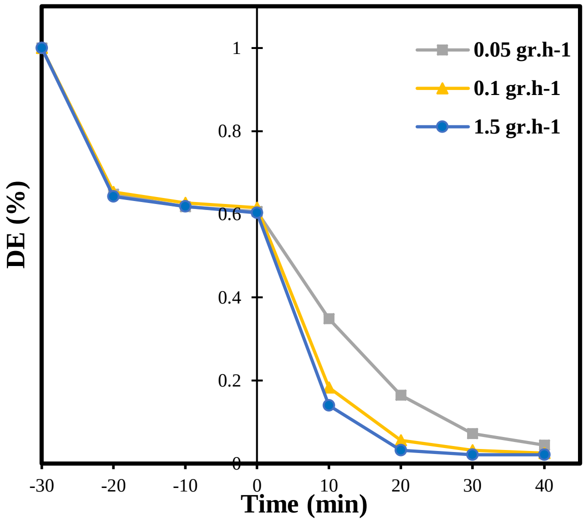
از آنجایی که pH_{PZC} برای CM-500 برابر با ۶/۲ می‌باشد. در pHهای کوچکتر، تقریبا برابر و بزرگتر از ۶/۲ سطح کاتالیست به ترتیب دارای بار مثبت، خنثی و منفی می‌شود. با توجه به نتایج حاصل شده (شکل ۷) با افزایش pH از ۳ به ۹ میزان تخریب از ۹۷٪ به ۸۳٪ کاهش پیدا کرد. البته به این موضوع نیز باید توجه کرد که پس گذشت ۲۰ دقیقه از زمان واکنش در pH=۳ میزان حذف سفسکیم تقریبا به تعادل رسید.



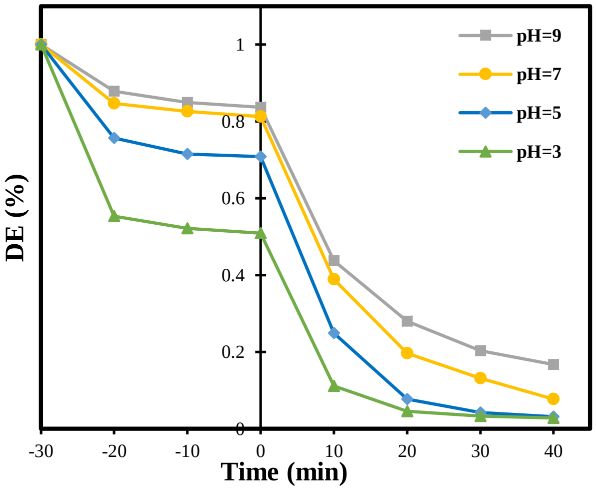
شکل ٤- مقایسه میزان حذف سفکسیم در حالت ازن‌زنی تنها، MIL-53(Fe) و CM-500 (غلظت اولیه سفکسیم ۲۰ppm، مقدار کاتالیست ۰/٦ grL^{-1} و pH=۳)



شکل ٥- میزان حذف سفکسیم با مقادیر مختلف کاتالیست (غلظت اولیه سفکسیم ۲۰ppm، مقدار ازن تزریقی ۰/۰٥ grh^{-1})



شکل ٦- میزان حذف سفکسیم با مقادیر مختلف ازن ورودی (غلظت اولیه سفکسیم ۲۰ppm، مقدار کاتالیست ۰/٦ grL^{-1})



شکل ۷- میزان حذف سفکسیم در pHهای مختلف (غلظت اولیه سفکسیم ۲۰ppm، مقدار کاتالیست ۰/٦ grL^{-1} و ازن تزریقی ۰/۱ grh^{-1})

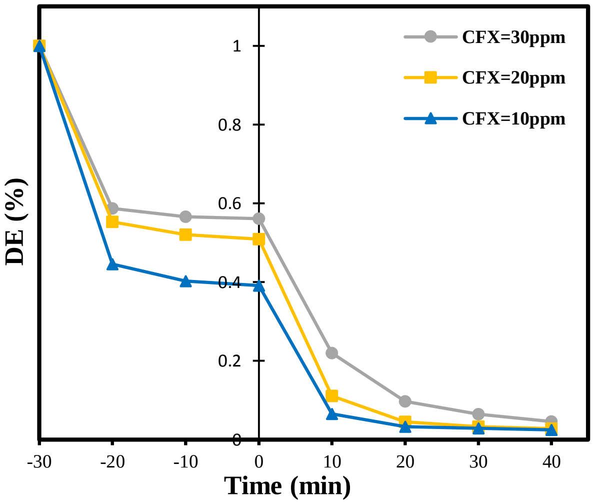
بررسی اثر غلظت اولیه سفکسیم

در این مرحله تاثیر غلظت اولیه سفکسیم در شرایط بهینه pH=۳، ازن تزریقی ۰/۱ grh^{-1} و مقدار کاتالیست ۰/۶ grL^{-1} بررسی گردید. با توجه به نتیجه بدست آمده در شکل ۸ افزایش غلظت اولیه سفکسیم با میزان تخریب کاهش می‌یابد. غلظت بالاتر آلاینده به اکسید کننده‌های بیشتری برای اکسید شدن

احتیاج دارد و به دلیل اکسیداسیون ناقص بیشتر، محصولات واسطه در طی ازن‌زنی کاتالیستی تولید و تجمع می‌یابند که منجر به بازده تخریب کمتر می‌شود [۱۴].

نتیجه گیری

MIL-53(Fe) توسط روش حلال گرمایی با موفقیت سنتز و شناسایی شد. کاتالیست کلسینه شده خواص فیریکی و شیمیایی بسیار خوبی از خود به جای گذاشت و سبب بهبود چشم گیر در فرآیند تخریب سفکسیم شد. با اضافه کردن CM-500 میزان تخریب سفکسیم در مقایسه با ازن تنها از ۶۲٪ به ۹۴٪ افزایش پیدا کرد. مساحت سطح بالای CM-500 مکان‌های فعال فراوانی ایجاد کرد که باعث ایجاد فعالیت کاتالیستی بالا شد. بهبود تولید رادیکال هیدروکسیل از طریق تجزیه ازن در سطح کاتالیست سبب تخریب بالای سفکسیم شد. علاوه بر این، مراکز فلزی (مکان‌های اسید لوئیس)، گروه های عاملی حاوی اکسیژن و کربن، همه در واکنش ازن‌زنی کاتالیستی شرکت کردند.



شکل ۸- میزان حذف سفکسیم در غلظت‌های اولیه مختلف (pH=۳، ازن تزریقی grh^{-1} ۰/۱ و مقدار کاتالیست grL^{-1} ۰/۶)

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از دانشگاه مازندران جهت در اختیار گذاشتن امکانات و حمایت مالی تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

[1] Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.Á., Prados-Joya G., Ocampo-Pére R.z., Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere.*, 93(7): 1268-1287(2013).

[2] Moussavi G., Alahabadi A., Yaghmaeia K.n, Eskandari M., Preparation, characterization and adsorption potential of the NH4Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water, *Chemical engineering journal.*, 217: 119-128(2013).

[3] Khuntia S., Majumder S.K., Ghosh P., Catalytic ozonation of dye in a microbubble system: hydroxyl radical contribution and effect of salt, *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, 4(2): 2250-2258(2016).

[4] Afzal S., Quan X., Zhang J., High surface area mesoporous nanocast LaMO3 (M= Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental* ., 206: 692-703(2017).

[5] Li S.-L., Xu Q., Metal–organic frameworks as platforms for clean energy, *Energy & Environmental Science* .,6(6): 1656-1683 (2013).

[6] Shen K., Zhang L., Chen X., Liu L., Zhang D., Han Y., Chen J., Long J., Luque R., Li Y., Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals, *Science.*, 359(6372): 206-210 (2018).

[7] Li X.u, Zhou Y., Zhang J., Tang L., Luo L., Zeng G., Iron containing metal–organic frameworks: structure, synthesis, and applications in environmental remediation, *ACS applied materials & interfaces.*, 9(24) :20255-20275(2017)

[8] Van Tran T., Dai Cao V., Nguyen V.H., Hoang B.N., Vo D.-V.N., Nguyen T.D., Bach L.G., MIL-53 (Fe) derived magnetic porous carbon as a robust adsorbent for the removal of phenolic compounds under the optimized conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, 8(1): 102902 (2020).

[9] Chen H., Zhang Z., Hu D., Chen C., Zhang Y., He S., Wang J., Catalytic ozonation of norfloxacin using Co3O4/C composite derived from ZIF-67 as catalyst, *Chemosphere.*, 265 :129047(2021).

[10] Liu N., Wang J., Wu J., Li Z., Huang W., Zheng Y., Le J.i, Zhang X., Tang L., Magnetic Fe3O4@ MIL-53 (Fe) nanocomposites derived from MIL-53 (Fe) for the photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation, *Materials Research Bulletin.*, 132: 111000(2020).

[11] Chen H., Wang J., MOF-derived Co3O4-C@ FeOOH as an efficient catalyst for catalytic ozonation of norfloxacin, *Journal of Hazardous Materials.*, 403: 123697 (2021)

[12] Yu D., Wu M., Hu Q., Wang L., Lv C., Zhang L., Iron-based metal-organic frameworks as novel platforms for catalytic ozonation of organic pollutant: Efficiency and mechanism, *Journal of hazardous materials.*, 367: 456-464(2019).

[13] Sheydaei M., Shiadeh H.R.K., Ayoubi-Feiz B., Ezzati R., Preparation of nano N-TiO2/graphene oxide/titan grid sheets for visible light assisted photocatalytic ozonation of cefixime, *Chemical Engineering Journal.*, 353 : 138-146.(2018)

[14] Wang J., Bai Z., Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal.*, 312 :79-98 (2017)

Investigation of Catalytic Ozonation Performance of Metal-Organic Framework MIL-53(Fe) for Degradation of Cefixime Antibiotic from Aqueous Medium

Bardia Rezvani [a], Seyed Reza Nabavi [a]*, Milad Ghani [b]

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*

[b] *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*

Abstract*:*

Cefixime is one of the most widely used antibiotics and is used to treat acute bacterial infections. In this study, catalytic ozonation using metal-organic framwork MIL-53(Fe) in a semi-continuous reactor was used to increase the drug removal efficiency. MIL-53(Fe) was synthesized by solvothermal method, and the effects of catalyst dosage, initial concentration of cefixime, pH and amount of injected ozone on the degradation rate of the contaminant were investigated. Catalyst characterization was determined using FTIR, XRD, BET and FESEM techniques. The results of the study of variables showed that all four factors, the dosage of catalyst, the initial concentration of cefxime, pH and the amount of injected ozone affect the efficiency of the degradation process. In addition, the removal efficiency of cefixime in sole ozonation increased from 62% to 94% compared to catalytic ozonation in 20 minutes, and the degradation rate increased from 76% to 96% by changing the ambient pH from 9 to 3.

Keywords: Metal-Organic Framework MIL-53(Fe), Catalytic ozonation, Cefixime, Antibiotic

---

*Corresponding author: srnabavi@umz.ac.ir

مقاله ۱۰۲۷

تهیه انسولین خوراکی بر پایه پلیمر زیست سازگار ژلان

علی توکلی مهر [۱]، محمد حسن لقمانی [*۲]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد نانوفناوری، دانشکده فنی دانشگاه گیلان

۲- عضو هیات علمی گروه نانوفناوری، دانشکده فنی دانشگاه گیلان

چکیده: *بیماری دیابت جزء شایع‌ترین بیماری‌های متابولیک جهان می‌باشد. دیابت در اثر کاهش تولید انسولین در بدن یا کم شدن اثر انسولین در سوخت‌وساز مواد قندی حاصل می‌شود که بیماران با تزریق انسولین، قند خون خود را کنترل می‌کنند. تزریق انسولین باعث ایجاد عفونت، درد، خارش و التهاب، ضخیم شدن پوست، راش‌های پوستی، جوش ها در اطراف محل تزریق که عوارض ناشی از تزریق انسولین می‌باشد. هدف از این پژوهش پوشش دهی انسولین خوراکی که راحت‌ترین و خوشایندترین راه تجویز داروهای پروتئینی می‌باشد، همچنین ساخت سامانه‌های کارآمد، مانند نانوپلیمرهای زیست سازگار که می‌تواند راه‌حل مناسبی برای محافظت از داروهای حساس نظیر انسولین باشد. در این پژوهش نانوحامل های ژلان با استفاده از روش ژل سازی یونی ساخته‌شده و سپس برای بهبود و پایداری انسولین به آن پلیمر PEG اضافه کرده تا هم توانایی انتقال انسولین از دیواره سلول‌های روده را افزایش دهد و نیز مقاومت نانو ساختارهای ژلان را در مقابل اسید معده و آنزیم‌های روده تقویت کند همچنین این امکان را فراهم می‌کند که کنترل رهایش آهسته انسولین توسط پلیمر زیست سازگار PEG اتفاق افتد. ویژگی‌های ساختاری نانوحامل ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) موردبررسی قرار گرفت. در مرحله بعد داروی موردنظر (انسولین) به روش ژل یونی در ساختار نانوژل بارگذاری شد و نحوه آزادسازی آن از نانوحامل ها در شرایط برون تنی با طیف‌سنجی مرئی–ماورا بنفش انجام شد. نانوساختارهای ساخته‌شده قادر بودند، با جذب (Transmittance ۰٫۰۳۶۵۵۰) محتوای انسولین خود را در شرایط شبیه‌سازی‌شده، درون محیط اسیدی معده حفظ کرده و آن را در ناحیه هدف خود یعنی محیط روده با مقدار جذب بالای (Transmittance ۰٫۰۸۱۶۸۵) آزاد سازند. پیش‌بینی می‌شود نانوساختارهای تولیدشده با توجه به بازدهی مطلوب ژلان در مقیاس نانو می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای یک نانو حامل انسولین خوراکی زیست سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر، ارزان و کارآمد، مورداستفاده قرار گیرد.*

واژه‌های کلیدی: *انسولین خوراکی، نانو پلیمرهای زیست سازگار، صمغ ژلان، دیابت*

مقدمه

دیابت نوعی اختلال متابولیک است که با بالا رفتن سطح قند خون و عدم توانایی در تنظیم هموستاز سطح گلوکز خون مشخص می‌شود [۱]. دیابت به یک بیماری جهانی تبدیل‌شده است که در سراسر جهان میلیون‌ها انسان را تحت تأثیر خود قرار داده است و دلیل اصلی مرگ تا سال ۲۰۳۰ می‌باشد. دیابت نوع ۱ با عدم توانایی در تولید انسولین به دلیل تخریب خود ایمنی سلول‌های بتا، مشخص می‌شود [۲]. در مقابل دیابت نوع ۲ نتیجه مقاومت یا کمبود پاسخ سلولی به انسولین در جریان خون مشخص می‌شود؛ بنابراین انسولین برای کنترل سطح قند خون بدن ضروری می‌باشد. درمان استاندارد دیابت نوع ۱ و نوع ۲ شامل تزریق انسولین زیرپوستی می‌باشد [۳]. مسیرهای مختلف جذب انسولین مانند تزریق داخل عضلانی و داخل وریدی برای تجویز مکرر انسولین غیرقابل‌اعتماد است. تحویل انسولین خوراکی امتیازی برای ارائه انسولین در بیشتر بیمارها می‌باشد. پیشرفت‌های نانوفناوری باعث افزایش تولید سامانه‌های جدید ضریب اطمینان گلوکز و تحویل انسولین شده و کیفیت زندگی بیماران دیابتی را

tavackolimehr@yahoo.com*

بهبود بخشیده است. قرار گرفتن طولانی‌مدت در معرض انسولین اضافی منجر به تغییر روند تقسیم سلولی می‌شود [۴]؛ بنابراین، برای جلوگیری از مصرف بیش‌ازحد انسولین، نیاز به کنترل منظم و دقیق انسولین مصرفی می‌باشد. از ترکیب انسولین با نانو حامل‌ها می‌توان افزایش دقت در کنترل قند خون را نشان داد. علاوه بر این، استفاده از نانوذرات و نانو حامل‌ها دارای مزایایی مانند دسترسی به نواحی کوچک سلول و تعیین حجم زیاد آنالیت است. در حقیقت، پیشرفت‌های نانو حامل‌ها منجر به یک سیستم تحویل انسولین قوی‌تر می‌شود [۵]. دارورسانی سنتی به تجویز مکرر انسولین احتیاج دارد و درنتیجه باعث کاهش رضایت بیمار، درد، نکروز بافت، عفونت و آسیب عصبی می‌شود؛ اما نانو حامل‌ها در درمان دیابت توانایی زیستی دارویی مناسبی دارند که می‌تواند به‌صورت خوراکی تحویل داده شود و رضایت بیمار را به دنبال داشته باشد آن‌هم با عوارض بسیار کمتر از تزریق با سرنگ، در جذب دارو به‌وسیله دستگاه گوارش می‌توان محل رهایش آن را براساس اندازه و نوع نانوپلیمر و محرک‌های آن‌ها در نقاط مختلف دستگاه گوارش تعیین نمود [۶]. یک نانوداروی امیدوارکننده باید پایدار، تخریب پذیر، غیر سمی، غیر مضر، غیر التهابی و غیر متابولیک باشد. علاوه بر این، باید به‌راحتی توسط سیستم رتیکولوئدوتلیال حذف شود [۷]. سامانه‌های نانوساختار برای تحویل خوراکی انسولین دارای مزایای خاصی از قبیل بهبود عملکرد، پایداری و افزایش جذب سلولی هستند و اختصاصی عمل می‌کنند [۸]. سامانه‌های دفع داروی خوراکی نانوساختار عامل دار شده، به تحویل داروهای محلول در آب، ترانس سیتوزهای دارو در طول روده و تحویل داخل سلولی ماکرومول ها کمک می‌کنند. یکی از مضرات تحویل خوراکی دارو، جذب ضعیف آن توسط دستگاه گوارش است. نانوپلیمرها با افزایش جذب انسولین از طریق مسیر درون‌سلولی یا خارج سلولی، جذب آن را بهبود می‌بخشند. پلیمرهای هوشمند، پلیمرهایی هستند باقابلیت انحلال بالا در آب و حلال‌های آلی، بدون پوشش و یا متصل‌به‌هم که تغییرات فیزیکی و شیمیایی زیادی در پاسخ به محرک‌هایی مانند درجه حرارت، فشار مکانیکی، pH، از خود نشان می‌دهند [۹]. در میان هیدروژل‌ها، نانوهیدروژل و نانو پلیمرها نانو ژل‌های حساس به pH به دلیل پاسخ آن به محرک‌های محیطی، حامل‌های دارویی مهمی هستند [۱۰].

بخش تجربی

مواد شیمیایی

انسولین NPH (نوترکیب انسانی)، صمغ ژلان، یون سولفات روی، نمک سدیم کلراید، PEG پلی‌اتیلن گلایکول، بافر فسفات، اسید HCl، آب دو بار دیونیزه شده، تمامی مواد با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شدند.

آماده‌سازی محلول انسولین

محلول انسولین را با حل کردن آن در هیدروکلریک اسید در pH ۱/۳ تهیه شد. سپس pH محلول توسط سدیم کلراید ۱ نرمال به ۷ رسانده و برای پایداری انسولین مقدار w/v ۲۵٪-۱۵٪ یون روی سولفات را به محلول انسولین به‌صورت قطره‌قطره به مدت مشخص به همراه همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰rpm اضافه می‌کنیم که باعث می‌شود در مقابل دما و تکان‌های مکانیکی مقاومت انسولین را بالا ببرد، پس‌ازآن مقدار w/v ۵٪-۱٪ PEG را در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده به مدت دو ساعت در دمای ۳۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد و با دور ۵۰۰ rpm حل می‌کنیم و محلول انسولین را با استفاده سرسرنگی ۰/۲۲ میکرونی عبور داده و به‌صورت قطره‌قطره ای به مدت مشخص به محلول PEG که توسط حمام یخ به دمای اتاق رسیده اضافه می‌کنیم و با دور ۵۰۰ rpm هم زده شد.

تهیه ژل ژلان

ابتدا، برای تهیه ژل ژلان مقدار معینی از آب دیونیزه شده را در بازه دمایی ۷۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسانیم. سپس مقدار معینی از ژلان را در آب دیونیزه شده در بازه دمایی ۷۰-۲۰ درجه‌سانتی‌گراد حل می‌کنیم و به‌وسیله همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰۰ rpm هم زده، که ژلان به‌صورت کامل در آن حل‌شده و هیچ گونه آثاری از آن در آب دیونیزه دیده نشد، دمای

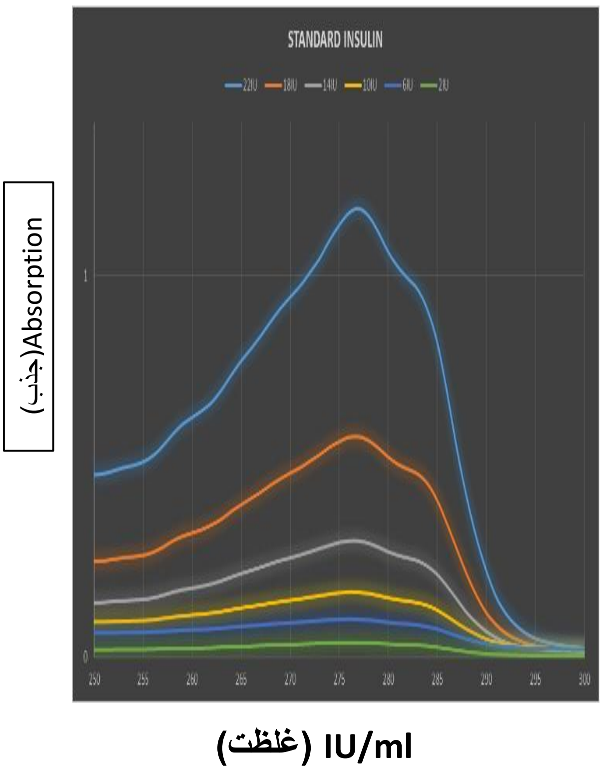
محلول را با استفاده از حمام یخ به دمای اتاق می‌رسانیم و سپس محلول انسولین + PEG را به‌صورت قطره‌قطره به مدت مشخص به محلول ژلان اضافه نمودیم و بعد یون روی سولفات با درصد وزنی w/v ۲۵٪–۱۵٪ به محلول ژلان اضافه‌شده و در دمای اتاق تشکیل ژل داده. توجه داشته باشید تمامی مراحل باید به‌دوراز نور مستقیم انجام شود زیرا انسولین بسیار به نور حساس می‌باشد و اگر برای مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق و هوای آزاد و نور مستقیم خورشید قرار داشته باشد فاسد می‌گردد.

رهاسازی انسولین بارگذاری شده در ژل حاوی انسولین برای این منظور، مقدار مشخصی از ژل حاوی انسولین به ۰/۱ لیتر بافر فسفات PBS(بافر فسفات سالین) با pH برابر با ۷/۴ افزوده شد. ظرف‌های حاوی این مخلوط به گرم‌خانه تکاننده با دمای $37\ C°$ منتقل شد. سپس، در فواصل زمانی مشخص از محلول‌ها طیف uv-vis گرفته شد، که نشان‌دهنده مقدار مشخص انسولین می‌باشد که در بخش نتایج و بحث توضیح می‌دهیم.

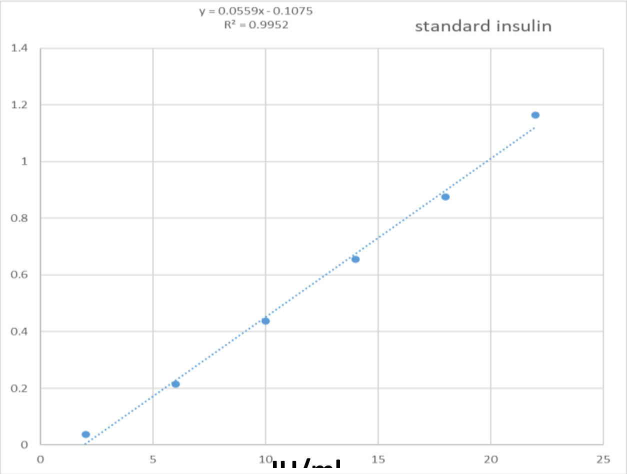
نتایج و بحث

صمغ ژلان

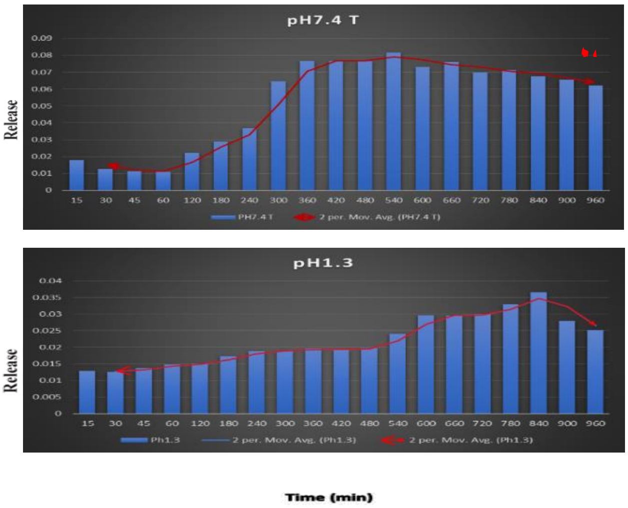
صمغ ژلان پلی ساکارید خارج سلولی می‌باشد که توسط باکتری سودوموناس الودا ۲۷ تولید می‌شود. ژلان پلی ساکاریدی خطی، آنیونی و متشکل از تکرار واحدهای گلوکز، رامنوز و اسید گلوکورونیک است. برای بررسی انسولین در رهایش آن نیاز به نمودار کالیبراسیون (شکل ۱)(یک (IU) برابر با ۴۵/۵ میکروگرم انسولین می‌باشد) داریم. ابتدا غلظت‌های مختلفی از محلول‌های آبی انسولین توسط افزودن مقادیر متفاوت آب مقطر به محلول اولیه انسولین تهیه‌شده و سپس به‌منظور پیدا کردن بیشینه جذب که در محدود ۲۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر می‌باشد، که بیشترین جذب برای انسولین در ۲۷۶ نانومتر تحت طیف‌سنجی مرئی–ماوراءبنفش به دست آمد. در مرحله بعد نیازمند نمودار استاندارد بیر–لمبرت (شکل ۲) یک (IU) برابر با ۴۵/۵ میکروگرم انسولین می‌باشد) هستیم که بر اساس جذب نمودار uv-vis رسم شد. این نمودار استاندارد رابطه بین جذب در طول‌موج بیشینه و غلظت انسولین موجود در نمونه را مشخص می‌کند. در آزمایش‌های مربوط به سنجش روند آزادسازی و رهایش انسولین از نانوژل‌ها در محیط آزمایشی دستگاه گوارش (شرایط برون تنی) مورداستفاده قرار گرفت؛ بنابراین غلظت مقادیر نامعلوم انسولین بر اساس میزان جذبشان در طول‌موج بیشینه انسولین مشخص گردید.



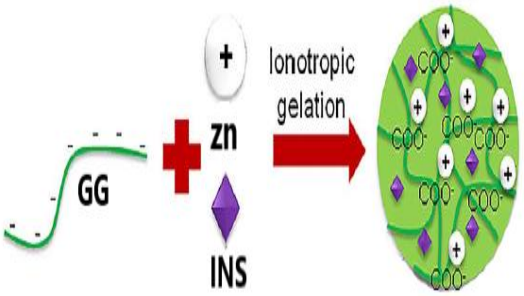
شکل ۱ - جذب محلول های استاندارد انسولین در ناحیه فرابنفش



شکل ۲- نمودار استاندارد انسولین (نمودار بیر-لمبرت)



شکل ۳- نمودار رهاسازی انسولین در ۹۶۰ دقیقه (الف) در بافر ۷/٤pH (ب) در بافر ۱/۳pH



شکل ٤ - شماتیک شکل‌گیری انسولین در ساختار ژلان

رهاسازی انسولین

به‌منظور شبیه‌سازی شرایط دستگاه گوارش، در تمامی آزمایشات از محلولی شامل PBS برای شبیه‌سازی شرایط روده ۷/۴pH وشبیه‌سازی بافر معده در pH ۱/۳ تنظیم‌شده و در دمای C° ۳۷ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. برای بررسی رهایش انسولین از نانوژل تهیه‌شده، شرایط دستگاه گوارش را شبیه‌سازی کرده و مقادیر مشخصی از نانوژل‌های حاوی انسولین در ظروفی حاوی حجم مشخص به‌وسیله کیسه دیالیز ۱۲ کیلو دالتون که از قبل آن را آماده کرده‌ایم، دو سر آن را با گیره‌های مخصوص بسته و در محلول بافر قرار داده شد. ظروف حاوی بافر هریک در زمان تعیین‌شده پس از رهاسازی انسولین در محلول بافر شبیه‌سازی‌شده مورد طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش قرار گرفت.

در شبیه‌سازی بافر محیط روده که ۴ بازه اول آن ۱۵ دقیقه‌ای و ۱۹ بازه زمانی یک ساعت برای هر آزمایش در نظر گرفته شد. بررسی رهایش در شرایط معده تا ۲ ساعت انجام شد ولی (زمانی که معمولاً مواد غذایی در معده باقی می‌مانند) برای سنج بهتر تا ۱۶ ساعت این رهایش را در محیط شبیه‌سازی‌شده معده انجام دادیم. پس‌ازآن همانند مرحله قبل شرایط شبیه‌سازی روده تا ۱۶ ساعت دنبال گردید.

به‌منظور اندازه‌گیری مقدار انسولین آزادشده در شرایط و زمان‌های مختلف، مقدار مشخصی از محلول حاوی انسولین که از نانوژل آزاد و در بافر رهایش می‌یابد، جداشده و برای اندازه‌گیری در محدوده طول‌موج جذبی انسولین (۲۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر) مورداندازه‌گیری جذب مرئی- ماوراءبنفش قرار گرفت. اندازه‌گیری‌ها به‌منظور دستیابی به نتایجی دقیق‌تر ۳ مرتبه تکرار شدند. درنهایت با استفاده از نمودار استاندارد بیر- لمبرت (که پیش‌تر معرفی شد) مقادیر انسولین رهاشده از نانوژل براساس مقدار مشخص جذب اندازه‌گیری و سپس محاسبه شدند. در این بخش، مدت ۹۶۰ دقیقه رهاسازی انسولین در محلول بافر فسفات برابر باpH ۷/۴ و محلول بافر HCL برابر با pH ۱/۳ انجام شد و نتایج با طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی موردبررسی قرار گرفت. در

شکل ۳ (الف) رهاسازی انسولین را نشان می‌دهد. براساس این شکل پس از ۹۶۰ دقیقه آزمون رهایش و در زمان ۵۴۰ دقیقه بیشترین رهاسازی انسولین راداریم و جذب آن تقریباً برابر ۰٫۰۸۱ می‌باشد و در شکل ۳ (ب) پس از ۹۶۰ دقیقه و در زمان ۸۴۰ دقیقه بیشترین رهایش را داشته که تقریباً برابر ۰٫۰۳۶ می‌باشد. شیب ملایم نمودارها در هر دو آن‌ها بیان‌کننده بارگذاری موفق انسولین و آزادسازی آهسته آن‌ها است و این موضوع را اثبات می‌کند که در این ترکیب جذب سطحی انسولین اتفاق نیفتاده زیرا منجر به آزادسازی ناگهانی انسولین نشده است. براساس این توضیحات مقدار جذب و رهاسازی در بافر اسیدی ما شاهد رهایش کم انسولین هستیم زیرا ژلان در مقابل محیط اسیدی مقاوم می‌باشد و توانایی حفظ مولکول‌های انسولین بیشتری را دارا می‌باشد و در مقابل آنزیم‌ها نیز مقاوم می‌باشد همچنین اضافه نمودن یون روی سولفات باعث ایجاد پیوندهای قوی بین ژلان و یون‌ها می‌شود که استحکام و سرعت تشکیل ژل را در دمای بالا فراهم می‌کند و همچنین بر روی نرخ رهایش انسولین اثر مثبت گذاشته است که این نکته مثبتی می‌باشد و بالعکس در محیط بافر قلیایی، مقدار رهایش بیشتری داریم (جدول-۱) علت آن این است که ژلان در محیط قلیایی به‌صورت آهسته دچارِ تورم شده و باعث رهایش آهسته انسولین می‌شود و همچنین حضور شکل هگزامری انسولین به خاطر اضافه نمودن نمک روی می باشد، از رهایش ناگهانی انسولین جلوگیری می‌کند (شکل ۴)، همراه بودن PEG باعث تسهیل انتقال انسولین و افزایش مقاومت آن می‌شود و نیز به علت

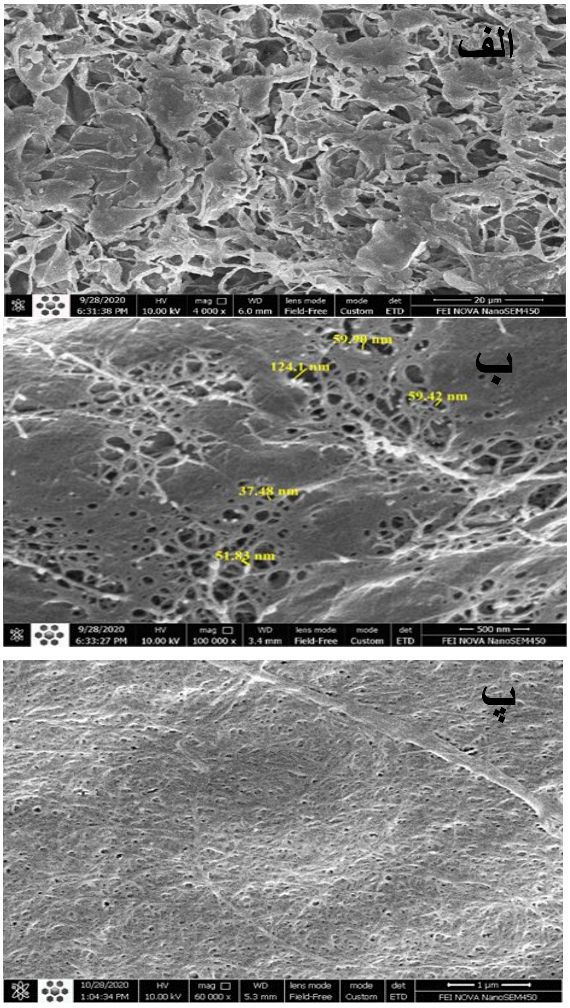
پیوند هایی که با ژلان ایجاد کرده باعث به تأخیر افتادن تورم ژلان شده که برای رهایش انسولین در محیط روده ایده آل می‌باشد.

جدول ۱- میزان جذب (UV-VIS)انسولین در بافرهای معده و روده

Buffer	t (min)	min (A)	max (A)
بافر 1.3 pH	960-15	0.01262	0.036550
بافر 7.4 pH	960-15	0.01098	0.081685

میکروسکوپ الکترونی روبشی

در این قسمت جهت بررسی اثر صمغ ژلان بر ساختار شبکه نانوژل، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌هاتهیه شد. در خصوص نانوژل‌ها، مقایسه تصاویر به‌دست‌آمده نشان می‌دهد نمونه صمغ ژلان (شکل ۵ الف) دارای شبکه ناپیوسته و تقریباً نامنظمی می‌باشد. درصورتی‌که با افزودن یون روی سولفات (شکل ۵ ب) شبکه ژل تغییر کرده و ساختار پیوسته و منظم‌تر شده، دیواره‌های شبکه ژل، شکل متراکم‌تری به خود گرفته و در قسمت‌هایی این تراکم حفرات بیش‌تر از سایر نقاط بوده و تخلخل نانوژل منظم‌تر از حالت قبل شده است. با اضافه کردن PEG به همراه انسولین (شکل ۵ پ) ساختار متخلخل‌تر و حفرات دارای پیوستگی و پراکندگی منظم‌تری شده. به نظر می‌رسد افزایش تخلخل در ساختار نانوژل‌ها با افزوده شدن ژلان و PEG، انسولین، یون روی سولفات به دلیل نیروهای الکتروستاتیک بین آن‌ها و ایجاد ناسازگاری ترمودینامیکی می‌باشد. از طرفی مقدار یون روی سولفات (شکل ۴) به‌عنوان عامل ایجاد پیوند و اتصالات بین گروه‌های دارای بار منفی در ژلان می‌تواند در سرعت تشکیل ژل و پایداری آن اثرگذار باشد. درنتیجه یون‌ها مثبت سرعت تشکیل ژل در شکل‌گیری ساختار نهایی شبکه‌ای نانو ژل‌ها، اهمیت به سزایی دارند.



شکل ۵ -تصاویر مختلف از ژلان (الف) تصویر SEM ژلان پس از فیریزدرایر (ب) تصویر SEM ژلان و یون روی سولفات پس از فیریزدرایر (پ) تصویر SEM ژلان و یون روی سولفات و PEG و انسولین پس از فیریزدرایر.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این پژوهش تلاش شد تا یک سامانه دارورسانی کنترل‌شده باقابلیت خوراکی برای انسولین طراحی شود تا از این طریق بر مشکل اسید معده و تجزیه شدن آن توسط آنزیم‌های روده در فرم خوراکی غلبه کرده و بدین ترتیب جایگزینی برای مصارف تزریقی آن ارائه دهیم. بررسی رهایش انسولین در محیط شبیه‌سازی معده و روده در مدت‌زمان ۱۶ ساعت این نتیجه حاصل شد که نانوژل ژلان حاوی انسولین، مقاومت بالایی در محیط اسیدی از خود نشان داده و در محیط روده رهایش قابل قبولی داشته است. بر این اساس امکان تشکیل نانوژل با افزودن غلظت بهینه نمک روی به آن در زمان شکل‌گیری ژل باعث پایداری و نظم بیشتر حفرات در ساختار ژلان و استحکام آن می‌شود. همچنین یون روی سلفات که یکی از عوامل افزایش سرعت تشکیل ژل و افزایش استحکام آن است، به دلیل پیوندهای قوی الکتروستاتیکی که در ساختار ژلان ایجاد می‌کند موجب تغییر و بهبود ویژگی‌های عملکردی ساختار آن شده و نیز بر روی مقدار و نحوه خروج انسولین از نانوژل‌ها اثر مثبت داشته است. با اضافه نمودن PEG به انسولین باعث بهینه شدن ساختار حفرات ژلان و افزایش مقاومت حرارتی، مکانیکی و زیستی انسولین شده‌ایم. با تغییر غلظت ژل، نوع و مقدار یون‌های بکار رفته در آن امکان ایجاد طیف گسترده‌ای از نانوژل‌ها با ویژگی‌های مختلف رئولوژیکی و شبکه‌ای، متخلخل و ساختاری را می‌توانیم فراهم کنیم. به‌عبارت‌دیگر دانش مکانیسم تأثیر صمغ ژلان بر حفاظت از پروتئین انسولین در مقابل اسید معده و آنزیم‌های روده، دید مناسبی را برای فرمولاسیون مواد دارویی و ایجاد ساختار مناسب در آن‌ها را فراهم می‌کند که این نتایج به‌دست‌آمده بسیار نویدبخش بود و مصرف انسولین را به‌صورت خوراکی امکان‌پذیر می کند.

تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله از استاد گرامی جناب آقای دکتر محمدحسن لقمانی تشکر می‌کنم و همچنین از دانشگاه گیلان به دلیل فراهم آوردن امکانات انجام این کار پژوهشی قدردانی می‌شود.

منابع

[1] American Diabetes Association Diagnosis andclassification of diabetes mellitus. Diabetes Care 33(Suppl 1):62–69(2010)

[2] Ross SA, Gulve EA, Wang M.Chemistry and biochemistry of type 2 diabetes. Chem Rev104(3):1255–1282. (2004)

[3] Mo R, Jiang T, Di J, Tai W, Gu Z. Emerging micro- and nanotechnology based synthetic approaches for insulin delivery. Chem Soc Rev 43(10):3595–3629 . (2014)

[4] Disanto RM, Subramanian V, Gu Z. Recent advances in nanotechnology for diabetes treatment.Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol 7(4):548–564)2016.(

[5] Ahmad A, Othman L, Zaini A, Chowdhury EH Oral nano-insulin therapy: current progress on nanoparticle-based devices for intestinal epithelium-targeted insulin delivery. J Nanomed Nanotechnol 4:007 (2012).

[6] Sharma G, Sharma AR, Nam JS, Doss GPC, Lee SS. Nanoparticle based insulin delivery system: the next generation efficient therapy for type 1 diabetes. J Nanobiotechnol 13(74):1–13.) 2015(

[7] Kumari A, Yadav SK, Yadav SC Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. Colloids Surf B Biointerfaces 75(1):1–18. (2010)

[8] Hall JB, Dobrovolskaia MA, Patri AK, McNeil SE Characterization of nanoparticles for therapeutics. Nanomedicine 2(6):789–803.) 2007(

[9] Sahiner N, Godbey WT, McPherson GL, John VT Microgel, nanogel and hydrogel-hydrogel semi IPN composites for biomedical applications: synthesis and characterization. Colloid Polym Sci 284(10):1121–1129. (2006)

[10] Chen HY, Zhang J, Gu YQ Characterizationof target effect of nano-hydrogel by near-infrared fluorescent quantum dots. In Proceedings of International Symposium on Biophotonics, Nanophotonics and Metamaterials. IEEE, Hangzhou, pp 42–45. (2006)

Preparation of Oral Insulin based on Biomass Compatible Polymer Gellan

Ali Tavackolimehr [a], Mohammad Hassan Loghmani

Abstract:

Diabetes is one of the most common metabolic diseases in the world. Diabetes is caused by a decrease in the production of insulin in the body or a decrease in the effect of insulin on the metabolism of sugars, which patients control their blood sugar by injecting insulin. Insulin injection causes infection, pain, itching and inflammation, thickening of the skin, skin rashes, and pimples around the injection site, which are the side effects of insulin injection. The aim of this study is to cover oral insulin, which is the easiest and most pleasant way to prescribe protein drugs, as well as to build efficient systems, such as biocompatible nanopolymers, that can be a good way to protect sensitive drugs such as insulin. In this study, gelan nanocarriers were fabricated using ion gel formation method and then PEG polymer was added to it to improve and stabilize insulin to increase the ability of insulin to transfer from the intestinal cell wall and also increase the resistance of gelan nanostructures against stomach acid and Intestinal enzymes also strengthen the ability to control the slow release of insulin by the biocompatible polymer PEG. The structural properties of nanocarriers were examined by scanning electron microscopy (SEM). In the next step, the drug (insulin) was loaded into the nanogel structure by ion gel method and its release from nanocarriers in vitro was performed by visible-ultraviolet spectroscopy. The nanostructures were able to absorb (transmittance 0.036550) their insulin content in the simulated conditions, in the acidic environment of the stomach and release it in their target area, the intestinal environment with a high absorption (Transmittance 0.081685). It is envisaged that the produced nanostructures can be used as a suitable option for a biocompatible and biodegradable, cheap and efficient oral insulin nanoparticle, considering the optimal efficiency of nano-scale gelan.

Keywords: Oral insulin1; Biocompatible nano polymer; Diabet, Blood sugar; Drug delivery systems

*Corresponding author: tavackolimehr@yahoo.com

مقاله ۱۰۲۸

استفاده از حلال با دمای اتکتیک عمیق کولین کلرید/ اتیلن گلیکول در ساخت غشاهای پلیمری به منظور تصفیه پساب رنگی

وحید وطن‌پور*[۱]، احمد دهقان[۱]، علیرضا حریفی مود[۲]

۱- دانشگاه خوارزمی تهران، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی
۲- دانشگاه خوارزمی تهران، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک

چکیده: *در این پژوهش ما، گزارشی از ساخت غشاء نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون و اصلاح آن توسط حلال با نقطه اتکتیک پایین به عنوان یک عامل اصلاح کننده جدید ارائه شده است. حلال با نقطه اتکتیک پایین با ترکیب کردن اتیلن گلیکول و کولین کلراید ساخته شد. حلال با نقطه اتکتیک پایین به عنوان یک افزودنی آب‌دوست جهت اصلاح غشاء پلی‌اتر سولفون/حلال با نقطه اتکتیک پایین با استفاده از فرایند جدایش فاز ناشی از ضدحلال به محلول ریخته گری غشاء افزوده شد، غشاءهای حاصل توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه‌گیری زاویه تماس و آزمایش هیدرولیکی آب مقطر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. عملکر غشاءها توسط توانایی جداسازی ماده رنگ‌زا نیز ارزیابی شد. اثر بارگذاری غلظت‌های متفاوت حلال با نقطه اتکتیک پایین بطور سیستماتیک بر عملکرد غشا نیز بررسی شد. بیشترین مقدار شار آب مقطر مربوط به غشاء ۲ درصدوزنی حلال با نقطه اتکتیک پایین بود که این شار ۲۳ برابر غشاء پلی‌اتر سولفون خالص و ۱/۳ برابر غشا پلی‌اتر سولفون/پلی‌وینیل پیرولیدون بوده است. میزان پس‌زنی ماده رنگ‌زا برای تمام غشاءهای اصلاح شده بیش از ۹۹٪ بوده است. نتایج نشان داد که حلال با نقطه اتکتیک پایین عامل تخلخل‌ساز خوبی نیست اما افزودنی آبدوست مناسب جهت اصلاح غشاء پلی‌اتر سولفون می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *حلال با نقطه انکتیک پایین، نانوفیلتراسیون، افزودنی آب‌دوست، محافظت از محیط زیست*

مقدمه

جمعیت جهان به سرعت در حال رشد است و در نتیجه نیاز به آب آشامیدنی تازه افزایش می‌یابد. از هر شش نفر که روی زمین زندگی می‌کنند یک نفر دسترسی به آب آشامیدنی تازه و تمیز ندارد [۱]. این موضوع اهمیت تصفیه آب را نشان می‌دهد. فیلتراسیون غشائی یکی از روش‌های تصفیه آب و پساب می‌باشد که مزایا و معایب خود را دارد.

گرفتگی مهم‌ترین نگرانی در فرایند جداسازی غشائی می‌باشد. گرفتگی غشاء باعث کاهش شار، کوتاه شدن عمر غشاء و افزایش هزینه به دلیل ایجاد فشار بیشتر می‌شود [۲]. برای کاهش اثرات گرفتگی می‌توان غشاءها را اصلاح کرد. اصلاحات می‌تواند بر روی خواص آب‌گریزی، بار سطحی، زبری سطح، توزیع اندازه منافذ و گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح غشاء صورت پذیرد. تحقیقات نشان داد که اضافه کردن افزودنی‌ها به مرحله ساخت غشاءهای پلیمری ویژگی ضد گرفتگی، آب‌دوستی و شار آب غشاء را افزایش می‌دهد [۳].

حلال‌های با نقطه اتکتیک پایین (از این پس حلال اتکتیک نامیده خواهد شد)، حلال‌های جدیدی هستند که از یک مخلوط

*vahidvatanpour@khu.ac.ir

اتکتیک شامل یک اسید و یک باز لویس یا برونستد که می‌تواند حاوی گونه‌های مختلف آنیونی یا کاتیونی باشد تشکیل شده‌اند. برهم‌کنش موجود بین پذیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) و دهنده پیونده هیدروژونی (HBD) سازنده حلال اتکتیک بطور عمده پیوند هیدروژنی بوده، هر چند که نیروهای الکترواستاتیکی و نیروهای واندروالسی نیز وجود دارند [۴]. در تعداد کمی از مطالعات گذشته از حلال‌های اتکتیک جهت اصلاح و بهبود غشاءهای پلیمری استفاده شده‌است. گروه تحقیقاتی بن‌جیانگ و همکاران با استفاده از حلال‌های اتکیتیک اقدام به اصلاح غشاء پلیمری تصفیه آب کردند [۵, ۶]. با افزودن حلال اتکیتک به محلول ریخته‌گری شار و خواص ضد گرفتگی غشاءهای اصلاح شده بهبود یافت اما میزان پس‌زنی این غشاءها کمی کاهش یافته.

در این پژوهش جهت اصلاح غشا پلی‌اتر سولفون از حلال اتکتیک کولین کلراید/اتیلن گلیکول استفاده شده است. ابتدا با روش حرارتی حلال اتکتیک سنتز شد و سپس به عنوان یک افزودنی آب دوست به محلول ریخته‌گری غشا افزوده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز زاویه تماس خواص غشاء مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد غشاء با استفاده از تست هیدرولیکی و جداسازی ماده رنگ‌زا نیز بررسی شد.

بخش تجربی

جهت ساخت غشاء پلی‌اتر سولفون، پلیمر پلی‌اتر سولفون با وزن مولکولی g/mol ۵۸۰۰۰ از شرکت BASF آلمان تهیه شد. پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP) با وزن مولکولی g/mol ۲۹۰۰۰ از سیگما-آلدریچ خریداری گردید. برای بررسی کارایی جداسازی غشاء ماده رنگ‌زا سبز ۱۹ از شرکت شیمی بویاخ ساز ایران خریداری شد. جهت تهیه حلال اتکتیک (DES) کولین کلراید (ChCl) و اتیلن گیلیکول (EG) به ترتیب از شرکت EXIR (وین اتریش) و مرک آلمان تهیه شد. دی‌متیل استامید (DMAc) به عنوان حلال از مرک خریداری شد.

برای تهیه حلال اتکتیک g ۱۵/۵۲ کولین کلراید و g ۱۳/۷۸ اتیلن گلیکول درون یک بالن ته گرد مخلوط شدند سپس مخلوط در دمای K ۳۵۳/۱۵ تا رسیدن به یک مایع همگن و شفاف حدود ۴ ساعت همزده شد [۷].

غشاء صفحه‌ای پلی‌اتر سولفون با روش جدایش فاز ناشی از ضد حلال (NIPS) تهیه شد [۸]. ۱۸ درصد وزنی پلی‌اتر سولفون و ۱ درصد وزنی پلی‌وینیل پیرولیدون با درصد متفاوت حلال اتکتیک نسبت به پلیمر (wt% ۰/۵، ۱، ۲ و ۴) در حلال دی‌متیل استامید حل شد. مخلوط حاصل برای بدست آمدن محلول ریخته‌گری همگن در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت شدیداً بهم زده شد و بعد محلول جهت گاز زدایی ۴ ساعت درون آون قرار گرفت. سپس، جهت جداسازی، محلول ریخته‌گری با استفاده از فیلم کش با ضخامت µm ۱۷۰ روی صفحه شیشه‌ای کشیده شد و بلافاصله درون حمام آب اسمز معکوس با دمای °C ۲۵ قرار گرفت و بعد از آن جهت حذف باقی‌مانده حلال غشاء حاصل به مدت ۲۴ ساعت درون آب تازه قرار گرفت.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Zeiss, Germany) جهت مشاهده مورفولوژی سطح و مقطع عرضی، غشاء بعد از پوشش دهی غشاء با لایه‌ای از طلا استفاده شد. برای تصویر برداری از مقطع عرضی، نمونه‌های غشائی بعد از غوطه‌وری در نیتروژن مایع شکسته شدند.

برای بررسی رفتار فیلتراسیون غشاء، سیستم فیلتراسیون ته‌بسته با چهار سل همزن دار از جنس استیل که قادر به تست غشاء با سطح موثر cm^2 ۱۹/۶۲ بود مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا برای کاهش اثر تراکم و داشتن شار پایدار غشاءها در فشار bar ۴ متراکم شدند. بعد از آن، شار آب خالص (PWF, J_0) در فشار bar ۳ مورد ارزیابی قرار گرفت. شار آب خالص توسط معادله (۱) محاسبه شد.

$$J = \frac{V}{A\Delta t} \qquad (۱)$$

در این معادله V، A و Δt به ترتیب حجم محلول تراوش یافته، مساحت موثر غشاء و زمان فیلتراسیون می‌باشد.

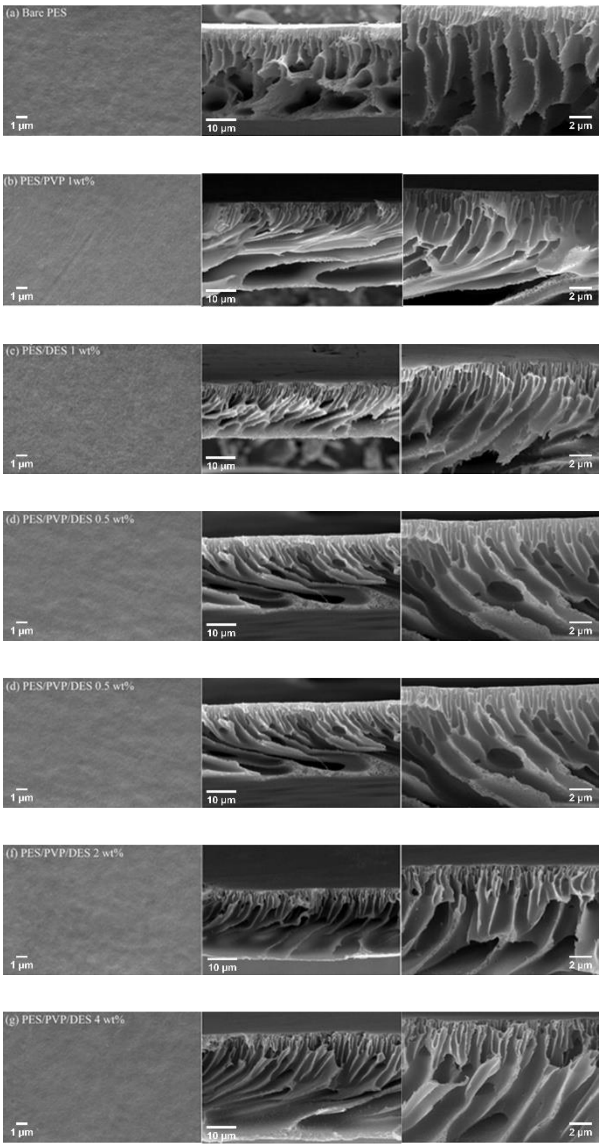
جهت بررسی عملکرد جداسازی از محلول ppm ۱۰۰ ماده رنگ‌زا سبز ۱۹ استفاده شد و میزان پس‌زنی غشاءها با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد.

$$R(\%) = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100 \qquad (۲)$$

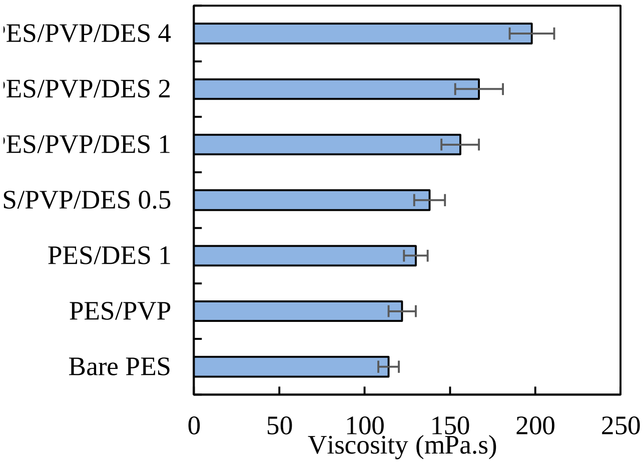
در این معادله C_p و C_f به ترتیب غلظت رنگ و پروتئین در محلول تراوش یافته و خوراک می‌باشند.

نتایج و بحث

شکل (۱) تصاویر SEM مقطع عرضی و سطح غشاءها را نشان می‌دهد. همه غشاءها ساختار نامتقارن معمول را نشان می‌دهند. زمانی که حلال اتکتیک با غلظت wt% ۱ به محلول ریخته‌گری افزوده می‌شود میزان تخلخل غشاء تغییری چشم گیری نداشته در حالی که افزودن پلی‌وینیل پیرولیدون با غلظت wt.% ۱ تغییرات چشم گیری در تخلخل ایجاد می‌کند و همچنین باعث تشکیل ماکرو حفرات در قسمت انگشت مانند می‌شود. مشهود است که با ترکیب شدن غلظت‌های مختلف حلال اتکتیک درون محلول ریخته‌گری عرض ساختارهای انگشت مانند افزایش می‌یابد و ماکرو حفرات وسیعی ظاهر می‌شود. زمانی که مقدار حلال اتکتیک wt.% ۲ است منافذ انگشت مانند همراه با بهترین پیوستگی منافذ عریض‌تر شدند. با افزایش مقدار حلال اتکتیک به wt.% ۴ تشکیل ماکرو حفرات متوقف شد. همچنین، با افزایش مقدار حلال اتکتیک، ضخامت غشاءهای ساخته شده افزایش یافت که می‌توانند بر روی شار غشاء اثر گذار باشند. تغییر در مورفولوژی غشاء ممکن است با توجه به مکانیسم جدایش فاز در فرایند جدایش فاز توضیح داده شود. وجود حلال اتکتیک در محلول ریخته‌گری باعث افزایش ناپایداری ترمودینامیکی محلول گردد که می‌تواند روند جدایش فاز را افزایش داده و در نتیجه باعث افزایش در تخلخل و بزرگ‌تر شدن ساختارهای انگشت مانند شود [5]. همان طور که از شکل (۲) پیداست، بطور پیوسته با افزایش غلظت حلال اتکتیک گران‌روی محلول ریخته‌گری نیز افزایش می‌یابد. بر این اساس، زمانی که مقدار حلال اتکتیک بیش از wt.% ۲ بود، اثر گران‌روی مانع از جدایش فاز می‌شود. بنابراین این امر موجب تشکیل تخلخل پایین‌تر و نیز منافذ کوچک‌تر در زمینه غشاء می‌شود. هنگامی که مقدار حلال اتکتیک کمتر از wt.% ۲ است، افزایش آب‌دوستی محلول ریخته‌گری نقشه کلیدی در تشکیل ماکرو حفرات را دارد و از این رو باعث ایجاد مورفولوژی با تخلخل بالا می‌گردد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح و مقطع عرضی غشاءهای پلی‌اتر سلفون ساخته شده با دو بزرگ نمایی متفاوت



شکل ۲- افزایش گران‌روی محلول ریخته‌گری پلی‌اتر سولفون با ترکیب شدن با حلال اتکتیک

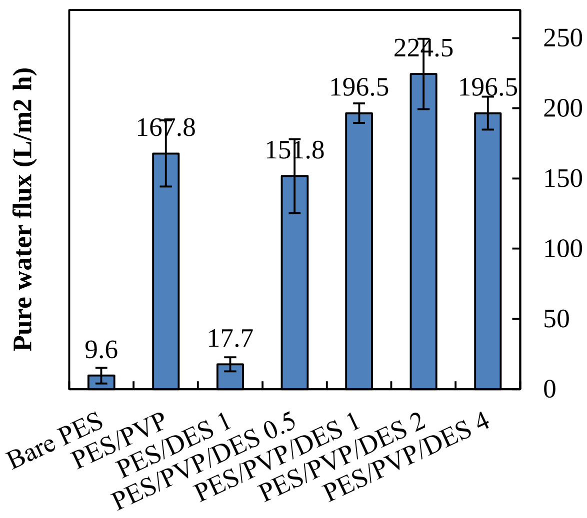
علاوه بر این، شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشاء را ارائه می‌دهد. همانطور که به نظر می‌رسد، سطح غشاءها نرم و بدون ترک خوردگی است که نشان می‌دهد غشاءهای مخلوط شده با حلال اتکتیک ترد و شکننده نیستند و دارای دوام خوبی می‌باشند.

جدول (۱) گزارش اندازه‌گیری زاویه تماس غشاءهای نانوفیلتراسیون ساخته شده را نیز ارائه می‌دهد. زاویه تماس کمتر نشان دهنده آب‌دوستی بیشتر سطح غشاء می‌باشد. همانطور که در جدول نشان داده شده است، زاویه تماس با ترکیب شدن حلال اتکتیک درون زمینه پلی‌اتر سولفون بطور چشم‌گیری کاهش یافته است. افزودن مقدار بیشتر حلال اتکتیک منجر به کاهش زاویه تماس می‌گردد و در نتیجه آب‌دوستی غشاء افزایش می‌یابد. این کاهش نشان می‌دهد که بعد از جدایش فاز مقداری از حلال اتکتیک درون غشاء پلی‌اتر سولفون باقی‌مانده و باعث آب‌دوستی غشاء شده است. حضور حلال اتکتیک آب‌دوست در سطح غشاء مسئول کاهش زاویه تماس می‌باشد.

جدول ۱- میزان زاویه تماس غشاءهای ساخته شده

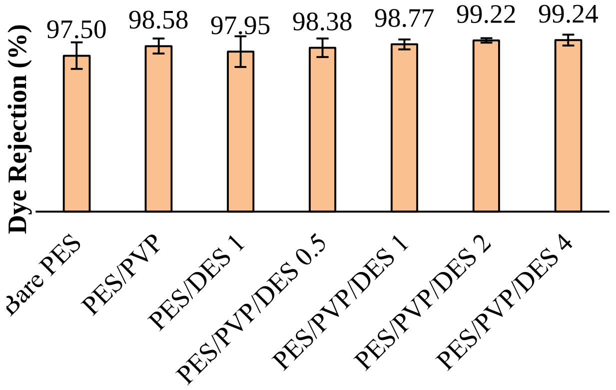
زاویه تماس (درجه)	اسم غشاء
۵۵/۶±۳/۱	Bare PES
۵۱/۸±۳/۲	PES/PVP
۴۸/۲±۱/۹	PES/DES 1 wt.%
۴۷/۰±۳/۱	PES/PVP/DES 0.5 wt.%
۴۵/۸±۲/۷	PES/PVP/DES 1 wt.%
۴۴/۵±۲/۴	PES/PVP/DES 2 wt.%
۴۲/۳±۳/۳	PES/PVP/DES 4 wt.%

جهت بررسی اثر حلال اتکتیک بروی کارایی فیلتراسیون غشاء پلی‌اتر سولفون، یک سری غشاء با مقادیر متفاوت حلال اتکتیک ساخته شد و نتایج آن‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که شار آب خالص غشاء ترکیب شده با پلی‌وینیل پیرولیدین ۱۸ مرتبه بیشتر شده است. این اتفاق نشان دهنده توانایی حفره‌سازی خوب پلی‌وینیل پیرولیدین می‌باشد. با این حال، با افزودن wt.% ۱ حلال اتکتیک بدون پلی‌وینیل پیرولیدین درون محلول ریخته‌گری پلی‌اتر سولفون، شار آب تقریباً دو برابر شد در حالی که تخلخل این غشاء در کامل تعجب نسبت به غشاء پلی‌اتر سولفون خالص مقداری افت کرده است. از این رو، افزایش شار غشاء ترکیب شده با حلال اتکتیک ربطی به افزایش تخلخل ندارد بلکه می‌تواند مربوط به بهبود آب‌دوستی باشد. در مقدار ثابت پلی‌وینیل پیرولیدون (wt.% ۱)، هنگامی که مقدار حلال اتکتیک افزایش می‌یابد شار آب مقطر تا غلظت wt.% ۲ از حلال اتکتیک افزایش و سپس در غلظت wt.% ۴ حلال اتکتیک کاهش می‌یابد. افزایش شار آب مقطر غشاء اصلاح شده نسبت به غشاء خالص را می‌توان با افزایش آب‌دوستی غشاء در غلظت‌های مختلف حلال اتکتیک (جدول ۱) که موجب افزایش‌تر شوندگی غشاء می‌شود توضیح داد [۹]. با این حال، هنگامی که غلظت حلال اتکتیک به wt.% ۴ می‌رسد شار آب به کاهش می‌یابد. تصاویر SEM نشان داد که ضخامت غشاء wt.% ۴ افزایش داشته که می‌تواند باعث افزایش مقاومت هیدرولیکی غشاء شود.



شکل ۲- شار آب مقطر غشاءهای خالص و مخلوط در فشار ۳ bar

شکل (۳) میزان پس‌زنی ماده رنگ‌زا غشاء پلی‌اتر سولفون خالص و غشاءهای اصلاح شده را نشان می‌دهد. تمام غشاءهای نانوفیلتراسیون پس‌زنی بیش از ۹۷/۵٪ رنگ را نشان دادند. با افزودن حلال اتکتیک، پس‌زنی افزایش یافته و برای غشاءهای حاوی ۲ و ۴ درصد وزنی به ۹۹/۲٪ رسید. روند تغییر شار محلول رنگی نیز شبیه به روند تغییر شار آب مقطر اول بوده است. مطالعات پیشین نشان دادند که برهم‌کنش آب‌دوستی و یا پیوند هیدروزنی بین مولکولی بین حلقه‌های آروماتیک ملکول‌های رنگ مجار یکدیگر موجب خوشه‌ای و کلوخه شدن رنگ‌های محلول در آب می‌گردند [۱۰]. به همین دلیل ممکن است ملکول‌های ماده رنگ‌زا درون کانال‌های غشاء به دام افتند و یا توسط نیروهای فیزیکی روی سطح جذب شوند. علاوه بر این، حذف رنگ ممکن است به برهم‌کنش بین رنگ و حلال اتکتیک (برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین بار مثبت سطح حلال اتکتیک و بار منفی مولکول رنگ فعال سبز) نسبت داده شود [۱۱, ۱۲].



شکل ۳- نتایج حذف رنگ غشاءهای تهیه شده با استفاده از محلول ۱۰۰ ppm ماده رنگ‌زا سبز ۱۹

نتیجه گیری

در این کار، جهت بهبود کارایی جداسازی غشاء نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون، از حلال اتکتیک بطور موثر به عنوان اصلاح کننده سطح و عامل آب‌دوست استفاده شد. نتایج نشان دادکه افزودن حلال اتکتیک به حلال ریخته‌گری موجب ایجاد سطح صاف و بدون ترک ، تشکیل ماکرو حفرات در قسمت انگشت مانند، افزایش آب‌دوستی، حذف زیاد رنگ و نفوذ پذیری زیاد می‌شود. در میان غشاءهای با غلظت‌های متفاوت حلال اتکتیک، غشاء حاوی ۲ wt.% حلال اتکتیک دارای بیشترین شار آب مقطر (۲۴۱/۳ L/(m^2.h)) در فشار ۳ bar و حذف رنگ عالی (۹۹/۲ درصد) بود. شایان ذکر است که افزودن حلال اتکتیک با درصدهای متفاوت درون محلول ریخته‌گری کارایی غشاء را در بعضی موارد افزایش می‌دهد اما هر کدوم از آن‌ها ویژگی متفاوتی دارند. با توجه به نتایج به دست آمده از اثر حلال اتکتیک روی کارایی بالای غشاءهای نانوفیلتراسیون تهیه شده، حلال اتکتیک می‌تواند به عنوان یک افزودنی جدید برای ساخت غشاء معرفی شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه خوارزمی به دلیل حمایت مالی و فراهم کردن تجهیزات این پژوهش کمال تشکر را به جای می‌آورند.

منابع

[1] Sillanpää M., Shestakova M., Electrochemical water treatment methods: fundamentals, methods and full scale applications, *Butterworth-Heinemann.*, (2017).
[2] Abdullah N., Rahman M.A., Othman M.H.D., Jaafar J., Ismail A.F., Membranes and Membrane Processes: Fundamentals, in: Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, *Elsevier*., 45-70. (2018).
[3] Zahid M., Rashid A., Akram S., Rehan Z., Razzaq W., A comprehensive review on polymeric nano-composite membranes for water treatment, *J. Membr. Sci. Technol.*, 8: (2018).
[4] Pena-Pereira F., de la Calle I., Solvents and Eutectic Solvents, (2019).
[5] Jiang B., Zhang N., Wang B., Yang N., Huang Z., Yang H., Shu Z., Deep eutectic solvent as novel additive for PES membrane with improved performance, *Separation and Purification Technology*, 194: 239-248 (2018).
[6] Jiang B., Zhang N., Zhang L., Sun Y., Huang Z., Wang B., Dou H., Guan H., Enhanced separation performance of PES ultrafiltration membranes by imidazole-based deep eutectic solvents as novel functional additives, *Journal of Membrane Science*, 564:247-258(2018).
[7] Murakami Y., Das S.K., Himuro Y., Maeda S., Triplet-sensitized photon upconversion in deep eutectic solvents, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 30603-30615(2017).
[8] Vatanpour V., Ghadimi A., Karimi A., Khataee A., Yekavalangi M.E., Antifouling polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane fabricated from embedding polypyrrole coated multiwalled carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering: C*., 89: 41-51(2018).
[9] Oskoui S.A., Vatanpour V., Khataee A., Effect of different additives on the physicochemical properties and performance of NLDH/PVDF nanocomposite membrane, *Separation and Purification Technology,* 209: 921-935 (2019)
[10] Zhang L., Guan H., Zhang N., Jiang B., Sun Y., Yang N., A loose NF membrane by grafting TiO2-HMDI nanoparticles on PES/β-CD substrate for dye/salt separation, *Separation and Purification Technology,* 218: 8-19 (2019)
[11] Ali A.H., Tlaiaa Y.S., Nasir Z.A.R., Rdhaiwi A.Q., Photocatalytic degradation of reactive green-19 dye using nano ZnO catalyst, in: IOP Conference Series,*Materials Science and Engineering*., 454(1), 012027 (2018).
[12] Lawal I.A., Lawal M.M., Azeez M.A., Ndungu P., Theoretical and experimental adsorption studies of phenol and crystal violet dye on carbon nanotube functionalized with deep eutectic solvent, *Journal of Molecular Liquids.*, 288 :110895(2019).

Deep Eutectic Solvent as a Hydrophilic Additive in Modification of Polyethersulfone Membrane for Separation Improvement

Ahmad Dehqan [a], Vahid Vatanpour [a]*, Ali Reza Harifi-Mood[b]

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, 15719-14911, Tehran, Iran*

[b] *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, 15719-14911, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this research, fabricating and modifying of polyethersulfone (PES) nanofiltration membrane were reported by using deep eutectic solvents (DESs) as a novel modifier for the membranes. The applied DES was produced by mixing ethylene glycol (EG) and choline chloride (ChCl). DES was exploited as a hydrophilic additive into casting solution to formulate a novel PES/DES membrane by the non-solvent induced phase separation (NIPS) process. The PES/DES membranes were characterized by scanning electron microscope (SEM), contact angle measurement and hydraulic testing of distilled water. Their performances were evaluated by dye solution filtration test. The effects of different concentrations of DES loading were evaluated systemically on the membrane performance. The maximum pure water flux was for 2 wt% PES/polyvinyl pyrrolidone (PVP)/DES membrane, which it was 23 times of neat PES membrane (without PVP and DES) and 1.3 times of PES/PVP membrane. The dye rejection for all membranes was higher than 99% that showing suitable separation ability. The results showed that the ethaline DES is not a good pore former, but it is a good additive for modification of PES membrane.

Keywords: Deep eutectic solvents; Nanofiltration; Hydrophilic additives; Environmental protect.

*Corresponding author: vahidvatanpour@khu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۲۹

بررسی ایزوترم جذب متیلن بلو و قابلیت بازیابی بنتونیت فعال شده در فرآیند جذب آلاینده رنگ‌زا متیلن بلو از محلول آبی

اعظم دیناری[۱]، جعفر محمودی[۲*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان
۲- استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده: *هدف از این مطالعه حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی و بررسی قابلیت بازیابی جاذب استفاده شده می باشد. این مطالعات بر روی محلول‌های آبی متیلن بلو با غلظت‌های متفاوت بررسی شد. نتایج تجربی این آزمایشات به کمک ایزوترم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفت. از بنونیت فعال شده به عنوان جاذب استفاده شد. به منظور تعیین مشخصات جاذب از آنالیز FT-IR و XRDاستفاده شد. نتایج نشان می‌دهد داده‌های جذب با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت بسیار مناسبی دارد. همچنین بررسی قابلیت بازیابی جاذب بنتونیت به کمک آزمایش بازیابی انجام گرفت که طی دو مرحله، میزان تخریب ۱۰۰ درصدی برای محلول رنگی متیلن بلو حاصل شد. بر اساس نتایج به دست آمده بنتونیت به‌عنوان یک جاذب قوی، سریع ،کم هزینه و با قابلیت بازیابی برای حذف متیلن بلو شناخته شد.*

واژه های کلیدی: *جذب، بنتونیت، بازیابی جاذب ، متیلن بلو، ایزوترم*

مقدمه

ضرورت نیاز جهانی به آب سالم به همراه افزایش غلظت آلاینده‌های غیر قابل تجزیه زیستی باعث شده که متخصصان محیط زیست به دنبال ارایه روش های تصفیه پساب های صنعتی باشند. صنعت نساجی و رنگ‌ها بزرگترین واحد تولید کننده‌ی رنگ و از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست محسوب می‌شوند که حتی در غلظت‌های پایین، شفافیت و کیفیت آبهای سطحی را ازبین می‌برد [۱]. علاوه بر این، اثرات منفی بیولوژیکی و شیمیایی جدی بر محیط زیست دارند. از جمله ، کاهش قابلیت نفوذ نور تاثیر بر آب شرب، تولید گروه های آمین در تجزیه بی هوازی (سرطانزا بودن) و غیره[۲]. باتوجه به دلایل ذکرشده، فاضلاب های رنگی بایستی قبل ازتخلیه به محیط زیست به نحو مطلوبی تصفیه شوند[۳]. تاکنون روش‌های متعددی برای حذف رنگ از پساب‌های نساجی به کار گرفته شده است. جذب یکی از مهمترین تکنیکهای قابل قبول جهت کاهش غلظت رنگهای حل شده از محلولهای آبی است[۴].تاکنون جاذبهای مختلف دیگری همچون پوسته تخم مرغ، جاذب معدنی پامیس ، بنتونیت و پودر استخوان ماهی [۵] نیز برای حذف پساب رنگی مورد استفاده قرار گرفته اند. استفاده از جاذبهای با قیمت ارزان و با پتانسیل جذب بالا توسط محققین درحال توسعه می‌باشند که با مقدار مصرف کم، قدرت جذب بالایی داشته باشند. اخیراً بیشتر بررسی های محققان بر روی جاذبهایی متمرکز شده است که پایه طبیعی داشته

*Jafarmahmudi@du.ac.ir

و به مقدار فراوان در طبیعت موجود یافت می شوند و برای محیط زیست مضر نبوده و مقرون به صرفه باشند[۶]. از جمله این مواد بنتونیت می‌باشد. بنتونیت نوعی خاک رسی است که عمدتا از مونتموریلونیت تشکیل می شود. دارای رنگ‌¬های سفید، سبز کم رنگ، آبی کم رنگ تا کرم است . این نوع رس نرم و پلاستیک بوده و سطح چرب و صابونی دارد. ساختار بنتونیت شامل لایه های تتراهدرال(آلومینیوم و سیلیکا) و اکتاهدرال (آلومینیوم، آهن و منیزیم) می‌باشد که به آسانی در محلول‌های آبی به ذرات خیلی ریز تفکیک می شود. این سهولت جدایش بار باعث می شود که ذرات آن در محیط های قطبی مانند آب به خوبی پراکنده شوند. همچنین بنتونیت یون های قابل تعویض سدیم، منیزیم وکلسیم دارد و به جز زئولیت، بیشترین قابلیت تعویض یونی را در بین کانی ها دارا می‌باشد[۷]. در این مطالعه از بنتونیت فعال شده برای حذف آلاینده رنگی متیلن بلو از محلول آبی استفاده شده است. متیلن بلو یک ترکیب آروماتیک چندحلقه ای میباشد که در دمای اتاق به صورت جامد و به رنگ سبز تیره است. متیلن بلو یک ترکیب شیمیایی آروماتیک هتروسیکلیک با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ است. در دمای اتاق پودری به رنگ سبز تیره، بی بو و جامد است که زمانی که در آب حل می شود یک محلول آبی رنگ به دست می دهد . متیلن بلو دارای نقطه ذوب و جوش ۱۸۰ درجه سانتیگراد، مولاریته ۸۶٫۳۱۹ مول بر لیتر می باشد[[۲].

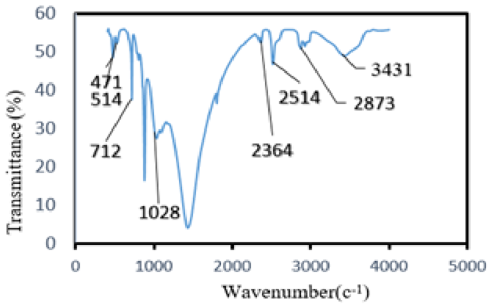
بخش تجربی

از بنتونیت منطقه سمنان، بعنوان جاذب و متیلن بلو شرکت مرک ، بعنوان آلودگی در آزمایشات استفاده شد. محلولهای متیلن بلو در غلظت های مختلف(۱۰ تا ۲۰ ppM) تهیه شد. جاذب مورد استفاده قبل از هر بار آزمایش در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در کوره تحت فعالسازی حرارتی قرار گرفت. تمام آزمایشات بطور ناپیوسته در بالن های ۲۵۰ میلی لیتری در حجم های یکسان ۱۰۰ میلی لیتری از محلول رنگی انجام گرفت. تنظیمpH با استفاده ازNaOH وHCl صورت گرفت. گستره زمان ۱۵ تا ۳۰ دقیقه ، محدوده دوز جاذب ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی گرم و حدود pH برابر ۵ تا ۹ تعیین شد. برای تعین طول موج حداکثر جذب رنگMB از دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایشات از فرمول ۱ محاسبه شده است. در این رابطه: C_0: غلظت اولیه، C_t: غلظت نهایی و A: درصد تخریب رنگ می‌باشد. حداکثر طول موج جذب برای این رنگ ۶۶۶ نانومتر می باشد.

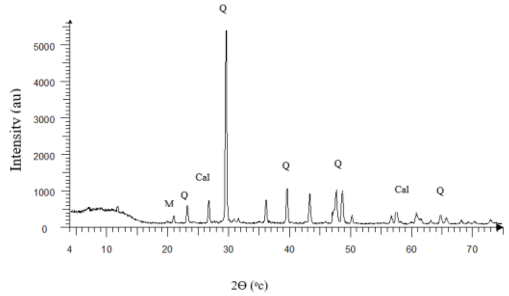
$$A\,\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

نتایج و بحث

در طیف ناحیه فروسرخ از نمونه بنتونیت(شکل ۳)،پیک ارتعاشات مربوط به پیوند کششی H_2O در ۳۴۳۱cm^{-1} ظاهر شده است. پیک های مربوط پیوند si-o کششی در فرکانسcm^{-1} ۱۰۲۸ ظاهر شده است . ناحیه مربوط به ارتعاشات کوارتز نیز در ۷۱۲ cm^{-1} و۷۹۴ cm^{-1} و ۸۷۴ cm^{-1} دیده می شود. پیک مربوط به پیوند های si-o-si و Al-o-si در ناحیه های ۴۷۱ cm^{-1} و ۵۱۴ cm^{-1} دیده می شود. ظاهر شدن سه پیک ۲۳۶۴ cm^{-1} و ۲۵۱۴ cm^{-1}و ۲۸۷۳ cm^{-1} را می توان به نوع کلسیمی نسبت داد[8]. طیف XRD ، نمودار شدت بر حسب ۲Ө برای نمونه بنتونیت بصورت زیر است: پیک مربوط به مونتموریلونیت(M) در زاویه های °۲۳ ،°۳۹،°۴۹ و° ۶۶ دیده می شود. پیک ماکزیمم مربوط به کوارتز در زاویه ° ۲۸٫۳ظاهر شده است و همچنین در زاویه ° ۲۷ و° ۶۱ پیک های مربوط به کلسیت ظاهر می شود (Cal) که تاییدی بر کلسیمی بودن نوع بنتونیت می باشد[۸]. پیک °۳۰ و °۵۰ برای کوارتز (دارای بیشترین شدت) ظاهر شده است. پیک های ظاهر شده در زاویه های ۲۰،۳۶،۴۴ و ۵۸ مربوط به مونتموریلونیت می‌باشد[۹].



شکل۳-نمودار FTIR بنتونیت فعال شده.



شکل٤-نمودارxrd بنتونیت فعال شده.

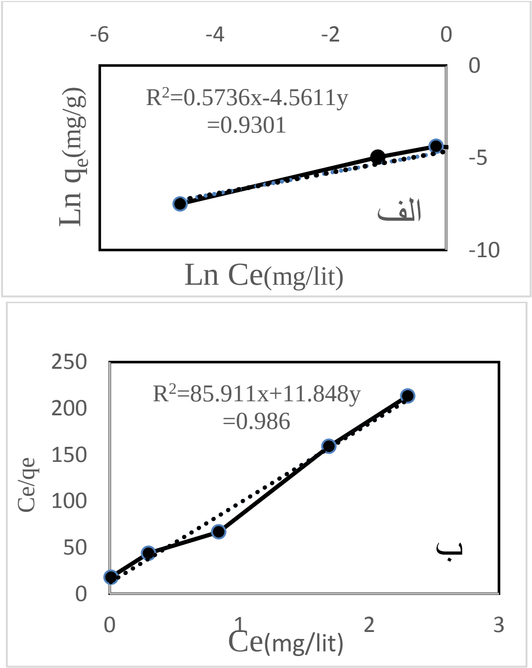
برای تعیین مکانیسم جذب از ایزوترم‌های جذب استفاده شد. ایزوترم جذب، رابطه‌ای ریاضی (تجربی یا تحلیلی) است که مقدار تعادلی ماده جذب شده بصورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را با تغییرات فشار گاز در دمای ثابت بیان می‌کند. برخی از متداول‌ترین مدل‌های ارائه شده برای ایزوترم‌های جذب عبارتند از: ایزوترم جذب لانگمویر(توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ توسعه یافته) و ایزوترم جذب فروندلیچ (اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فرویندلیش ارائه شده‌است). این معادلات رایج ترین ایزوترم‌هایی هستند که در مطالعات مختلف از آن‌ها استفاده شده است و به همین دلیل در این مطالعه نیز سازگاری داده‌های جذب با این ایزوترم‌ها بررسی شد. به منظور انجام آزمایش تعیین مدل ایزوترم، مقدار ۰٫۱ گرم از جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلوبه ترتیب با ۵ غلظت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و با سایر شرایط ثابت(دور همزدن، دما، دز جاذب، زمان همزدن) اضافه شد. سپس، میزان جذب متیلن بلو توسط جاذب بنتونیت، به کمک دستگاه اسپکتروسکوپی uv-vis و از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \qquad (2)$$

q_e مقدار تعادلی جاذب(mg/g)، m جرم جاذب(g) و v(lit) حجم محلول رنگی می‌باشد. معادله لانگمویر به صورت معادله ۳ بیان می‌شود که در آن C_e غلظت ماده حل شده در حالت تعادل (mg/lit)، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل(mg/g)، q_m ظرفیت حداکثری جذب(mg/g) می‌باشد. معادله فرندلیچ جذب را در یک سطح ناهمگن از نظر میزان انرژی جذب بیان می¬کند و به صورت معادله ۴ تعریف می‌شود. در این رابطه K_f و n ثابت های معادله فرندلیچ هستند [۱۰]. معادله فروندلیچ یک معادله تجربی است. طبق بررسی های انجام شده،داده‌های این مطالعه مطابقت بالایی نسبت به ایزوترم لانگمویر نشان دادند. شکل ۵ معادله خط و رگراسیون این ایزوترم ها را نشان می-دهد.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K.C_e}{1 + K.C_e} \qquad (3)$$

$$q_e = K_f.C_e^{1/n} \qquad (4)$$



شکل ۵- مدل ایزوترم های الف: فرندلیچ - ب: لانگمویر

بازیابی جاذب

در این مطالعه به منظور بررسی قابلیت بازیابی جذبی بنتونیت آزمایش بازیابی انجام گرفت. برای انجام تست بازیابی، مقدار ۱ گرم از جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ppm20 متیلن بلو به مدت ۳ ساعت تحت همزدن مداوم قرار داده شد. پس از سانتیفوژ این محلول، از تست uv برای تعیین درصد حذف متیلن بلو استفاده شد. در مرحله بعد جامدهای آبی رنگ جمع‌آوری شده و دو بار با آب دو بار تقطیر و یک بار با آب/ اتانول شستو شو داده شد. رسوب به دست آمده از این مرحله در آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد خشک شد. سپس جامد حاصل به منظور تعویض یونی، به مدت ۶ ساعت در محلول ۰٫۳۵ مولار سدیم کلرید همزده شد. رسوب به دست آمده در این مرحله در آون ۱۲۰ درجه و سپس در کوره قرار داده شد. در مرحله دوم، جاذب بازیابی شده با ۱۰۰میلی لیتر محلول متیلن بلو با همان شرایط آزمایش شد. نتایج حاصل از مرحله اول و دوم توسط آزمایش های اسپکتروسکوپی uv-vis مورد مقایسه قرار گرفت. در هر دو مورد میزان تخریب ۱۰۰ درصدی برای محلول رنگی متیلن بلو حاصل شد. شکل ۶ تصویر جاذب قبل و بعد از انجام گرفتن عمل جذب و تست بازیابی را نشان می‌دهد.

شکل ۶- تصویر جاذب از راست به چپ : قبل جذب ، بعد از جذب ، بعد از بازیابی

نتیجه گیری

جاذب بنتونیت طبیعی، معدنی و خالص ، مورد استفاده در این پژوهش راندمان بالایی در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو دارد. افزایش بازدهی حذف متیلن بلو با افزایش دز جاذب به دلیل افزایش مساحت سطحی جاذب و همچنین افزایش سایت‌های غیراشباع روی سطح جاذب است. جذب متیلن بلو توسط این جاذب از ایزوترم همدمای لانگمویر تبعیت کرد که نشاندهنده توزیع یکنواخت مکان های فعال روی سطح جاذب می‌باشد.

منابع

[1] Jauris IM., Fagan SB., Adebayo MA., Machado FM., Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach, *Compu and Theo Chemi.*,1076: 42-50, (2016).

[2] Royer B., Cardoso NF., Lima EC., Vaghetti JCP., Simon NM., Calvete T., Calvete T., Catalu˜na Veses, R., Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study, *J Hazard Mater.*, 164:1213-1222(2009).

[3] Elmoubarki R., Mahjoubi F.Z, Tounsadi H., Moustadraf J., Abdennouri M., Zouhri A., Albani A. El., Barka N., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Reso & Indust*, 9: 16-29, (2015).

[4] Aksu Z., Ertuğrul S., Dönmez G., Methylene Blue biosorption by Rhizopus arrhizus: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties, *Chemi Engine J.*, 158: 474-481, (2010).

[5] Ghaneian MT., Ghanizadeh G., Gholami M., Ghaderinasab, F., Application of Eggshell as a Natural Sorbent for the Removal of Reactive Red 123 Dye from Synthetic Textile Wastewater, *Zahedan J Resear Med Sci.*, 11: 25-34(2009).

[6] Sadeghi Kiakhani M., Arami M., Elimination of C.I. basic violet 16 from colored textile effluent using chitosan-ethyl acrylate as a bio-adsorbent, *J Advance Mater Coatings.*, 1:15-26(2012).

[7] Carlson L. Bentonite Mineralogy, Part 2, Methods of Investigation-ali terature Review, *Olkiluoto*, (2004).

[8] Carlson L., Bentonite Mineralogy, Part 2, Methods of Investigation-ali terature Review, *Olkiluoto*, (2004).

[9] Bazargani-Guilani K., Rabbani M.S. Mineralogy, chemistry and genesis of bentonite of the Eocene sediments at Aftar region, western Semnan., 12(2):(2004).

[10] Rahimi M., Mahmoudi J. Studies on optimization of efficient parameters for removal of lead from aqueous solutions by natural zeolite as a low-cost adsorbent using response surface methodology, *Advances in Environmental*., Technology., 2: 99-108(2017).

Investigation of Methylene Blue Adsorption Isotherm and Recoverability of Activated Bentonite in the Process of Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution

Azam Dinari [a], Jafar Mahmoudi [b]*

[a] *Faculty of Chemistry, Damghan University, Damghan*

[b] *Faculty of Chemistry, Damghan University, Damghan*

Abstract*:*

The aim of this study was to remove methylene blue dye from aqueous solution and to investigate the recoverability by used adsorbent. These studies were performed on aqueous solutions of methylene blue with different concentrations. The experimental results of these experiments were analyzed using adsorption isotherms. Activated benonite was used as the adsorbent. FT-IR and XRD analysis were used to determine the adsorbent characteristics. The results show that the adsorption data is in good agreement with the Langmuir isotherm model. Also, the recoverability of bentonite adsorbent was investigated with the help of recovery test, which in two stages, 100% degradation was obtained for methylene blue dye solution. Based on the results, bentonite was identified as a strong, fast, low cost and recoverable adsorbent for removal methylene blue.

Keywords: Adsorption, bentonite, Absorbent recovery, methylene blue, isotherm

*Corresponding author: Jafarmahmudi@du.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۳۰

نانو مواد مبتنی بر پلیمر در فناوری های ترکیبی هم افزا جهت درمان های شیمیایی – حرارتی

پریسا آقاالله حکم آبادی[۱]، فهیمه فرشی ازهر[۱*]، کاظم جمشیدی قلعه[۲]، مجید مظهر قراملکی[۱]

[۱] آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

[۲] آزمایشگاه فیزیک پیشرفته، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *ترکیب روشهای شیمی درمانی و حرارتی به طور قابل توجهی اثربخشی درمان را در بیماری هایی نظیر سرطان افزایش می دهد. نانوذرات سولفید مس (CuS) به عنوان نوعی نانو مواد مبتنی بر کالکوژنید مس از عوامل درمانی فتوترمال محسوب می شوند که دارای یک باند جذب نوری در محدوده مادون قرمز نزدیک (NIR) هستند. در این تحقیق نانوذرات CuS به روش شیمی مرطوب از کلرید مس، سیترات سدیم و سولفید سدیم سنتز گردید و در تهیه نانوکامپوزیت هایی به همراه پلی آنیلین و پلیمر طبیعی کیتوزان بکار گرفته شد. بارگذاری داروی ضد سرطان دوستاکسل در نانوکامپوزیت ها انجام گرفت. نانوذرات CuS و نانوکامپوزیت های تهیه شده با تکنیک هایی نظیر طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. در ادامه تاثیر هر کدام از اجزا در نانوکامپوزیت های تهیه شده جهت بکارگیری در درمان های شیمیایی-حرارتی بررسی شد. در نتایج XRD و FTIR وجود پیک های مشخصه مربوط به سولفید مس صحت سنتز آن را تایید نمود و تغییرات متعارف در طیف های مربوط به نانوکامپوزیتها تشکیل آنها را اثبات کرد. بررسی نتایج افزایش دما تحت تابش نور NIR در طول موج ۸۰۸ nm کارایی هرکدام از اجزای نانوکامپوزیتها را در بکارگیری آنها در روش های درمانی ترکیبی شیمیایی- حرارتی تایید کرد.*

واژه های کلیدی: *سولفید مس، پلی آنیلین، کیتوزان، درمان ترکیبی شیمیایی - حرارتی*

مقدمه

درمان نوری - گرمایی (فتوترمال) (PTT) را می توان نوعی روش نوین در درمان دانست. این روش که مبتنی بر تبدیل انرژی فتونی به گرما می باشد، استراتژی موثری به منظور مقابله با سلول های سرطانی و تخریب آن ها به شمار می رود. روش فتوترمال مبتنی بر تابش نور NIR به ذرات می باشد که تحت این فرآیند ذرات تهییج شده و شروع به انتشار گرما به اطراف می نمایند. در طی دهه گذشته، انواع مختلفی از عوامل درمانی فتوترمال گزارش شده اند که از جمله آنها می توان به ترکیبات آلی (به عنوان مثال، برخی رنگها و پلیمرهای مزدوج) و نانومواد معدنی (به عنوان مثال، نانو ذرات فلز نجیب، کالکوژنید فلز و نانو مواد کربنی) اشاره کرد. این ترکیبات در اثر جذب نور NIR قادر به تولید گرمای کافی برای افزایش دمای موضع و در نتیجه از بین بردن سلولهای سرطانی هستند. درمان فتوترمال با نانو مواد آلی دارای زیست سازگاری و تجزیه بیولوژیکی خوبی است. با این حال، بازده فتوترمال پایین، ثبات کم گرمایی و فرآیند سنتز پیچیده این مواد، کاربرد آنها را برای PTT محدود می کند. بعنوان یک گزینه جایگزین، نانو مواد معدنی با توجه به توانایی تصویربرداری زیستی، بازده تبدیل حرارتی بالا، قابلیت انعطاف پذیری، سهولت سنتز و اصلاح سطح، مورد توجه ویژه PTT هستند [۱].

نانوذرات سولفید مس نوعی از عوامل درمانی فتوترمال

* fahimeh.farshi@gmail.com

هستندکه دارای یک باند جذب نوری در محدوده NIR با حداکثر جذب در nm ۹۰۰-۱۰۰۰ هستند.این نانوذرات تحت تابش اشعه لیزر nm ۸۰۸، افزایش سریع دما را نشان می دهند، در نتیجه باعث تخریب فتوترمال سلول های سرطانی می شوند [۲]. اخیراً توسعه ساختارهایی برپایه پلیمرهای مزدوج با دارابودن زیست سازگاری عالی، قابلیت پایداری نوری خوب و ضرایب جذب زیاد، برای کاربردهای PTT مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مناسب ترین پلیمرهای مزدوج در این زمینه پلی آنیلین (PANI) می باشد که اوج جذب آن را می توان با تبدیل از حالت امرالدین بازی (EB) به حالت نمک امرالدین (ES) از منطقه قرمز به منطقه NIR تغییر داد. بازده فتوترمال پلی آنیلین بر پایه ES تحت تحریک با لیزر NIR با سلول های سرطانی بالاست و اثر تخریب فتوترمال بسیار موثری را در شرایط آزمایشگاهی و داخل بدن نشان می دهد [۳]. بنابراین، بر اساس مزایای مواد آلی و نانومواد غیرآلی، طراحی مواد جاذب NIR با سازگاری عالی، قابلیت زیست پذیری و جذب قوی NIR و در نتیجه کارایی برجسته PTT مانند نانوکامپوزیت های پوسته-هسته CuS-PANI می تواند مفید باشد.

برای بکارگیری این نانوذرات در روش درمانی حرارتی و استفاده از آنها در داخل موجود زنده بایستی بر محدودیت پاکسازی سریع آنها غلبه کرد. جهت دستیابی به ماندگاری طولانی در سیستم گردش موجود زنده و به منظور اجتناب از حذف آن ها توسط ماکروفاژها، بایستی سطح نانوذرات به توسط پلیمرهایی مانند کیتوزان (CS) آبدوست شوند. این پلیمر یک لایه محافظتی آبدوست روی سطح نانوذرات ایجاد کرده و برهم کنش آن ها با اجزا خون را کاهش می دهد. همین طور، پوشیده شدن به وسیله پروتئین های خون و حذف نانوذرات توسط ماکروفاژها را نیز کم کرده و اجازه ماندگاری طولانی مدت در خون را به نانوذرات می دهد [۴].

امروزه،آخرین روند درمان سرطان، توسعه روش هایی مبتنی بر ترکیبی از روش های مختلف درمانی (روشهای شیمیایی و حرارتی) است که به صورت موضعی عمل کنند. درمان های موضعی امکان به حداکثر رساندن غلظت مولکول زیست فعال در منطقه سرطان را فراهم می کنند، در حالی که سمیت دارویی را برای سایر بافت ها به حداقل می رسانند. این نوع درمان بسیار موثرتر از شیمی درمانی معمولی در نظر گرفته شده است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده: کلرید مس (Titrachem, Iran)، سیترات سدیم (Titrachem, Iran)، سولفید سدیم (Titrachem, Iran)، اسید هیدروکلریک (Ameretat shimi, Iran)، آنیلین (Merck)، آمونیوم پرسولفات (Samchun, Korea)، کیتوزان (Titrachem, Iran)، اسید استیک (Merck)، گلوتارآلدهید (Titrachem, Iran)، داروی دوستاکسل mg/ml ۲۰ (شرکت دارویی نانوالوند).

روش سنتز نانوذرات سولفید مس (CuS): در داخل بشر حاوی ml ۱۰۰۰ آب مقطر، کلرید مس (۱ mmol)، سیترات سدیم (۰/۶۸ mmol) و سولفید سدیم (۱ mmol) در دمای اتاق اضافه شده و همزده شدند. سپس مخلوط واکنش تا °C ۹۰ گرم و به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد تا محلول سبز تیره بدست آید. این مخلوط به آب یخ منتقل شد و نانوذرات حاصل در دمای °C ۴- نگه داری شدند.

روش سنتز نانوکامپوزیت سولفید مس/پلی آنیلین (CuS/PANI): ابتدا نانوذرات سولفید مس در ml ۲۰ محلول اسید هیدروکلریک (۰/۱ M)، به مدت ۱۰ دقیقه اولتراسونیک شد. به مخلوط حاصل g ۰/۶۵ آنیلین اضافه کرده و ابتدا در دمای محیط و سپس در دمای °C ۰-۵ همزده شد. سپس g ۱/۶۰ آمونیوم پرسولفات حل شده در ml ۵ اسید هیدروکلریک به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه و به مدت h ۲۴ همزده شد. سپس رسوب حاصله جداسازی و با آب مقطر شستشو داده شده و خشک گردید.

روش تهیه نانوکامپوزیت سولفید مس/پلی آنیلین/کیتوزان (CuS/PANI/CS): مقدار g ۰/۰۱ از نانوکامپوزیت CuS/PANI در محلول ۰/۲٪ w/v کیتوزان در اسید استیک اضافه شده و به مدت h ۲۴ همزده شد. سپس ml ۰/۵ محلول گلوتارآلدهید به آن اضافه شده و به مدت h ۳

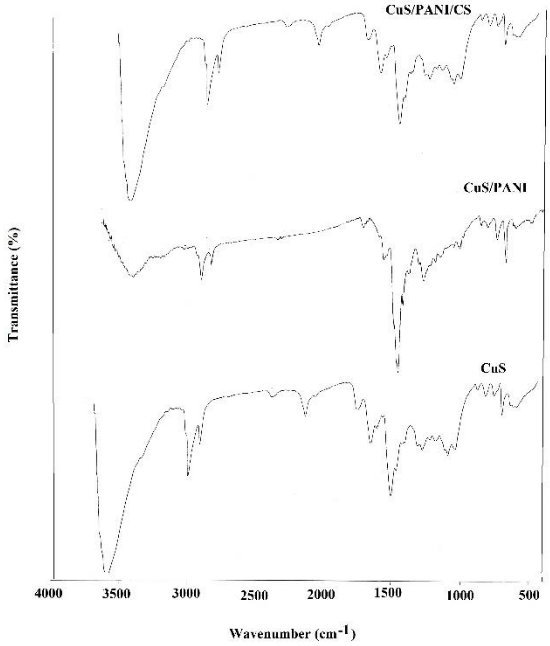
همزده شد. درنهایت مخلوط سانتریفیوژ و با آب مقطر شستشو داده شده و در آون خشک گردید.

بارگذاری دارو در نانوکامپوزیت CuS/PANI/CS:

برای بارگذاری داروی دوستاکسل (DTX) مخلوط نانوکامپوزیت و دارو با نسبت ۱ به ۱۰ به مدت 24 h همزده شده و سپس سانترفیوژ شدند.

نتایج و بحث

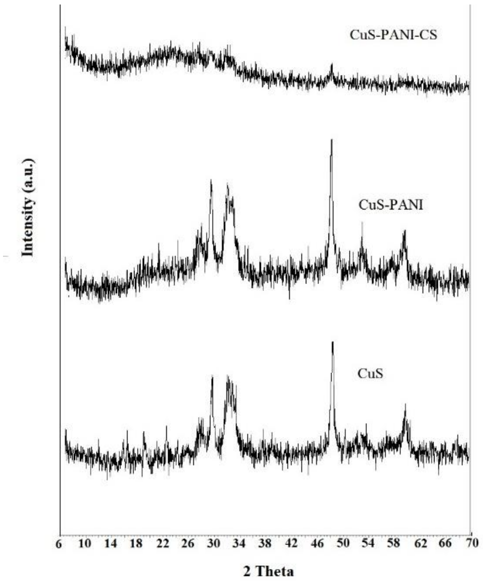
برای تایید صحت سنتز نانوذرات و نانوکامپوزیتها از طیف های FTIR بهره گرفته شد. مطابق شکل ۱، در طیف FTIR مربوط به CuS، پیک موجود در $۳۴۲۶ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه OH، پیک ناحیه $۱۶۲۳ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی گروه OH و پیک های واقع در نواحی $۱۰۹۹ cm^{-1}$ و $۶۹۹ cm^{-1}$ به ترتیب به دلیل ارتعاش کششی نامتقارن گروه کربونیل (C=O) و پیوند Cu-O می باشند.



شکل ۱- طیف FTIR مربوط به نانوذرات CuS و نانوکامپوزیت های CuS/PANI و CuS/PANI/CS

در طیف FTIR مربوط به CuS/PANI نوار های جذبی در $۱۵۹۰ cm^{-1}$ و $۱۴۸۰ cm^{-1}$ به ترتیب به ارتعاشات کششی C–C حلقه های کینوئید و بنزنوئید نسبت داده می شود. نوارهای جذبی در $۱۲۹۶ cm^{-1}$، $۱۱۲۷ cm^{-1}$ و $۸۱۶ cm^{-1}$ بترتیب مربوط به ارتعاش کششی C-N حلقه آروماتیک آمین، ارتعاش خمشی داخل صفحه ای و خارج صفحه ای C-H حلقه آروماتیک می باشند. در طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت CuS/PANI/CS باند قوی در $۳۴۳۵ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروههای N-H و O-H می باشد. پیک های موجود در $۲۸۵۲ cm^{-1}$ و $۲۹۲۱ cm^{-1}$ بترتیب بدلیل ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-H می باشند. ظاهرشدن پیک های مربوط به CuS و PANI در این طیف با کمی جابجایی، تشکیل نانوکامپوزیت سه تایی را تایید می کند.

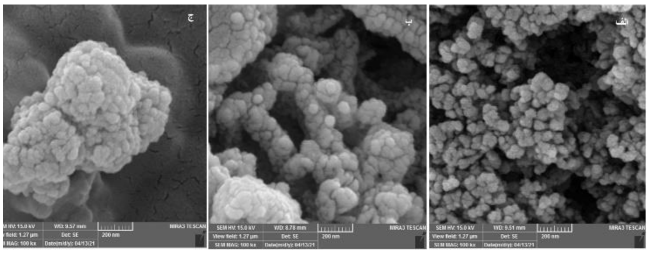
مطابق نتایج XRD در شکل ۲، CuS پیک های مشخصه تیزی در 2θ برابر با °۵۹، °۵۷، °۵۲، °۴۷، °۳۸، °۳۲، °۳۱، °۲۹ و °۲۷ نشان میدهد. کامپوزیت CuS/PANI الگوی پراش مشابهی با CuS نشان میدهد به جز پهن شدگی پیک ها در محدوده °۲۸-۱۶ که به دلیل ساختار آمورف PANI می باشد. طیف XRD مربوط به CuS/PANI/CS تحت پوشش قرارگرفتن پیک های مشخصه CuS و PANI را توسط کیتوزان آمورف تایید می کند.



شکل ۲- طیف XRD مربوط به نانوذرات CuS و نانوکامپوزیت های CuS/PANI و CuS/PANI/CS

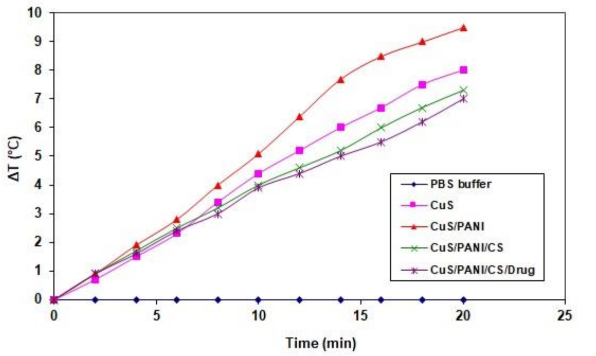
به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات CuS و نانوکامپوزیتهای CuS/PANI و CuS/PANI/CS از آنالیز SEM

استفاده شد. شکل (۳-الف) تشکیل نانوساختارهای کروی CuS را نشان می دهد. اندازه متوسط این نانوذرات حدود ۴۰ نانومتر می باشد. در شکل (۳-ب) سنتز PANI در بستر نانوذرات CuS کاملا مشهود است. همچنین در شکل (۳-ج) کپسوله شدن نانوکامپوزیت CuS/PANI به توسط کیتوزان و صاف شدن مورفولوژی، تاییدی بر تهیه نانوکامپوزیت CuS/PANI/CS می باشد.



شکل ۳- تصاویر SEM (الف) نانوذرات CuS، (ب) نانوکامپوزیت CuS/PANI و (ج) نانوکامپوزیت CuS/PANI/CS

برای بررسی کارایی اجزای سیستم‌های نانوکامپوزیتی طراحی شده در روش های درمانی فتوترمال، مطالعات تغییرات دما برای ترکیبات مختلف در محلول بافر pH=۷/۴ انجام گرفت. پروفایل تغییرات دما برای این سیستم‌ها بر حسب زمان تحت تابش نور لیزر NIR در طول موج ۸۰۸ nm در شکل ۴ آورده شده است. مطابق نتایج شکل ۴، پس از ۲۰ دقیقه تابش لیزر دمای بافر، CuS، CuS/PANI، CuS/PANI/CS و CuS/PANI/CS/ Drug به ترتیب ۰، ۸، ۹، ۷/۳ و ۷ °C افزایش یافت که با احتساب دمای طبیعی بدن (۳۷ °C) و این افزایش دماها، کارایی فتوترمال سیستم طراحی شده برای تخریب سلولهای سرطانی در دمای ۴۵ °C تایید می شود. همچنین این افزایش دما می تواند به طور قابل توجهی باعث افزایش ترشح دارو و در نتیجه اثربخشی روش شیمی درمانی نیز باشد.



شکل ٤- مقایسه افزایش دما طی تابش ۲۰ دقیقه توسط لیزر NIR با طول موج ۸۰۸ نانومتری برای سیستم های مختلف

نتیجه گیری

در کار پژوهش حاضر نانوذرات سولفید مس، نانوکامپوزیت سولفیدمس/ پلی آنیلن و نانوکامپوزیت سولفیدمس/ پلی آنیلین/ کیتوزان سنتز و مشخصه یابی شدند. سپس داروی ضدسرطان دوستاکسل در سیستم نانوکامپوزیتی، بارگذاری شد. میزان افزایش دمای ناشی از تابش لیزر NIR به سیستم کامپوزیتی طراحی شده، مناسب بودن آن را در روشهای درمانی شیمیایی- حرارتی سرطان تایید کرد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت مساعدت های انجام گرفته برای انجام این پژوهش، قدردانی و سپاسگزاری می نمایند.

منابع

[1] Rejinold N.S., Choi G., Choy, J. H. Recent trends in nano photo-chemo therapy approaches and future scopes. *Coord. Chem. Rev. 411:* 213252 (2020).
[2] Khafaji M., Zamani M., Golizadeh M., Bavi, O. Inorganic nanomaterials for chemo/photothermal therapy: a promising horizon on effective cancer treatment. *Biophys. Rev. 11(3):* 335-352 (2019).
[3] Yu C., Xu L., Zhang Y., Timashev P.S., Huang Y., Liang X. J. Polymer-Based Nanomaterials for Noninvasive Cancer Photothermal Therapy. *ACS Appl. Polym. Mater. 2(10):* 4289-4305 (2020).
[4] Pierini F., Nakielski P., Urbanek O., Pawłowska S., Lanzi M., De Sio L., Kowalewski T.A. Polymer-based nanomaterials for photothermal therapy: from light-responsive to multifunctional nanoplatforms for synergistically combined technologies. *Biomacromolecules, 19(11):* 4147-4167 (2018).

Polymer-Based Nanomaterials in Synergistic Hybrid Technologies for Chemo-Photothermal Therapy

Parisa Aghalaleh Hokmabadi [1], Fahimeh Farshi Azhar [1] * Kazem Jamshidi Ghaleh [2], Majid Mazhar Ghara Maleki [1]

[1]*Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[2]*Advanced Physics Laboratory, Department of physics, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

The combination of chemotherapy and photothermal therapy significantly increases the effectiveness of treatment in diseases such as cancer. Copper sulfide nanoparticles (CuS) as a type of copper chalcogenide-based nanomaterials are considered as photothermal therapeutic agents that have a near-infrared (NIR) light absorption band. In this study, CuS nanoparticles were synthesized by wet-chemical method from copper chloride, sodium citrate and sodium sulfide and used in the preparation of nanocomposites with polyaniline and chitosan. Then, load of the anticancer drug, Docetaxel, was performed on the nanocomposites. CuS nanoparticles and prepared nanocomposites were evaluated by techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Then, the effect of the nanocomposite's components for use in chemo-photothermal therapy was investigated. The results of XRD and FTIR confirmed the presence of characteristic peaks related to copper sulfide and normal changes in the spectra related to nanocomposites proved their formation. The results of temperature increase under NIR light irradiation at 808 nm confirmed the efficiency of the nanocomposite's components in their application in chemo-photothermal therapies.

Keywords: Copper sulfide; Polyaniline; Chitosan; Chemo-photothermal therapies.

*Corresponding author: fahimeh.farshi@gmail.com

مقاله ۱۰۳۱

تهیه هیدروژل های نانوکامپوزیتی بر پایه پلی وینیل الکل جهت بکارگیری در پوشش های ترمیم زخم

مینا محمدزاده، فهیمه فرشی ازهر*

آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *پوشش های هیدروژلی به دلیل خواصی مانند ایجاد محیط مرطوب برای از بین بردن بافت های مرده و مواد خروجی از زخم، عایق بودن حرارتی و سهولت تعویض پوشش در پوشش های ترمیم زخم استفاده می شوند. این مواد چنانچه بر پایه ترکیبات طبیعی باشند، پتانسیل بالایی در تحریک سلولی برای افزایش پاسخ فیزیولوژیک پوست برای ترمیم دارند. در این کار پژوهشی پلیمرهای زیست سازگار و زیست تخریب پذیر پلی وینیل الکل و آلژینات به عنوان پایه پوشش ترمیم انتخاب شدند. به منظور بهبود در ترمیم از ترکیبات طبیعی نظیر آلوئه ورا و نانوذرات اکسید روی به عنوان افزودنی در پوشش ترمیم زخم استفاد شد. جهت تایید تهیه و سنتز آلوئه ورا و نانوذرات اکسید روی از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. اثر افزودن این ترکیبات به پوشش پایه پلیمری در برخی از خصوصیات اولیه پوشش نظیر ضخامت پوشش، ظرفیت جذب آب (تورم) پوشش و سرعت تبخیر در روش اسپری انجام گرفت. نتایج بررسی های اولیه از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی، امکان بکارگیری این ترکیبات را برای کاربردهای ترمیم زخم تأیید نمود. در ادامه آنالیزهای لازم برای ویژگی های زیستی پوشش ها بررسی خواهد شد.*

واژه های کلیدی: *هیدروژل، نانوکامپوزیت، پلی وینیل الکل، ترمیم زخم*

مقدمه

پوست بزرگترین اندام بدن انسان است که از بافت های داخلی در برابر آسیب های حرارتی، شیمیایی و یا باکتریایی محافظت می کند. زخم، به هر گونه از دست رفتن یکپارچگی یا گسستگی انسجام لایه های پوست یا انسجام بافت های زیرپوستی اطلاق می شود. زخم های پوستی می توانند در دو دسته طبقه بندی شوند: (۱) زخم های حاد ناشی از اقدامات جراحی، ضربه، تابش، سایش و سوختگی های سطحی، (۲) زخم های مزمن ناشی از بیماری های خاص مانند زخم دیابتی، زخم فشاری (زخم بستر) و زخم وریدی پا. در طول چند دهه گذشته، مراقبت از زخم به عنوان یک نگرانی عمده در زمینه بهداشت عمومی همراه با بار اقتصادی که به همراه دارد، مطرح شد. در گذشته اغلب از گاز استریل های خشک بعنوان پوشش زخم استفاده می شد؛ زیرا هم ارزان قیمت بود و هم به راحتی در دسترس قرار داشت. با این حال، این نوع پوشش ها دارای چندین عیب هستند، مانند ظرفیت جذب بالا، که منجر به کاهش رطوبت زخم و همچنین آسیب دیدگی مجدد بافت هنگام برداشتن گاز می شود. بنابراین، پوشش های پیچیده تری با

*fahimeh.farshi@gmail.com

خاصیت چسبندگی و تراوایی مناسب تر ایجاد شده اند. به عنوان مثال، هیدروکلوئیدها و هیدروژل ها که از ویژگی های آبدوستی خود استفاده می کنند و اجازه می دهند تا با حفظ متعادل رطوبت محیط، جذب ترشحات و تبادل گاز بخوبی انجام گرفته و از نفوذ میکروبی نیز جلوگیری شود [۱].

هیدروژل ها به دلیل محتوای زیاد آب و خواص الاستیکی، انتخاب ایده آلی به صورت لایه نازک بر روی زخم یا با استفاده از سرنگ یا اسپری هستند [۲]. هیدروژل ها مزایای دیگری از جمله کاربرد ساده بدون کمک متخصص، رضایت بیمار و هزینه های پایین تولید نیز دارند. علاوه بر این، تحویل با اسپری می تواند نفوذ هیدروژل به ناحیه زخم را افزایش داده و در نتیجه به بهبود تحویل مواد فعال به زخم کمک کند [۳]. به منظور تهیه این هیدروژل ها از ماتریس های پلیمری زیست سازگار و زیست تخریب پذیر مختلفی می توان استفاده کرد. پلی وینیل الکل (PVA) به دلیل سازگاری بیولوژیکی عالی، خواص مکانیکی بالا، آبدوستی بالا، قابلیت تشکیل فیلم و توانایی ایجاد و حفظ محیط مرطوب برای زخم یکی از پلیمرهای پرکاربرد می باشد که می تواند به شکل هیدروژل در پوشش های زخم استفاده شود [۴]. برای بهبود خواص زیستی پوشش های PVA، از ترکیب آن با پلیمرهای طبیعی مانند آلژینات (Alg) استفاده می شود [۵]. آلژینات پلیمری طبیعی تولید شده از منابع کربوهیدراتی گونه های باکتریایی است که به خاطر زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، سهولت دسترسی و قابلیت نگهداری آب تا میزان ۷۰٪ حجم خود، گزینه مناسبی در پوشش های هیدروژلی ترمیم زخم می باشد. خاصیت ژل ساز آلژینات کمک می کند تا یک مهر و موم مؤثر در برابر ترشح مایعات به وجود آید که منجر به پیوند بین سطوح بافت مجاور شود که به دبریدمان بدون درد کمک می کند و دردی که بیمار در هنگام تعویض پانسمان تجربه می کند، کاهش یابد [۶].

در این مطالعه به بررسی پوشش های نانوکامپوزیتی برپایه پلی وینیل الکل پرداخته می شود که با ترکیب با پلیمر طبیعی آلژینات ماتریس هایی را برای تحریک سلول ها جهت ترمیم در محل زخم فراهم کنند. همچنین از ترکیبات طبیعی مانند آلوئه ورا (AV) به دلیل خاصیت ضد التهابی و همچنین نانوذرات اکسید روی (ZnO) به دلیل خاصیت ضد باکتریایی بهره گرفته شده است.

بخش تجربی

مواد بکاررفته: پلی وینیل الکل (Titrachem, Iran)، آلژینات سدیم (Samchun, Korea)، بوراکس (Titrachem, Iran)، کلسیم کلرید (شرکت دکتر مجللی، ایران)، کلرید روی (Titrachem, Iran)، محلول آمونیاک ۲۵٪ (شرکت دکتر مجللی، ایران)، برگ آلوئه ورا تازه.

استخراج پودر آلوئه ورا از برگ آلوئه ورا (AV): ابتدا برگ های AV با آب مقطر شسته شده و سپس پوست سبز آنها با دقت از ژل داخلی جدا شد. قسمت پارانشیم جدا شده با مخلوط کردن همگن شد. ژل استخراج شده توسط دستگاه خشک کن انجمادی خشک شد و پودر حاصله آسیاب و در دمای ۴ °C نگهداری شد.

سنتز نانوذرات اکسید روی (ZnO): ابتدا محلول M ۰/۲کلرید روی در ۱۰۰mlآب مقطر تهیه شد. سپس از محلول آمونیاک قطره قطره به محلول اضافه شد تا pH=۱۰ شده و رسوب تشکیل گردد. مخلوط در دمای اتاق به مدت h ۲ همزده شد و سپس رسوبات فیلتر شده و با آب مقطر شستشو داده شدند. در نهایت رسوبات خشک شده در کوره به مدت h ۱ در دمای ۴۵۰ °C قرار گرفتند.

تهیه پوشش های ترمیم زخم: فیلم ها از محلول پلی وینیل الکل (PVA) (۱۰ w/v٪) و سدیم آلژینات (SA) (w/v ۳٪) با استفاده از محلول های بوراکس وکلسیم کلرید بعنوان کراسلینک کننده تهیه شدند. مخلوط پلیمرهای PVA/SA حاوی مقدار متفاوتی از نانوذرات ZnO و پودر آلوئه ورا کاملا مخلوط شده و بطور همزمان با محلول کراسلینک کننده بر روی پلیت اسپری شدند. فیلم ها پس از تشکیل شدن از پلیت جدا و برای مطالعات بعدی در دمای ۴ °C نگهداری شدند.

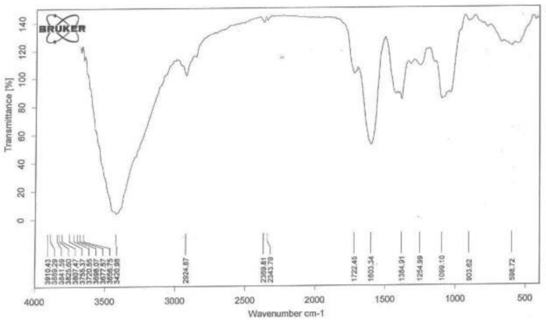
نتایج و بحث

ضخامت فیلم های تهیه شده توسط میکرومتر تعیین شد. بدین منظور، قسمتهای مختلف پوشش ها تعیین ضخامت شده و میانگین نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ضخامت انواع پوشش های هیدروژلی

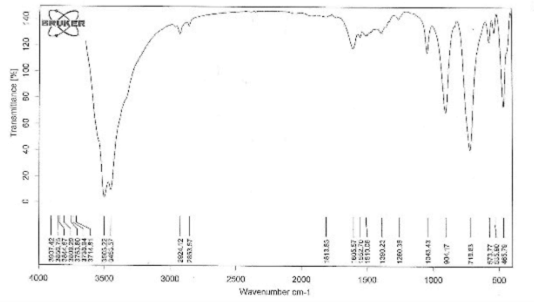
	فیلم S0 فاقد ZnO و AV	فیلم S1 ZnO/Av:1/1	فیلم S2 ZnO/Av:3/1
ضخامت (mm)	0/61±0/044	0/76±0/055	0/81±0/061

برای تایید صحت تهیه پودر آلوئه ورا و سنتز نانوذرات اکسیدروی از طیف های FTIR بهره گرفته شد. آلوئه ورا ترکیبی پیچیده از پلی ساکاریدها (مانند پیرانوزید، گلیکوزید و مانوز)، پروتئین ها و ترکیبات دیگر است که طیف FTIR پیچیده ای را به وجود می آورد. پیک cm^{-1} ۳۴۲۱ مربوط به گروه های هیدروکسیل (OH-) و پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۱۷۲۲ وجود استرهای O–استیل (C=O–) را نشان می دهد. باند جذبی ناحیه cm^{-1} ۱۶۰۳ ناشی از ارتعاش کششی نامتقارن COO– و باند ناحیه cm^{-1} ۱۳۸۵ به دلیل ارتعاش کششی C=C وینیل اتر و ترکیب آلوئین می باشد. همچنین، پیک موجود در cm^{-1} ۱۰۹۹ به پیوندهای گلیکوزیدیک (C-O-C)، cm^{-1} ۹۰۳ به حلقه پیرانوزید، و پیک cm^{-1} ۵۹۸ به مانوز نسبت داده می شود.



شکل ۱- طیف FTIR مربوط به آلوئه ورا

طیف FTIR نانوذرات اکسید روی در شکل ۲ ارائه شده است.در این طیف ارتعاش کششی گروه های OH– ناشی از مولکول های آب در حدود cm^{-1} ۳۵۰۰، ارتعاشی خمشی مولکولهای آب در cm^{-1} ۱۶۰۵، تغییر شکل زاویه ای یون آمونیوم در cm^{-1} ۱۳۹۰ و ارتعاش کششی پیوند Zn-O در ناحیه cm^{-1} ۴۶۵ ظاهر شده اند.

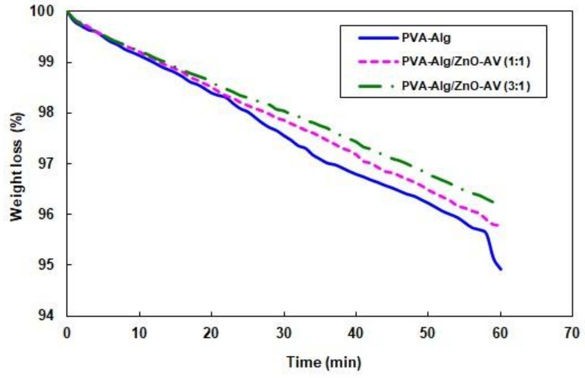


شکل ۲- طیف FTIR نانوذرات اکسیدروی

برای پوشش ترمیم زخم تولید شده به روش اسپری، میزان تبخیر، یکی از خصوصیات اصلی می باشد. برای ارزیابی سرعت تبخیر، مقدار مشخصی از محلول هرکدام از فرمولاسیونها بر روی پلیت اسپری شده و وزن این محلول در فواصل زمانی یک دقیقه ای اندازه گیری شد. در شکل ۳ نرخ تبخیر پوشش های مختلف با رسم درصد کاهش وزن نسبت به زمان، نشان داده شده است. درصد کاهش وزن نمونه ها از رابطه (۱) به دست آمد:

$$\text{Weight}\ (\%) = \frac{W_t}{W_0} \times 100 \qquad (۱)$$

که در این رابطه W_t وزن نمونه در زمان t و W_0 وزن اولیه نمونه می باشد.



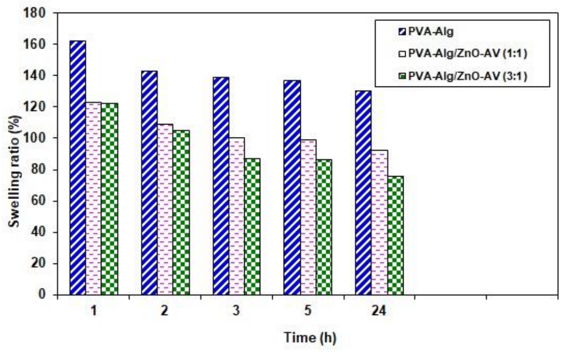
شکل۳- سرعت تبخیر پوشش ها

با توجه به نتایج نرخ تبخیر و از روی شیب نمودارهای مربوط به پوشش های مختلف، افزودن ذرات باعث کاهش سرعت تبخیر می شود.

به منظور بررسی ظرفیت جذب آب (تورم) در پوشش های ترمیم زخم، نمونه هایی از هر فرمولاسیون وزن شدند. نمونه ها با وزن های اولیه مشخص در داخل محلول بافر فسفات (PBS, pH=7.4) در دمای ۳۷ °C انکوبه شدند. در زمان های مشخص (۱، ۲، ۳، ۵، ۷ و ۲۴ ساعت) نمونه ها برداشته شده و با کاغذ صافی آب سطحی گرفته شده و بلافاصله وزن شدند. در نهایت، میزان تورم از رابطه (۲) محاسبه می شود:

$$\%\ \text{Swelling ratio} = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \qquad (۲)$$

در این رابطه، M_2 و M_1، به ترتیب مربوط به وزن نمونه های متورم و خشک هستند.



شکل ۳- میزان تورم پوشش ها

طبق نتایج شکل ۳، فیلم فاقد نانوذرات، دارای بیشترین میزان تورم در بافر فسفات است. افزودن نانو ذرات ZnO و AV به هیدروژل های PVA/SA باعث کاهش میزان تورم می شود و این تفاوت در نمونه حاوی مقدار بیشتر نانوذرات ZnO بسیار بیشتر است. با توجه به اینکه جذب رطوبت و تورم بیش از حد باعث خشکی بستر زخم و درنتیجه خونریزی می شود، بنابراین پوششی ایده آل است که در ساعات اولیه دارای تورم متوسط بوده و بعد از آن کمتر شود. بنابراین می توان چنین نتیجه گرفت که گروه سوم دارای تورم متوسط و بهینه نسبت به سایر گروه ها می باشد.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی هیدروژل های نانوکامپوزیتی بر پایه آلژینات و پلی وینیل الکل به همراه ترکیب طبیعی آلوئه ورا و نانوذرات اکسید روی تهیه شدند. بررسی خصوصیات فیزیکی اولیه نظیر ظرفیت جذب آب و سرعت تبخیر نشان داد که این پوشش های هیدروژلی شرایط اولیه لازم برای بکارگیری در پوشش های ترمیم زخم را دارند و بررسی آنالیزهای زیستی در ادامه این کار پژوهشی انجام خواهند گرفت.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت مساعدت های انجام گرفته برای انجام این پژوهش، قدردانی و سپاسگزاری می نمایند.

منابع

[1] Memic A., Abudula T., Mohammed H.S., Navare K.J., Colombani Th., Bencherif S.A., Latest progress in electrospun nanofibers for wound healing applications, *ACS Appl. Bio Mater. 2(3):* 952-996 (2019).

[2] Jolly S., Dry wound healing concept using spray-on dressings for chronic wounds. *In Advanced Wound Repair Therapies*, Woodhead Publishing. pp. 209-226 (2011).

[3] Tavakoli S., Klar A.S., Advanced hydrogels as wound dressings. *Biomolecules. 10(8):* 1169 (2020).

[4] Ghomi E.R., Khalili Sh., Nouri Khorasani S., Esmaeely Neisiany R., Ramakrishna S., Wound dressings: Current advances and future directions, *J. Appl. Polym. Sci. 136(27):* 47738 (2019).

[5] Hajian M., Mahmoodi M., Imani R., In vitro assessment of poly (vinyl alcohol) film incorporating aloe vera for potential application as a wound dressing, *J. Macromol. Sci. Part B. 56(7):* 435-450 (2017).

[6] Cleetus C.M., Primo F.A., Fregoso G., Raveendran N.L., Noveron J.C., Spencer Ch.T., Ramana Ch.V., Joddar B., Alginate hydrogels with embedded ZnO nanoparticles for wound healing therapy, *Int. J. Nanomed. 15:* 5097 (2020).

Preparation of Nanocomposite Hydrogels based on Polyvinyl Alcohol for Use in Wound Healing Dressings

Mina Mohammadzadeh, Fahimeh Farshi Azhar *

Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract*:*

Hydrogels are used in wound healing dressings due to their properties such as creating a moist environment to remove dead tissue and wound material, thermal insulation and ease of changing. These natural based compounds have a high potential in cellular stimulation to increase the skin's physiological response to wound healing. In this research work, biocompatible and biodegradable polymers of polyvinyl alcohol and alginate were selected as the base of dressing. In order to improve healing rate, natural compounds such as aloe vera and zinc oxide nanoparticles were used as additives in wound healing dressings. Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), was used to confirm the preparation and synthesis of aloe vera and zinc oxide nanoparticles. The effect of these compounds was done in some basic properties of the dressing such as thickness, water absorption capacity (swelling) and evaporation rate in the dressing prepared by spray method. The results of preliminary physicochemical studies confirmed the possibility of using these compounds for wound healing applications. In the following, the necessary analyzes for the biological properties of the dressings will be investigated.

Keywords: Hydrogels; Nanocomposites; Polyvinyl alcohol; Wound healing

*Corresponding author: fahimeh.farshi@gmail.com

مقاله ۱۰۳۲

بررسی مقایسه ای ترکیبات شیمیایی اسانس میوه چند ژنوتیپ رازیانه از نقاط مختلف ایران

سعید نخجیری، سید مهدی رضوی*، علیرضا قاسمیان

چکیده: *گیاه رازیانه با نام علمی Foeniculum vuglare Mill از تیره چتریان بوده و کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف از قبیل تولید مواد آرایشی، معطر سازی مواد غذایی، مصارف دارویی و تغذیه‌ای دارد. به دلیل اهمیت زیادی که اجزای اسانس رازیانه دارد محتوی، نوع و مقادیر ترکیبات اسانس رازیانه‌های نواحی متنوع ایران در این مقاله مورد بررسی و بحث قرار گرفتند. در این پژوهش، ۸ ژنوتیپ رازیانه از بخش های مختلف کشور ایران (از نظر رطوبت و دما) شامل مناطق تبریز، گرمی، یزد، کرمان، همدان، مشهد، سنندج و اصفهان جمع آوری شد. سپس برای استخراج اسانس آن‌ها توسط تقطیر با آب از دستگاه کلونجر استفاده شد. پس از اسانس-گیری، برای شناسایی ترکیبات و اندازه‌گیری مقادیر آن‌ها از روش کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی (GC-MS) استفاده شد. یافته‌های حاصل از بحث و بررسی کروماتوگرام‌های گونه‌های مختلف تایید کرد که عمده ترکیبات شناسایی شده در ژنوتیپ‌های مورد بررسی ترانس آنتول، استراگول و لیمونن می‌باشد. بیشترین مقدار ترانس آنتول مربوط به ژنوتیپ همدان و گرمی، بیشترین مقدار استرائول متعلق به ژنوتیپ اصفهان، و گرمی، بیشترین مقدار لیمونن مربوط به ژنوتیپ سنندج، همدان و تبریز بود و آلفا پینن تنها در ژنوتیپ اصفهان وجود داشت.*

واژه‌های کلیدی: *رازیانه، اسانس، تقطیر، کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی، ژنوتیپ*

مقدمه

گیاه رازیانه از گیاهان شاخص دارویی در ایران ا ست که از قدیم الایام مورد استفاده بوده است. محل نمو و رشد این گیاه جنوب اروپا و نواحی مدیترانه‌ای گزارش شده است. این گیاه دارای عمری یک ساله و در بعضی نواحی چند ساله می‌با شد و دارای ریشه غده‌ای، قائم و سفید مات رنگ و ساقه استوانه‌ای سبز روشن می‌باشد. برگ‌های رازیانه ظریف، پیوسته به رنگ سبز تیره، و دارای بریدگی‌های تقریبا عمیق می‌باشد. گل‌های زرد و ریز آن در انتهای ساقه‌های اصلی و فرعی به صورت متمرکز در چتر مرکب جای گرفته‌اند. بوی معطر و ادویه‌ای از ویژگیهای برجسته آن بوده و محصولات قابل استفاده بیشتر شامل اسانس بدست آمده از آن توسط روش تقطیر با بخار آب می‌باشد [۱].

بررسی ترکیب اسانس رازیانه در نقاط مختلف ایران موضوع بحث محققان چندی بوده است. بهمنی و همکاران در سال ۱۳۹۲اجزای تشکیل‌دهنده ا سانس بعضی از اکوتیپ‌های رازیانهٔ کشورمان را مطالعه کردند. به دلیل ارزش زیاد مقادیر و اجزای اسانس، میزان و ترکیبات شیمیایی اسانس رازیانه‌های ایران بررسی شد. در این بررسی، ۵۰ اکوتیپ رازیانه از قسمت‌های متنوع ایران جمع‌آوری شدند و در مزرعه پژوهشی پردیس ابوریحان مربوط به دانشگاه تهران، کشت و در سال‌های ۱۳۸۹ تا ۱۳۹۰ مطالعه شد. با تعیین مرحله ۷۰ درصد خمیری دانه که بیشترین مقدار اسانس نتیجه شده را دارد، مقادیر اسانس آن‌ها در ۲ سال پیوسته و همینطور اجزای شیمیایی اسانس آنها مطالعه شد.

*razavi694@gmail.com .

نتایج مربوطه تحقیق مذکور نشان داده است که بیشترین مقدار ترانس آنتول برای اکوتیپ خاش، بیشترین مقدار متیل‌چاویکول برای اکوتیپ کلیبر و بیشترین مقدار فنچون برای اکوتیپ منطقه ساری است. تاثیر اقلیم منطقهٔ منشأ هر اکوتیپ برخصوصیات مورد مطالعه، مشهود بود [۱]. هدف این تحقیق مقایسه ترکیبات اسانس رازیانه در شرایط مختلف آب و هوائی در نقاط مختلف کشور است.

بخش تجربی

در این پژوهش، ۸ ژنوتیپ رازیانه از بخش های مختلف کشور ایران (از نظر رطوبت و دما) شامل مناطق تبریز، گرمی، یزد، کرمان، همدان، مشهد، سنندج و اصفهان و در شهریور ماه سال ۹۹ جمع آوری شد. سپس برای استخراج اسانس آن‌ها توسط تقطیر با آب از دستگاه کلونجر استفاده شد. پس از اسانس‌گیری، برای شناسایی ترکیبات و اندازه‌گیری مقادیر آن‌ها از روش کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی (GC-MS) استفاده شد. بدین ترتیب از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 7890 series GC با ستون نوع HP-5S به ابعاد ۳۰متر در ۰/۲۵ میلیمتر با قطر اجزای ۰/۲۵ میکرون استفاده شد. گاز حامل هلیوم با سرعت ۱ میلی‌متر در دقیقه برای روبش نمونه از طول ستون استفاده شد. یک میکرولیتر از اسانس‌ها به دستگاه تزریق شده و کروماتوگراف حاصله و طیف‌های جرمی ترکیبات مختلف موجود در آن بررسی شدند. شناسایی پیک‌های حاصل در هر یک از اسانس‌ها بر حسب زمان بازداری و با بانک اطلاعات جرمی از طریق مقایسه با طیف‌های استاندارد و مرجع انجام شد. با توجه به سطح زیر منحنی هر یک از پیک‌ها و مقایسه آن با سطح کل زیر پیک‌های کروماتوگرام، درصد نسبی هریک از اجزا حساب شد. کتابخانه مورد استفاده wiley 7 بود.

نتایج و بحث

بعد از انتخاب ۸ ژنوتیپ رازیانه به عنوان نماینده تمام اقلیم‌های ایران اقدام به شناسایی ترکیبات اسانس آن‌ها توسط دستگاه GC-MS شد. پس از آنالیز اسانس ژنوتیپ‌های مختلف با دستگاه GC-MS، اقدام به بررسی نوع و محتوی انواع ترکیبات شناسایی شده گردید.

براساس نتایج بدست آمده از آنالیز اسانس، ۳۵ ترکیب شناسایی شد که از بین آنها ۴ ترکیب ترانس آنتول، استراگول، لیمونن، آلفاپینن و گاماترپینن عمده‌ترین ترکیب‌های اسانس بذرهای مختلف رازیانه را تشکیل می‌دهند. ترکیب ترانس آنتول به طور متوسط با میزان ۶۰ درصد، بیشترین میزان را به خود اختصاص می دهد. از بین ترکیبات شیمیایی مشخص شده اسانس رازیانه، ترانس آنتول به مقدار زیادی در تمام ژنوتیپ‌های مورد بررسی وجود داشت.

نتایج بررسی ترکیبات شیمیایی اسانس ژنوتیپ‌های متفاوت رازیانه نشان داد که بیشترین مقدار ترانس آنتول مربوط به ژنوتیپ همدان و گرمی، بیشترین مقدار استراگول متعلق به ژنوتیپ اصفهان، مشهد و گرمی، بیشترین مقدار لیمونن مربوط به ژنوتیپ یزد و مشهد و بیشترین مقدار آلفا پینن مربوط به ژنوتیپ اصفهان می‌باشد(جدول۱).

با مقایسه نتایج حاصل از پژوهش‌های مربوط به بررسی کم و کیف محتوای ترکیبات اکوتیپ‌های مختلف رازیانه، می‌توان نظر جامع‌تری درباره تأثیر اقلیم بر محتوای اسانس داشت. طبق نتایج پژوهش‌ها همانطور که در این پژوهش نیز نتیجه‌گیری شد دما و رطوبت بر کمیت و کیفیت اسانس رازیانه می‌تواند موثر باشد. با توجه به نمودار مقایسه‌ای محتوی ترکیبات شیمیایی ژنوتیپ‌های مورد بررسی می‌توان گفت که در مناطقی با بیشترین میزان بارش (ژنوتیپ‌های مشهد و سنندج) میزان ترکیبات شاخص از بقیه مناطق بالاتر می‌باشد. بیشترین نوع ترکیب شیمیایی مربوط به ترکیب ترانس آنتول می‌باشد که در ژنوتیپ‌های سنندج و همدان به ترتیب با بیشترین بارش و کمترین دما قابل توجه می‌باشد. بعد از ترانس آنتول، لیمونن به عنوان متداول ترین ترکیب شیمیایی موجود در تمام ژنوتیپ‌ها می‌باشد که در ژنوتیپ‌های با دمای بالا و بارش زیاد بیشترین مقدار آن مشاهده شده است.

این نتیجه‌گیری که محتوای کمی و کیفی اسانس رازیانه می‌تواند

وابسته به دما و رطوبت باشد در کار فنایی و همکاران نیز نتیجه-گیری شده است. این گروه که ترکیب‌های شیمیایی اسانس گیاه رازیانه را در شرایط منطقه سیستان بررسی کردند، مشاهده کردند که حتی در یک گونه مربوط به یک منطقه جغرافیایی تعداد، نوع و درصد عمده ترکیبات در کشت پاییزه و بهاره متفاوت بود. هرچند عمده ترکیب در هردو کشت ترکیب ترانس آنتول بود (مشابه نتیجه پژوهش حاضر) اما میزان آن در دو کشت بهاره و پاییزه با توجه به تغییرات دمایی و بارشی متفاوت بود [۲]. نتایج بررسی ترکیبات شیمیایی اسانس رازیانه توسط بهمنی و همکاران نیز موید نتایج کار حاضر می‌باشد. آن‌ها نشان دادند که بیشترین ماده در اسانس‌ها ترانس آنتول بوده و تاثیر اقلیم منطقهٔ منشأ هر اکوتیپ برخصوصیات مورد مطالعه، مشهود بود [۱].

بختیاری و همکاران نیز در بررسی خود در سال ۱۳۹۸ در منطقه ارسباران نتیجه مشابه کار کنونی حاصل کردند که از میان ترکیبات متعددی برای رازیانه ترانس آنتول با ۱۳/۶۴ درصد ماده شاخص در گیاه رازیانه بود [۳].

همچنین در مطالعه جامع دیگری که صفایی و همکاران در سال ۱۳۹۹ داشتند و اثر شرایط محیطی بر اسانس و ترکیبات متشکله اسانس ژنوتیپ‌های برتر رازیانه داخل کشور و خارج کشور را مطالعه کردند به این نتیجه رسیدند که اثر برخی عوامل محیطی بر کمیت و کیفیت اسانس گیاه داروئی رازیانه و برهم‌کنش مکان در ژنوتیپ بر همه صفات مورد مطالعه معنی‌دار می‌باشد. هرچند قابل ذکر است که آلفاپینن، فنچون، کامفور و سیس آنتول در ژنوتیپ‌های غیربومی و پاراسیمن، لیمونن، استراگول و ترانس آنتول در ژنوتیپ‌های بومی بیشترین مقدار را داشتند [۴]. کارهای کاروبا[1] و همکاران در سال ۲۰۱۳ برای بررسی میزان و تنوع مواد فرار بذر رازیانه رشد یافته در شرایط جغرافیایی خاص [۵] و پژوهش یالدیز[2] و همکاران در سال ۲۰۱۹ [۶] نیز تایید کننده نتایج پژوهش حاضر می‌باشد که کمیت و کیفیت اسانس رازیانه مؤلفه-هایی هستند که به محیط زیست حساس هستند و در شرایط اصلاح یافته ظاهر می‌شوند [۵]. در اقلیم ایران و کشورهای همسایه ترانس آنتول به عنوان جزء اصلی در اسانس یافت می‌شود و محتوای کلی با تغییر میزان بارش و دما تغییر می‌کند به‌گونه‌ای که حتی ژنوتیپ‌های رازیانه با منشأ یکسان در گروه‌های مختلف با منشأ جغرافیایی متفاوت محتوای اسانس متفاوتی از خود نشان دادند[۷]. عمده نظر تحقیقات بر این است که بارش بالا، دمای کم و آب و هوای کوهستانی منجر به عملکرد بالای اسانس رازیانه چه از لحاظ کمی و چه از لحاظ کیفی می‌شود.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده، محتوی ترکیبات شیمیایی ژنوتیپ‌های مورد بررسی می‌توان گفت که در مناطقی با بیشترین میزان بارش (ژنوتیپ‌های مشهد و سنندج) میزان ترکیبات شاخص از بقیه مناطق بالاتر می‌باشد. بیشترین نوع ترکیب شیمیایی مربوط به ترکیب ترانس آنتول می‌باشد که در ژنوتیپ‌های سنندج و همدان به ترتیب با بیشترین بارش و کمترین دما قابل توجه می-باشد. بعد از ترانس آنتول، لیمونن به عنوان متداول ترین ترکیب شیمیایی موجود در تمام ژنوتیپ‌ها می‌باشد که در ژنوتیپ‌های با دمای بالا و بارش زیاد بیشترین مقدار آن مشاهده شده است. لازم به ذکر است این نتایج با نتایج ارائه شده در پژوهش‌های قبلی همخوانی دارد.

جدول ۱- مقایسه ترکیبات شاخص اسانس در ژنوتیپ های مختلف

شهر	نام ترکیب	درصد از کل
مشهد	ترانس آنتول	۵۷/۷۴
	فنچون	۱۱/۸۷
	استراگول	۱۰/۴۴
	لیمونن	۸/۵۵
	آلفا پینن	۲/۶۵
اصفهان	ترانس آنتول	۵۷/۶۲
	فنچون	۱۱/۶۱
	استراگول	۱۱/۵۰
	لیمونن	۵/۱۲
	آلفا پینن	۳/۳۷
	ترانس آنتول	۶۵/۶۹

همدان	فنچون	۱۰/۵۷
	استراگول	۷/۶۵
	لیمونن	۶/۳۶
	آلفا پینن	۳/۱۶
	گاما ترپینن	۱/۳۵
گرمی	ترانس آنتول	۶۴/۲۷
	فنچون	۱۱/۰۱
	استراگول	۱۰/۸۸
	لیمونن	۳/۰۷
	آلفا پینن	۱/۱۲
یزد	ترانس آنتول	۵۴/۳۸
	فنچون	۱۲/۱۹
	استراگول	-
	لیمونن	۸/۳
	آلفا پینن	-
تبریز	ترانس آنتول	۵۴/۳۸
	فنچون	۸/۶۹
	استراگول	-
	لیمونن	۶/۱۵
	آلفا پینن	۰/۰۸
سنندج	ترانس آنتول	۶۴/۴۶
	فنچون	-
	استراگول	۱/۸۱
	لیمونن	۷/۶۲
	آلفا پینن	۲/۰۶
کرمان	ترانس آنتول	۶۰/۷
	فنچون	۹/۹
	استراگول	۹/۷۲
	لیمونن	۴/۷۲
	آلفا پینن	۲/۶۵

منابع

[۱] بهمنی، ک.، ایزدی دربندی، ع.، سادات نوری، س. الف.، ارزیابی محتوا و ترکیبات شیمیایی اسانس برخی اکوتیپ‌های رازیانه ایران، فصل‌نامه به زراعی کشاورزی، ۴ (۱۵): ۲۴-۱۳(۱۳۹۲).

[۲] فنایی، ح.، سارانی م.، کوه کن ش.، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی سیستان(۱۳۸۹).

[۳] بختیاری، ف. سبزی نوجه ده، م.، بررسی ترکیبات اسانس سه گیاه دارویی شوید، رازیانه و سنبل ختایی از منطقه ارسباران، چهارمین کنگره بین المللی توسعه کشاورزی، منابع طبیعی، محیط زیست و گردشگری ایران، تبریز(۱۳۹۸).

[۴] صفایی، ل.، زینلی، ح.، افیونی، د.، ارزیابی تغییرات عملکرد کمّی و کیفی اسانس رازیانه (*Foeniculum vulgare* Mill.) در شرایط تنش شورینشریه علمی تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ایران، ۳۵ (۳)، ۳۶۷-۳۸۰ (۱۳۹۸).

[5] Alessandra C., Raffaelela T., AntonellaDi P., Filippo S., Giuseppe A. Variety Grown in a Semi-Arid *Mediterran*. *Environ*.8 (3): 275-288 (2013).

[6] Shailendra N.S., Kakani R.K., Rathore S.S., Rajendra S. M., Genetic Variation in Essential Oil Constituents of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill) Germplasm, *J. Essen, oil-Bear. Plant., 19(4):* 989-999. (2016).

[7] Gulsum Y.M.C., Variation in the fruit phytochemical and mineral composition, and phenolic content and antioxidant activity of the fruit extracts of different fennel (*Foeniculum vulgare* L. genotypes. *Indust. Crop. Products. 142(15):* 111852. (2019).

The Comparative Study of Essential Oil Composition of the Fruits of a Number of *Foeniculum Vulgare* Mill Genotypes from Different Parts of Iran

Said Nakhjiri, Seyed Mehdi Razavi * Alireza Ghasemian

Department of Biology, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Abstract

Fennel (Foeniculum Vuglare Mill) is a plant of the Apiaceae family and has a wide range of uses in medicine, nutrition, cosmetics, food flavoring and beverage. Due to the high importance of fennel essential oil compounds, the content, type and amounts of fennel essential oil compounds in different regions of Iran were studied.In this study, 8 fennel genotypes were collected from different regions (in terms of humidity and temperature) of Iran, including Tabriz, Germi, Yazd, Kerman, Hamedan, Mashhad, Sanandaj and Isfahan. Then, Clevenger device was used to obtain the essential oil by water distillation method. After essential oils distillation, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyse the oils and identification of their compounds.The results of this work showed that trans-anethole, estrayol and limonene are regarded as major components of the tested essential oils. The highest amount of trans anethole was seen in Hamedan and Germi genotypes, the highest amount of astrayol was in Isfahan and Germi genotypes, the highest amount of limonene was in Sanandaj, Hamedan and Tabriz genotypes and only in Isfahan genotype, there was alpha-pinene.

Keywords: Fennel; Essential oil; Distillation; Gas chromatography-Mass spectrometer;Genotype

*Corresponding author: razavi694@gmail.com

مقاله ۱۰۳۳

کاهش فوتوکاتالیستی نیترات آبی در فوتوراکتور جریان پیوسته

محمد هادی قاسمی*[۱]، الهه بهلول‌بندی[۱]، مسعود کمبرانی[۱]، نرگس‌سادات دارابی[۲]، زهرا محبی‌نژاد وطن[۲]

۱- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دانشگاه تهران
۲- دانشگاه الزهرا، دانشکده فیزیک شیمی، گروه آموزشی شیمی

چکیده: *آلودگی آب به نیترات چالشی در سطح جهانی است و پیامدهای متعدد بر سلامت انسان و محیط زیست دارد. کامپوزیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم‌دی‌اکسید /کربن‌نیترید گرافیتی تثبیت‌شده روی بستر انتخاب مناسبی برای کاهش محتوی نیترات آبی است. تصاویر SEM در کنار دیگر آنالیزها از قبیل FTIR، XRD، و EDS، بیانگر تثبیت این نانوذرات به صورت همگن با فواصل منطقی از یکدیگر بر روی بستر کاتالیستی می‌باشد. آنالیز TGA نیز به خوبی پایداری حرارتی و مکانیکی این فوتوکاتالیست را نشان داد. فوتوراکتور پک‌شده با این فوتوکاتالیست نتایج خوبی را در حذف یون نیترات آبی تا ۹۲٪ نشان داد. میزان نیترات آب آلوده (ppm ۵۰- بر حسب نیتروژن) پس از یک ساعت پرتودهی توسط تابش UV در سیستم چرخشی پیوسته آب با جریان ۱ لیتر بر دقیقه در فوتوراکتور، به کمتر از ۱۰ ppm رسید. دسترسی تجاری به مواد اولیه مورد نیاز برای تولید فوتوکاتالیست تثبیت‌شده، عملکرد بسیار خوب فوتوراکتور در کاهش محتوی نیترات آبی تا زیر استانداردهای بین‌المللی، تکرارپذیری عملکرد فوتوراکتور، تولید یون‌های نیتریت و آمونیوم بسیار کمتر از استانداردهای بین‌المللی، مقیاس‌پذیری فرایند، نقش بالقوه و چندگانه فوتوکاتالیست در حذف دیگر آلاینده‌ها از جمله میکروارگانیسم‌ها و پاتوژن‌ها، از مزایای استفاده از فوتوراکتور ابداع‌شده در این پروژه محسوب می‌گردد.*

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست تثبیت‌شده، فوتوراکتور بستر ثابت، نانوکامپوزیت تیتانیوم‌دی‌اکسید /کربن‌نیترید گرافیتی، کاهش نیترات، تصفیه آب، محیط زیست.*

مقدمه

رفتار فوتوکاتالیستی مواد نیمه‌هادی برای اولین بار توسط فوجی‌شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ گزارش شده است [۱]. آنها پاسخ نور-جریان TiO_2 را پس از تابش اشعه فرابنفش بررسی و تحلیل کردند. پس از این گزارش اولیه، بسیاری از محققان برای ارزیابی فرایندهای فوتواکسایش از تکنیک‌های تصفیه فوتوکاتالیستی استفاده کرده‌اند. در این زمینه، کاهش فوتوکاتالیستی نیترات یکی از فن‌آوری‌های نوظهور است که در آن محصولات گازی بی‌خطر تولید می‌شود. بنابراین، پژوهش‌های متعددی در خصوص کاهش فوتوکاتالیستی نیترات در حال انجام است [۲].

جذب فوتون‌های با انرژی کافی توسط یک کاتالیزور، منجر به تحریک الکترون (e_{cb}^-) از باند ظرفیت (VB) ماده نیمه‌هادی به باند هدایت خالی (CB) می‌گردد که باعث ایجاد حفره با بار مثبت (h_{vb}^+) یا جای خالی می‌شود. هر دو گونه h_{vb}^+ / e_{cb}^- ذکرشده نیز به عنوان حامل‌های بار عمل می‌کنند. انرژی مورد نیاز نیمه‌هادی برای انتقال یک الکترون از VB به CB پس از جذب

*mhghassemi@ut.ac.ir

فوتون، انرژی شکاف باند است [۳]. فوتون‌ها باید این آستانه انرژی را برای فعال شدن فوتوکاتالیست داشته باشند تا زوج e_{cb}^- / h_{vb}^+ با استفاده از معادله کلی زیر تولید گردد (معادله ۱). دیگر طول موج‌های فوتونی ممکن است جذب شوند، اما احتمالا انرژی لازم را برای تشکیل زوج الکترون–حفره ندارند.

معادله ۱ $$\text{Semiconductor} + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$$

هر دو گونه e_{cb}^- / h_{vb}^+ با نفوذ تابش در فوتوکاتالیست تولید می‌شوند که میزان آن به سه عامل ضریب جذب ماده، طول موج منبع تابش و نفوذ فوتون بستگی دارد [۴]. حامل‌های بار تولیدشده در توده کاتالیست باید به سطح منتقل شود تا در واکنش‌های احیا دخیل باشند [۵]. زمان انتقال e_{cb}^- / h_{vb}^+ برای رسیدن به سطح توسط شعاع ذرات یا ضخامت پوشش، و ضریب نفوذ حامل‌های بار تحریک‌شده در فوتوکاتالیست تعریف می‌شود. برای مثال، زمان انتقال در محدوده پیکوثانیه برای نانوذرات TiO_2 با قطر ۲۰–۱۰ نانومتر از نقطه مبدأ در ساختار به سطح است [۶]. با این وجود، الکترون‌های تحریک‌شده با نور در یک حالت برانگیخته ناپایدار هستند و تمایل دارند به حالت پایه بازگردند. این اتفاق در پیکوثانیه در طی بازترکیب با h_{vb}^+ واکنش‌نداده رخ می‌دهد که باعث آزاد شدن گرما می‌شود (معادله ۲). این واکنش می‌تواند داخل توده نیمه‌هادی یا در سطح کاتالیست رخ دهد [۷].

معادله ۲ $$e_{cb}^- + h_{vb}^+ \rightarrow \text{Semiconductor} + \text{heat}$$

عیب عمده فرآیندهای فوتوکاتالیستی، تلفیق مجدد زوج e_{cb}^- / h_{vb}^+ است که بر راندمان کلی آنها تاثیر می‌گذارد. سرعت تولید e_{cb}^- / h_{vb}^+ به کاهش میانگین تلفات در تلفیق مجدد ارتباط دارد که با دوپینگ نیمه‌هادی و استفاده از کاتالیزورهای کمکی افزایش می‌یابد [۸].

در اکثر آثار گزارش‌شده واکنش‌های کاهش نیترات به نیتریت، آمونیوم و نیتروژن در سطوح کاتالیست از کاتالیزورهای نیمه‌هادی مبتنی بر TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیست استفاده شده است (معادله‌های ۳، ۴ و ۵) [۹].

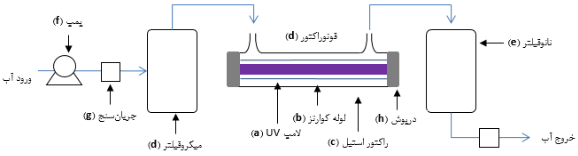
معادله ۳ $$NO_3^- + 2H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$$
معادله ۴ $$NO_3^- + 10H^+ + 8e_{cb}^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$
معادله ۵ $$2NO_3^- + 12H^+ + 10e_{cb}^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$$

با توجه به اینکه ساختار باند الکترونیکی $g\text{-}C_3N_4$ عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیوم‌دی‌اکسید را تا حد قابل قبولی بهبود می‌بخشد، کامپوزیت $g\text{-}C_3N_4$ / TiO_2 تثبیت‌شده بر روی الیاف سرامیک (CTF) به منظور به‌کارگیری در فوتوراکتور جریان پیوسته طراحی و سنتز گردید. الیاف سرامیکی، به دلیل ماهیت ساختاری آلومینوسیلیکاتی و پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا، با کاربردهای فراوان در صنایع گوناگون، به عنوان بستر کاتالیستی نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. خاک‌های معدنی همچون کائولن به عنوان بستر مورد بررسی قرار گرفت، و علی‌رغم نتایج خوبی که در کاهش نیترات از خود نشان داد، اما برای پر کردن فوتوراکتور جریان پیوسته مناسب نبود؛ چرا که به دلیل ابعاد ذرات، پر کردن فوتوراکتور مستلزم افت فشار بالایی در ستون بود. اما الیاف سرامیکی به دلیل ماهیت فیبرگونه، دارای منافذ عبوری بین الیاف درهم‌تنیده در ابعاد میکرومتری هستند. این ویژگی اولا باعث پراکندگی مناسب ذرات فوتوکاتالیستی روی سطوح الیاف می‌گردد، و از طرفی عبور جریان آب حاوی نیترات از میان منافذ به راحتی ممکن می‌گردد که در نتیجه با افت فشار ناچیزی در فوتوراکتور جریان پیوسته مواجه خواهیم بود. راه‌برد تثبیت نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4$ / TiO_2 بر روی الیاف سرامیکی، به دلیل پخش و انتشار یکنواخت نانوذرات فوتوکاتالیستی دارای مزایای کاتالیز همگن، و به دلیل استفاده از بستر کاتالیستی جامد و قابل بازیافت، دارای مزایای کاتالیز ناهمگن می‌باشد. در واقع، مزایای استفاده از کاتالیز همگن و ناهمگن، توامان در این راه‌برد وجود دارد.

بخش تجربی

برای ساخت فوتوکاتالیست‌ها از همزن مغناطیسی، بالن شیشه‌ای mL ۱۰۰۰ و ۱۰۰ به همراه مبرد، و راکتور استیل تحت فشار mL ۱۰۰ (اوتوکلاو) و کوره حرارتی استفاده شد. برای خشک کردن نمونه‌ها از آون استفاده شد. از لامپ UV جیوه‌ای

کم‌فشار با توان ۱۷ W و طول موج ۲۵۴ nm (Low-Pressure UV Lamp, Wyckomar Co.) برای آزمایش‌های حذف نیترات استفاده شد. محلول استاندارد نیترات از پتاسیم نیترات ساخته شد و غلظت محلول نیترات بر اساس وزن نیتروژن محاسبه گردید. در این آزمایش دمای محلول در $20\,^{\circ}C$ ثابت نگه داشته شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه محلول آبی نیترات ۵۰ppm-N به فوتوراکتور اضافه شده، سپس به آن اسید فرمیک ۲۰ mM به عنوان گیراندازه حفره اضافه گردید. نمونه‌برداری با فواصل زمانی معین صورت گرفت. محلول برای تعیین غلظت نیترات با تکنیک IMS آنالیز شد. برای انجام آزمایش‌های حذف نیترات آبی در راکتور جریان پیوسته، از پکیج فوتوراکتور استفاده شد (شکل ۱). در این سیستم آب وارد محفظه از جنس استنلس استیل می‌شود و مابین این محفظه و جداره خارجی لوله‌ای از جنس کوارتز جریان می‌یابد. برای اجتناب تماس با آب، لامپ UV درون محفظه کوارتز قرار دارد که حالتی ایده‌آل برای عملکرد لامپ محسوب می‌گردد. عمر لامپ ۷۵۰۰ ساعت است که در سیستم‌های گندزدایی، با تولید دوز بالای اشعه به طور کامل میکروارگانیسم‌ها را از بین می‌برد. با پر کردن فضای مابین محفظه استیل و جداره خارجی لوله کوارتز با فوتوکاتالیست تثبیت‌شده روی بستر مناسب، امکان انجام فرایندهای فوتوکاتالیستی در حضور تابش نور UV فراهم می‌گردد. لامپ UV (a) تعبیه‌شده در استوانه کوارتز (b)، در داخل راکتور از جنس استنلس استیل (c) مجهز به ورودی و خروجی آب قرار گرفت. از آنجا که نمونه‌های حقیقی حاوی انواع آلاینده‌ها و ذرات معلق در ابعاد میکرومتری هستند، از میکروفیلتر (d) به منظور حذف مواد جامد معلق در نمونه حقیقی استفاده شد. از نانوفیلتر (e) به منظور حذف آلاینده‌ها در مقیاس نانو و نانوذرات ناشی از نشت ناخواسته فوتوکاتالیست در فوتوراکتور استفاده شد. برای تامین فشار لازم برای دسترسی به جریان مطلوب آب از پمپ (f) استفاده شد. برای آگاهی از میزان دبی آب، جریان‌سنج (g) در ورودی فوتوراکتور تعبیه گردید. جهت دوام بیشتر فوتوراکتور، پوسته‌های صیقلی راکتور از استیل ضد زنگ ۳۱۶ تهیه شدند.

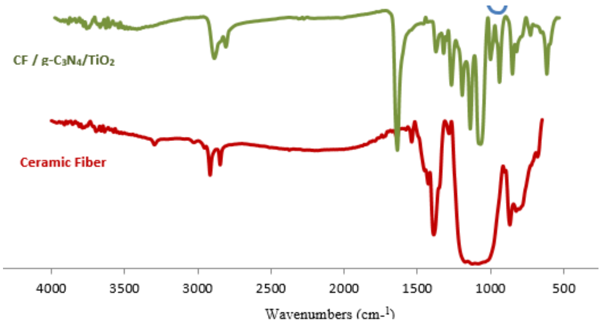


شکل ۱- پکیج فوتوراکتور پیوسته مورد نیاز برای انجام آزمایش‌های حذف نیترات از نمونه‌های حقیقی. به منظور بهبود عملکرد، این پکیج علاوه بر فوتوراکتور مرکزی، شامل میکروفیلتر اولیه (d) و نانوفیلتر ثانویه (e) می‌باشد.

برای شناسایی و تعیین خصوصیات نانوذرات، از تکنیک‌های FTIR, SEM-EDS, XRD, TEM, BET, TGA استفاده شد. تثبیت نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4$ / TiO_2 بر روی بستر الیاف سرامیکی مشابه روش ارائه‌شده در منابع انجام شد [۱۱].

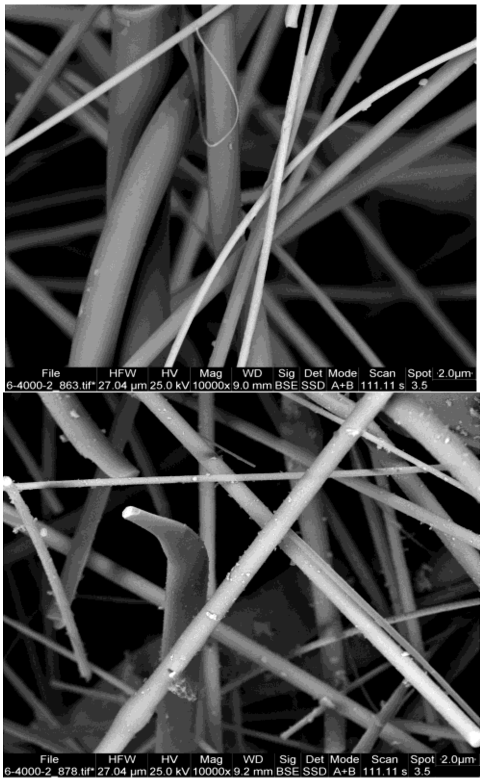
نتایج و بحث

آنالیز FT-IR الیاف سرامیکی و نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی CTF در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود پیک‌های پهن‌شده ضعیف در $3400\ cm^{-1}$، موید گروه‌های عاملی NH_2 در ترکیب است که وجود ساختار کربن‌نیترید گرافیتی را اثبات می‌کند. هم‌چنین، پیک‌های موجود در ناحیه $1320\ cm^{-1}$ و ۱۶۵۰، به ترتیب وجود گروه‌های عاملی C-N کششی و C = N کششی را در ترکیب تأیید می‌کند. در منطقه $1200\text{–}1650\ cm^{-1}$، باند جذب منعکس‌کننده کشش‌های هتروسیکل C-N معمولی است، که نشان‌دهنده ساختار معمولی $g\text{-}C_3N_4$ در ترکیب است. پیک $808\ cm^{-1}$ مربوط به حالت تنفسی سیستم حلقه s–تریازین در $g\text{-}C_3N_4$ است. به دلیل پراکندگی نانوذرات بر روی سطوح الیاف سرامیک و کاهش حضور این نانوذرات در واحد سطح، پیک‌های IR با شدت کمتری قابل مشاهده است.



شکل ۲- آنالیز FTIR الیاف سرامیک و نانوذرات تثبیت‌شده بر روی الیاف سرامیک

تصاویر SEM الیاف سرامیک و نانوذرات تثبیت‌شده بر روی الیاف سرامیک در شکل ۳، به خوبی گویای این واقعیت است که نانوکامپوزیت‌های $g\text{-}C_3N_4$ / TiO_2 با توزیع اندازه بسیار عالی در حدود ۵۰-۵ nm و با پراکندگی یکنواخت بر روی سطوح الیاف سرامیکی تثبیت شده‌اند.



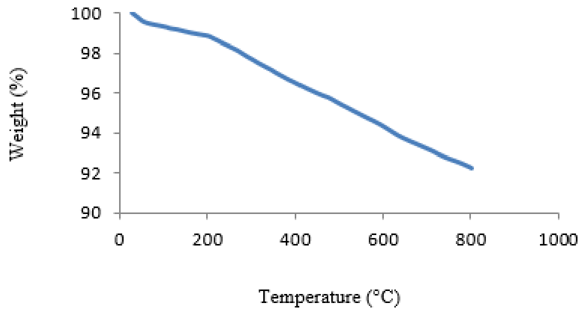
شکل ۳- تصاویر SEM الیاف سرامیکی (بالا) و الیاف سرامیکی حامل نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4$ / TiO_2 (CTF) (پایین)

نانوکامپوزیت تثبیت‌شده بر روی الیاف با استفاده از EDS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است. درصد وزنی عناصر اکسیژن، آلومینیوم، سیلیسیوم، تیتانیوم، کربن و نیتروژن در سه ترکیب، بیانگر آن است که نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4$ / TiO_2 به خوبی بر روی سطوح آلومینوسیلیکاتی الیاف سرامیکی تثبیت شده است (جدول ۱). در الیاف سرامیکی مورد استفاده به عنوان بستر کاتالیستی، عناصر اکسیژن، آلومینیوم و سیلیسیوم مشاهده می‌شود و عناصر تیتانیوم، کربن و نیتروژن حضور ندارند. در حالی که این عناصر در الیاف سرامیکی حاوی نانوکامپوزیت‌ها با ترکیب درصدهای مختلف مشاهده می‌شوند.

جدول ۱- درصد وزنی عناصر در الیاف سرامیک و نانوذرات تثبیت‌شده بر روی الیاف سرامیک بر اساس تجزیه و تحلیل EDS.

عنصر	الیاف سرامیک	CTF
O	۳۷,۴۶	۳۵,۴۸
Al	۲۷,۵۱	۲۲,۳۰
Si	۳۵,۰۳	۲۴,۴۹
Ti	-	۵,۰۹
C	-	۹,۵۰
N	-	۳,۱۴
مجموع	۱۰۰	۱۰۰

آنالیز گراویمتری حرارتی (TGA) به منظور بررسی رفتار حرارتی الیاف سرامیک حامل نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق آنالیز TGA با افزایش دما تا ۲۰۰°C، فوتوکاتالیست تثبیت‌شده فقط ۱٪ ، و با افزایش دما تا ۸۰۰°C کمتر از ۸٪ کاهش وزن نشان می‌دهد که بیانگر پایداری حرارتی بسیار بالای این کامپوزیت فوتوکاتالیستی است.



شکل ۴- آنالیز TGA الیاف سرامیک حامل نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی (CTF)

برای بررسی خصوصیات نوری نمونه‌های تهیه‌شده، از طیف بازتابی اشعه فرابنفش (DRS) استفاده شد. طیف فرابنفش TiO_2 و $g\text{-}C_3N_4$ نیز برای مقایسه در نظر گرفته شد. جذب TiO_2 زیر ۳۹۰ نانومتر است که فقط می‌تواند به نور فرابنفش پاسخ دهد. در طول موج‌های بیش از ۴۰۰ نانومتر، تمام کامپوزیت‌ها نسبت به لبه جذب TiO_2 افزایش جذب نشان می‌دهند. در کامپوزیت‌های TiO_2 / $g\text{-}C_3N_4$ و CTF، شکاف باند کمتر از TiO_2 و $g\text{-}C_3N_4$ بود (جدول ۲)، که تولید حامل‌های انتقال بار تولیدشده تحت نور مرئی را تسهیل می‌کند. بنابراین، نانوکامپوزیت تثبیت‌شده روی الیاف سرامیک تحت نور مرئی نیز فعالیت فوتوکاتالیستی دارد.

جدول ۲- مقادیر شکاف باند TiO_2، $g\text{-}C_3N_4$، $g\text{-}C_3N_4$ / TiO_2 و CTF

	TiO_2	$g\text{-}C_3N_4$	$g\text{-}C_3N_4/TiO_2$	CTF
Band Gap	۲٫۱۵	۱٫۴	۱٫۰۴	۱٫۱۱

برای انجام آزمایش‌های حذف نیترات در راکتور جریان پیوسته، به فوتوکاتالیست بهینه در مقادیر ۱۰۰ گرم نیاز است. با دست‌یابی به شرایط بهینه در فرایند فوتوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته از قبیل نوع و مقدار فوتوکاتالیست، نوع و توان لامپ UV، و غلظت اولیه نیترات، نسبت به طراحی فوتوراکتور جریان پیوسته (شکل ۵) اقدام گردید. سپس با در نظر گرفتن نتایج حاصل از فرایندهای فوتوکاتالیستی در کاهش نیترات و با در نظر گرفتن میزان دسترسی به مواد اولیه مورد نیاز برای تولید فوتوکاتالیست و پارامترهای اقتصادی، CTF به عنوان فوتوکاتالیست موثر با قابلیت تجاری‌سازی برای تولید در مقیاس ۵۰ گرم تهیه گردید.

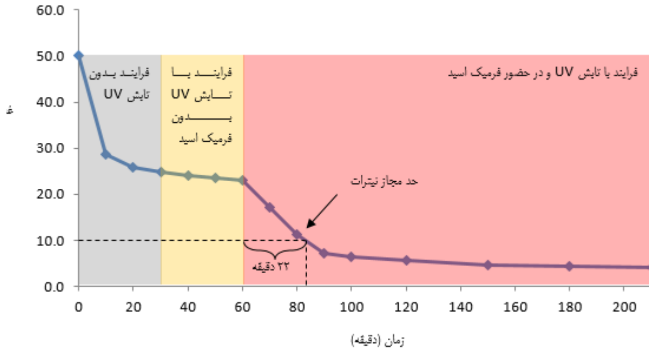
شکل ۵- فوتوکاتالیست تثبیت‌شده آماده برای شارژ به داخل فوتوراکتور جریان پیوسته

مجموعه‌ای از آزمایش‌های موازی به ترتیب بدون حضور نیترات، گیراندازنده حفره، تابش UV و فوتوکاتالیست انجام شد. در طول آزمایش‌ها، نمونه‌برداری به تناوب انجام شد. فوتوکاتالیست با سانتریفوژ از نمونه محلول جدا شد و محلول برای تعیین غلظت باقی‌مانده نیترات آنالیز شد. برای دست‌یابی به شرایط بهینه، آزمایشات با تغییر مقدار فوتوکاتالیست و تابش UV و با ثابت نگه‌داشتن غلظت نیترات (۵۰ ppm-N) انجام شد. نمونه‌ها پس از جمع‌آوری برای تعیین pH و غلظت نیترات (NO_3^-)، نیتریت (NO_2^-) و آمونیوم (NH_4^+) آنالیز شدند. pH اولیه به دلیل افزودن اسید فرمیک در حدود ۲٫۵ بود که پس از ۶۰ دقیقه به ۳٫۵ رسید. یون‌های نیترات ممکن است به صورت فوتوکاتالیتیکی کاهش یافته و آمونیاک تولید کنند که سپس تجزیه می‌شود و هیدروژن و نیتروژن ایجاد می‌کند. اسید فرمیک به عنوان گیراندازنده حفره ظاهر می‌شود و دی‌اکسیدکربن گازی، رادیکال آنیون دی‌اکسیدکربن و هیدروژن تولید می‌کند.

جریان آب آلوده به نیترات، به منظور حذف مواد معلق و ذرات در ابعاد میکرومتری قبل از ورود به فوتوراکتور از میکروفیلتر گذر می‌کند و پس از فوتوراکتور، به منظور حذف برخی آلاینده‌های ناخواسته در ابعاد نانومتری از نانوفیلتر عبور می‌کند (شکل ۶). سرعت جریان ۱ لیتر بر دقیقه تنظیم گردید. پس از روشن کردن پمپ، ۵ لیتر آب آلوده به نیترات موجود در ظرف شیشه‌ای ۱۰ لیتری، به داخل فوتوراکتور جریان می‌یابد و مجددا به مخزن برمی‌گردد. بدین ترتیب آب آلوده بارها و بارها در معرض تابش UV در فوتوراکتور قرار می‌گیرد.

شکل ٦- شماتیک فوتوراکتور جریان پیوسته بستر ثابت

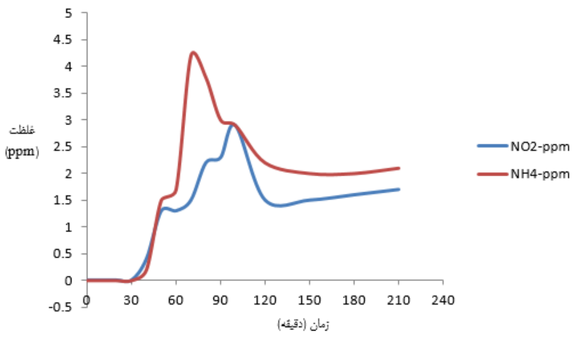
شروع فرایند با روشن کردن پمپ آب و تنظیم سرعت جریان آب (۱ لیتر بر دقیقه) ۳۰ دقیقه بدون تابش UV همراه بود. هر ۱۰ دقیقه با پیپت از ظرف حاوی آب آلوده به نیترات (۵۰ ppm-N) نمونه‌برداری انجام شد. سپس لامپ UV (۲۵۴ nm، ۱۷ W) روشن شد و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر فرایند تحت تابش UV قرار گرفت و هر ۱۰ دقیقه نمونه‌برداری انجام شد. سپس اسید فرمیک به مخزن اضافه گردید تا محلول ۲۰ میلی‌مولار تشکیل گردد. فرایند در حضور اسید فرمیک تحت تابش UV ادامه یافت و نمونه‌برداری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام گردید. برای اطمینان از عملکرد سیستم فوتوکاتالیستی، پس از اضافه کردن فرمیک اسید، فرایند به مدت ۲ ساعت دیگر ادامه یافت. نمونه‌ها برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های نیترات، نیتریت و آمونیوم به آزمایشگاه شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه تهران منتقل شد و با دستگاه IMS نسبت به انجام آنالیزها اقدام گردید. برای اطمینان از عملکرد دستگاه IMS و به منظور کاهش ضریب خطا در اندازه‌گیری، هر آنالیز ۳ مرتبه تکرار گردید. نتایج کاهش فوتوکاتالیستی نیترات در راکتور جریان پیوسته با به‌کارگیری فوتوکاتالیست کربن‌نیترید گرافیتی/تیتانیوم‌دی‌اکسید/ الیاف سرامیک (CTF) در شکل ۷ آمده است.



شکل ۷- نمودار کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با به‌کارگیری فوتوکاتالیست CTF در فوتوراکتور جریان پیوسته

در ۳۰ دقیقه ابتدایی که آب آلوده به نیترات به داخل فوتوراکتور بدون تابش UV جریان پیدا کرد، تقریبا نیمی از نیترات جذب فوتوکاتالیست شد. این امر به ویژه در همان ۱۰ دقیقه اولیه اتفاق افتاد و در دقایق ۲۰ و ۳۰ شاهد جذب کمتری بودیم. این پدیده نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی دارای خواص جذبی بسیار خوبی است. این خواص جذبی ارتقایافته به دلیل ساختار کاملا متخلخل کامپوزیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم‌دی‌اکسید/کربن‌نیترید گرافیتی و ناحیه سطحی بالای آن می‌باشد. بنابراین سیستم فوتوکاتالیستی حتی در غیاب نور UV، قابلیت جذب ۵۰٪ یون‌های نیترات در همان ۱۰ دقیقه ابتدایی واکنش را دارد. با روشن شدن لامپ UV، تقریبا اتفاق جدیدی حاصل نشد و روند کند روبه‌کاهش نیترات در ادامه فرایند جذب سطحی نیترات توسط فوتوکاتالیست ارزیابی می‌گردد. بنابراین در ۶۰ دقیقه ابتدایی نقش فرایند جذب تا حدود زیادی مشخص گردید: کاهش میزان نیترات از ۵۰ ppm به ۲۳ ppm. حتی تابش UV به تنهایی و در عدم حضور عامل کمکی اسید فرمیک به عنوان گیراندازنده حفره باعث نگردید که میزان نیترات به کمتر از سطح آستانه (۱۰ ppm) تقلیل یابد. ضمن اینکه همین مقدار کاهش‌یافته نیترات (۲۷ ppm) از بین نرفته و صرفا در ساختار متخلخل فوتوکاتالیست گیر افتاده است. با اضافه نمودن اسید فرمیک به ظرف آب آلوده به نیترات در دقیقه ۶۰، روند کاهش نیترات به طور محسوسی آغاز گردید؛ به‌طوری‌که در همان ۳۰ دقیقه ابتدایی (تا دقیقه ۹۰) میزان نیترات به همراه کاهش شیمیایی از ۲۳ ppm به ۷ ppm تقلیل یافت. نمودار خط‌چین در شکل ۷

می‌گوید که در دقیقه ۸۲، یعنی ۲۲ دقیقه پس از عملکرد فوتوکاتالیست در حضور تابش UV و در حضور اسید فرمیک، میزان نیترات به ۱۰ ppm-N کاهش پیدا کرده است. این میزان کاهش‌یافته علاوه بر کاهش شیمیایی نیترات‌های جذب‌شده قبلی در ساختار فوتوکاتالیست می‌باشد. روند روبه‌کاهش میزان نیترات در دقایق بعدی نسبتا کندتر گردید که به دلیل کاهش مقدار نیترات می‌باشد. این روند از دقیقه ۱۲۰ به بعد با کاهش نسبتا کامل نیترات، تقریبا خطی گردید و اتفاق جدیدی حاصل نشد. در مجموع کاهش ۹۲ درصدی محتوی نیترات در این فرایند اتفاق افتاد که هرچند از دیگر سیستم‌های فوتوکاتالیستی در این پژوهش تا حدودی کمتر است، اما به دلیل فرایندپذیری و قابلیت استفاده به عنوان بستر ثابت در فوتوراکتور فاز پیوسته بدون افت فشار جریان آب، و عدم تولید یون‌های نیتریت و آمونیوم بالاتر از حد مجاز، دارای مزایای اساسی است. میزان نیتریت و آمونیوم تولیدشده بسیار ناچیز است (شکل ۸). بیشترین میزان نیتریت تولیدشده در دقایق ۷۰-۶۰ می‌باشد که این محدوده زمانی مقارن ۱۰ دقیقه ابتدایی افزایش اسید فرمیک در حضور تابش UV است. پس از آن میزان نیتریت رو به کاهش می‌گذارد که بیانگر تبدیل آن به آمونیوم و سپس گاز نیتروژن می‌باشد. حداکثر مقدار نیتریت و آمونیوم تولیدشده در پایان فرایند (دقیقه ۲۱۰) به ترتیب برابر ۱٫۷ ppm و ۲٫۱ ppm است. حتی در همان ۳۰ دقیقه ابتدایی (تا دقیقه ۹۰) میزان نیتریت و آمونیوم تولیدشده به ترتیب برابر ppm ۲٫۳ و ۳٫۰ ppm است که زیر حد استاندارد تعریف‌شده توسط سازمان بهداشت جهانی است.



شکل ۸- روند تولید یون‌های نیتریت (NO_2^-) و آمونیوم (NH_4^+) در فرایند کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با به‌کارگیری فوتوکاتالیست CTF در فوتوراکتور جریان پیوسته

نتیجه گیری

پکیج فوتوراکتور به نحوی طراحی گردید که ضمن کاهش نیترات تا حد مطلوب و استاندارد، قابلیت به‌کارگیری در سیستم‌های محلی و خانگی را داشته باشد. ضمن این که برای سرعت جریان‌های بالاتر، امکان افزایش مقیاس نیز وجود دارد. افزایش سرعت جریان آب برای اهداف کاربردی در صنعت از دو طریق امکان‌پذیر است: (۱) افزایش مقیاس در ابعاد فوتوراکتور جریان پیوسته بستر ثابت و افزایش تعداد و توان لامپ‌های UV، و (۲) افزایش تعداد فوتوراکتورها و نصب آن‌ها به صورت سری یا موازی یکدیگر در مدار جریان آب. انتخاب هر یک از راه‌بردهای ذکرشده در بالا به عوامل متعددی چون دبی آب ورودی، نوع و میزان آلاینده‌ها و بالاخره میزان سرمایه‌گذاری بستگی دارد.

ویژگی بارز فوتوکاتالیست ابداع‌شده در این پروژه، تکرارپذیری بالای این فوتوکاتالیست در فرایندهای متوالی حذف نیترات از منابع مختلف است. تکرارپذیری به عنوان یک عامل کلیدی، به دلیل کاهش هزینه‌های تهیه کاتالیست نقشی تعیین‌کننده در کاربرد آن در مقیاس صنعتی دارد؛ چرا که برآوردهای اقتصادی متاثر از این عامل کلیدی هستند. ویژگی دیگر اقتصادی این فوتوکاتالیست، دسترسی تجاری به مواد اولیه مورد نیاز برای تولید آن در مقیاس‌های افزایش‌یافته می‌باشد. سیستم فوتوراکتور ابداع‌شده در این پروژه، افزون بر حذف فوتوکاتالیستی آلاینده نیترات، توانایی حذف میکروارگانیسم‌ها و بیماری‌زاها را تحت تابش UV دارد.

در مجموع، می‌توان گفت که استفاده از فوتوراکتور بستر ثابت حاوی فوتوکاتالیست CTF ابداع‌شده در این پروژه برای حذف و کاهش محتوی نیترات آبی اعم از آب شهری و روستایی، گزینه مناسبی برای استفاده در مقیاس‌های بالاتر است.

تقدیر و تشکر

این مقاله نتیجه بخشی از پروژه‌ای کاربردی با عنوان "ساخت فوتوراکتور جریان پیوسته حاوی فوتوکاتالیست تثبیت‌شده به منظور کاهش نیترات آب در حضور نور UV- کد: ۴۰۰۶-۲۰" می‌باشد که در سازمان جهاد دانشگاهی تهران انجام گردید. بنابراین، نویسنده این مقاله مراتب تقدیر و تشکر خالصانه خود را از معاونت پژوهشی سازمان جهاد دانشگاهی تهران به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این پروژه اعلام می‌دارد. هم‌چنین از تمام همکاران این پروژه و اساتید خبره که در تمام مراحل مختلف این پروژه از مشاوره و خدمات تخصصی آنها بهره گرفته شد، صمیمانه تشکر می گردد.

منابع

[1] Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *nature.*, 238(5358):37-38 (1972).

[2] Li X., Wang S., An H., Dong G., Feng J., Wei T., Ren Y., Ma J. Enhanced photocatalytic reduction of nitrate enabled by Fe-doped $LiNbO_3$ materials in water: Performance and mechanism, *Applied Surface Science*, 539: 148257 (2021).

[3] Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. Surface science reports, *Surface science reports.*, 63(12):515-582 (2008).

[4] Fujishima A., Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie.*, 9(5-6): 750-760 (2006).

[5] Cai Y., Feng Y.P. Review on charge transfer and chemical activity of TiO_2: Mechanism and applications, *Progress in Surface Science.*, 91(4): 183-202 (2016).

[6] Henderson M.A., 2011. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis, *Surface Science Reports.*, 66(6-7):185-297 (2011).

[7] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials, *Chemical reviews*, 114(19): 9919-9986 (2014).

[8] Kumar S.G., Rao K.K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO_2, WO_3 and ZnO), *Applied Surface Science*, 391: 124-148 (2017).

[9] Lesko D.M., Coddens E.M., Swomley H.D., Welch R.M., Borgatta J., Navea J.G. Photochemistry of nitrate chemisorbed on various metal oxide surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 17(32):20775-20785 (2015).

[10] Sánchez A., Milt V.G., Miró E.E., Güttel R. Ceramic fiber-based structures as catalyst supports: a study on mass and heat transport behavior applied to CO_2 methanation, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 59(38): 16539-16552 (2020).

[11] Yao S., Yang Y., Song S., Shi Z. Preparation, characterization and photocatalytic activity of cerium-doped titanium dioxide supported on activated carbon fiber composite (2014).

Photocatalytic Reduction of Aqueous Nitrate in a Continuous Flow Photoreactor

Mohammad Hadi Ghasemi [a]*, Elaheh Bohloulbandi[a], Masoud Kambarani[a], Narges sadat Darabi[b], Zahra Mohebbinezhad Vatan[b]

[a] *Applied Chemistry Research Group, ACECR-Tehran University, Tehran, Iran, P.O. Box: 13145-186.*
[b] *Chemistry Educational Group, Physic-Chemistry Department, Alzahra University, Tehran, Iran, P.O. Box: 1993893973*

Abstract*:*

Nitrate pollution of water is a global challenge and has numerous implications for human health and the environment. Graphitic carbon nitride/titanium dioxide photocatalytic composite supported on the ceramic fiber is a good choice for reducing the nitrate content of water. SEM images, along with other analyses such as FTIR, XRD, and EDS, show that these nanoparticles are homogeneously immobilized at reasonable distances from each other on the catalytic bed. TGA analysis also showed good thermal and mechanical stability of this photocatalyst. The photoreactor packed with this supported photocatalyst showed good results in removing aqueous nitrate ions up to 92%. The amount of nitrate in contaminated water (-50 ppm -N) after 1 hour of UV irradiation in the continuous system of water with a flow of 1 liter per minute in the photoreactor, reached less than 10 ppm. Commercial access to raw materials required to produce supported photocatalysts, excellent photoreactor performance in reducing aqueous nitrate content below international standards, reproducibility of photoreactor performance, production of nitrite and ammonium ions much lower than international standards, scalability, potential role in the elimination of other contaminants such as microorganisms and pathogens is among the advantages of using the photoreactor invented in this project.

Keywords: Supported Photocatalyst; Fixed bed Photoreactor; Titanium Dioxide / Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite; Nitrate Reduction; Water Treatment; Environment.

*Corresponding author: mhghassemi@ut.ac.ir

مقاله ۱۰۳۵

ارزیابی بازده فنولیک اسیدهای آزاد و قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره کنجاله های آفتابگردان، کلزا و کنجد

سیدمرتضی حسینی نامی[۱]، سعید ملائی[*۱]، سعید حضرتی[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *یکی از رایج‌ترین روش‌های روغن‌گیری از دانه‌ها، روش پرس سرد می‌باشد که خروجی این روش روغن و کنجاله می‌باشد. در این تحقیق، بازده روغن باقی مانده، بازده فنولیک اسیدهای آزاد و قدرت آنتی‌اکسیدانی برای استفاده مجدد از کنجاله دانه‌های روغنی آفتابگردان، کلزا و کنجد بررسی و با یکدیگر مقایسه شده است. دانه‌های روغنی به وسیله دستگاه پرس سرد روغن‌گیری شدند و کنجاله‌های بدست آمده جمع‌آوری شدند. این کنجاله‌ها با حلال دی اتیل اتر روغن‌گیری شد و بازده روغن مشخص شد. همچنین، فنولیک اسیدهای آزاد موجود در کنجاله‌ها به وسیله حلال متانول-آب استخراج شدند و در ادامه بازده و قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های بدست آمده تعیین شدند.* بر اساس نتایج بدست آمده، بازده روغن باقی مانده در کنجاله‌های آفتابگردان، کلزا و کنجد به ترتیب ۰٫۲±۱۲٫۴، ۲٫۷۸±۱۵٫۸و ۲٫۴±۱۷٫۸ درصد بودند. بررسی فنولیک اسیدهای آزاد استخراج شده نشان داد که بازده آن‌ها در عصاره بدست آمده از کنجاله‌های آفتابگران، کلزا وکنجد به ترتیب ۵٫۱، ۱۱٫۶ و ۱۱٫۸ درصد بود. همچنین بر اساس بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی با روش DPPH، مقدار IC_{50} آن‌ها به ترتیب ۱٫۶۶±۴۸٫۲۹، ۴٫۹۱±۲۹۲٫۱۷ و ۲۰۰۰≤ میکروگرم بر میلی‌لیتر بدست آمد. بنابراین، کنجاله کنجد دارای بیش ترین بازده روغن باقی مانده بود در حالی‌که این کنجاله کم‌ترین بازده عصاره فنولیک اسید آزاد را داشت. همچنین، عصاره فنولیک اسید آزاد کنجاله آفتابگردان دارای بیش‌ترین خاصیت آنتی اکسیدانی بود.

واژه های کلیدی: *آنتی‌اکسیدان، دانه روغنی، ترکیبات فنولی، کنجاله*

مقدمه

با افزایش روزافزون جمعیت جهان استفاده بهینه از منابع غذایی و مدیریت پسماندهای غذایی از اهمیت بیش‌تری برخوردار شده است. از طرف دیگر تقاضا برای تولید مواد غذایی به طور مداوم افزایش می‌یابد و درنتیجه مقدار پسماندهای تولیدی هم افزایش می‌یابد، با مطالعات اندکی که روی برخی از محصولات جانبی موادغذایی انجام گرفته مشخص شده است که این محصولات جانبی مخزن کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، لیپیدها و همچنین برخی از ریز مغذی‌ها می‌باشد. بنابراین ارائه روش‌های احیای مجدد پسماندها و محصولات جانبی مواد غذایی بسیار مورد توجه می‌باشد [۱].

دانه‌های روغنی حاوی مواد مختلفی با فعالیت آنتی‌اکسیدانی هستند آن‌ها دارای ترکیبات فنلی مانند مشتقات هیدروکسیله اسید بنزوئیک و سینامیک، کومارین‌ها، ترکیبات فلاونوئیدی یا لیگنین‌ها هستند. اگرچه بیش‌تر توکوفرول‌ها و قسمت‌هایی از فسفولیپیدها در طی فرآیند استخراج روغن برداشته می‌شوند، اما بخش‌های مهمی از

*s.mollaei@azaruniv.ac.ir

ترکیبات فنلی مانند فنولیک‌اسیدها در کنجاله دانه‌های روغنی باقی می‌ماند. این محصولات جانبی حاصل از فرآیند استخراج روغن با روش فشار سرد، به طور معمول به عنوان علوفه در تغذیه حیوانات یا به عنوان سوخت در نیروگاه‌های حرارتی استفاده می‌شود. اما از نظر اقتصادی، کنجاله‌ها می‌توانند منابع مهمی برای مواد فعال زیستی مانند گلوکوزینولات‌ها یا ترکیبات فنلی باشند که به میزان قابل توجهی در کنجاله‌ها حفظ می‌شوند [۵-۲].

شناسایی، استخراج و جداسازی این مواد از کنجاله‌ها را می‌توان در ایجاد ارزش افزوده این پسماندها موثر دانست، که می‌تواند هزینه جداسازی آن‌ها را توجیه کند، زیرا با مشاهده ترکیبات مختلف کنجاله‌ها ممکن است فرصت‌هایی برای بهبود ارزش تجاری آن‌ها با توجه به جداسازی ترکیبات فعال زیستی وجود داشته باشد زیرا این مواد می‌توانند به عنوان پیش‌سازهای اولیه در صنایع مختلف از جمله: تولید دارو، محصولات آرایشی بهداشتی، مواد غذایی و... که می‌تواند به عنوان مواد افزودنی غذایی مفید برای سلامت انسان یا در حفظ مواد غذایی استفاده شود [۶].

از تحقیقات قبلی انجام شده در این زمینه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد، طی مقاله انجام شده نتایج نشان داد که کنجاله حاصل از زیتون و هسته انگور حاوی آنتی‌اکسیدان‌های شناخته شده‌ای مانند فنلیک‌ها هستند [۸-۷].

روغن کلزا، که قبلا برای صنایع انرژی و استفاده غیر غذایی استفاده می‌شد، اکنون یکی از ۳ دانه روغنی برتر در سراسر جهان می‌باشد [۹].

در تحقیقی دیگر، پیشنهاداتی در مورد استفاده از کنجاله دانه کلزا برای تثبیت روغن‌ها یا سایر محصولات غذایی ارائه شده است که لزوم تحقیق بیش‌تر این کنجاله با سایر کنجاله‌ها را تفهیم می‌کند [۱۰].

در تحقیقی دیگر نیز که به صورت مقایسه‌ای بین چند کنجاله دانه روغنی انجام شده بود مشخص شد که کنجاله دانه آفتابگردان دارای مقادیر قابل توجهی از ترکیبات فنولی می‌باشد اما توصیه شده که تحقیقات بیش‌تری روی این زمینه انجام شود [۱۱].

در مطالعه انجام شده در سال ۲۰۱۱روی کنجاله کنجد مشخص شد که این کنجاله دارای اثرات آنتی‌اکسیدانی و آنتی باکتریالی می‌باشد [۱۲].

اطلاعات بسیار کمی در مورد بازده روغن باقی مانده، بازده فنولیک‌اسیدهای موجود و فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های به دست آمده از این کنجاله‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر در دسترس است بنابراین هدف از این کار ارزیابی فعالیت آنتی‌اکسیدانی این گونه عصاره‌ها بود.

بخش تجربی

استخراج روغن

ابتدا دانه‌های خشک شده آفتابگردان با نام علمی *Helianthus annuus*،کلزا با نام علمی *Brassica napus* و کنجد با نام علمی *Sesamum indicum* در وزن‌های ۲۵۰گرم تهیه و به وسیله دستگاه کلدپرس آزمایشگاهی در ۳ تکرار روغن گیری شد و مقدار روغن و کنجاله دریافتی از هر دانه ثبت شد. برای یافتن مقدار روغن باقی مانده کنجاله‌ها مقدار ۵ گرم از هر کنجاله با ۲۵ سی‌سی حلال دی اتیل اتر به مدت ۵ دقیقه با دستگاه ورتکس مخلوط و بعد از ۲۴ ساعت مخلوط سانترفیوژشده و محلول رویی جدا شد. و در آون در دمای زیر ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا حلال از روغن جدا شود. سپس وزن روغن باقی مانده هر یک ثبت شد.

استخراج فنولیک‌اسیدها

برای استخراج فنولیک‌اسیدها ۱ گرم از هر کنجاله را با حلال متانول و آب با نسبت ۲۰-۸۰ با دستگاه ورتکس به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط و بعد از ۲۴ ساعت مخلوط سانترفیوژشده و محلول رویی جداشد و *pH* محلول بین محدوده ۵،۰-۴،۵ تنظیم و در آون در دمای زیر ۶۰ درجه

قرار داده شد تا حلال تبخیر شود. بعد از تبخیر حلال عصاره‌های خشک با کاردک مخصوص جمع آوری و وزن عصاره هریک از نمونه‌ها ثبت شد [۱۳].

اندازه گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی

برای اندازه‌گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی از روش DPPH (2.2 –diphenyl -1 -picrylhydrazil) استفاده شد. در این روش برای مقایسه اثر آنتی‌اکسیدان نمونه‌ها از آسکوربیک‌اسید استفاده شد. نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف در حجم ۱۰۰ میکرولیتر با ۱۰۰ میکرولیتر از محلول DPPH با غلظت ۱ میلی‌مولار مخلوط شدند و به همراه کنترل ۳۰ دقیقه در تاریکی گذاشته شدند و جذب در طول موج ۵۱۷ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد و درصد بازداری محاسبه شد و در نهایت مقدار IC50 نمونه‌ها محاسبه گردید و نتایج با مقدار IC50 آسکوربیک‌اسید مقایسه شد [۱۴].

نتایج و بحث

بازده روغن باقی مانده

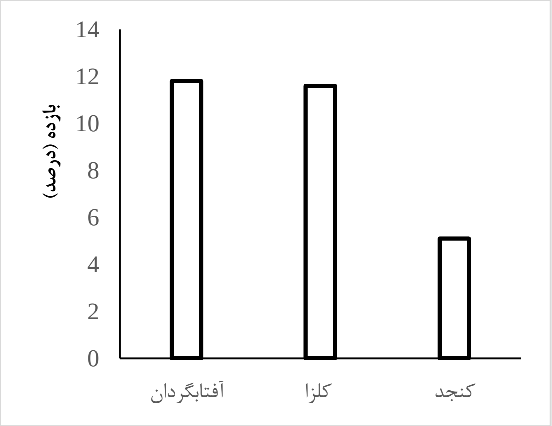
برای بدست آوردن روغن باقی مانده از کنجاله‌ها از حلال دی اتیل اتر که یک حلال غیر قطبی می‌باشد استفاده شد. برای اطمینان بخشی از نتایج، آزمایشات در ۳ تکرار انجام شد. نتایج حاصل از انجام این بخش از آزمایشات در (جدول-۱) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار قابل توجهی از روغن در کنجاله‌ها باقی می‌ماند. به طور مثال از ۱تن دانه کنجد که برای روغن‌گیری تهیه شده است مقدار ۱۰۳,۹۵۲ کیلوگرم روغن باقی مانده بدست می‌آید که در اکثر موارد به همراه کنجاله‌ها تبدیل به زباله یا غذای دام و طیور می‌شود، امّا با انجام تحقیقات تکمیلی می‌توان از این روغن باقی مانده در مصارفی همچون صنعتی و تولید سوخت، مصارف دارویی برای روغن‌ها و پمادهای موضعی و... استفاده کرد.

جدول ۱-مقادیر بازده کنجاله و روغن دانه‌ها با دستگاه کلدپرس و بازده روغن باقی مانده کنجاله‌ها

	بازده‌روغن دانه‌بادستگاه کلدپرس(درصد)	بازده‌روغن باقی‌مانده کنجاله(درصد)
آفتابگردان	۵۳/۶	۱۲/۴±۰/۲
کلزا	۲۸/۸	۱۵/۸±۲/۷۸
کنجد	۴۱/۶	۱۷/۸±۲/۴

بازده عصاره فنولیک‌اسیدهای آزاد

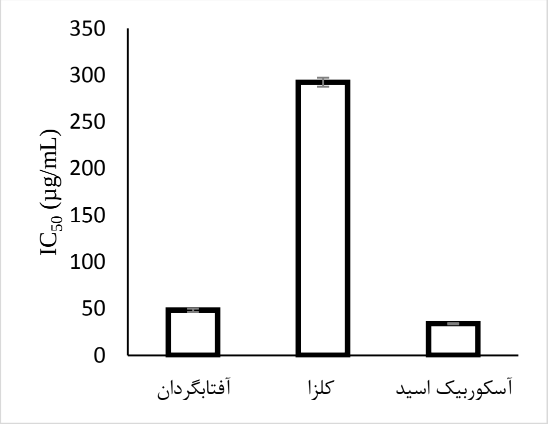
فنولیک اسیدها یکی از مهم‌ترین ترکیبات طبیعی موجود در گیاهان می‌باشد که با توجه به برخی از تحقیقات انجام شده دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی می‌باشند و ارتباط مستقیمی بین خاصیت آنتی‌اکسیدانی با مقدار فنولیک‌اسیدها وجود دارد. شکل ۱ بازده فنولیک‌اسیدهای موجود در کنجاله‌ها را نشان‌می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود کنجاله آفتابگردان با ۱۱,۸ درصد دارای بیش‌ترین بازده و کنجاله کنجد با ۵,۱ درصد کم‌ترین بازده را دارا می‌باشند. مقدار بازده عصاره فنولیک‌اسید از این جهت اهمیت دارد که می‌تواند با مقدار ترکیبات آنتی‌اکسیدان موجود در کنجاله رابطه مستقیمی داشته باشد.



نمودار ۱-مقایسه بازده فنولیک اسیدهای آزاد استخراج شده از کنجاله های دانه های روغنی

اندازه‌گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی

شکل ۲ مقادیر IC_{50} مربوط به عصاره فنولیک‌اسیدهای بدست آمده از کنجاله‌ها را نشان می‌دهد. با توجه با نتایج مشخص شد که عصاره فنولیک‌اسید کنجاله کنجد دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی کمی می‌باشد و مقدار IC_{50} آن بیش‌تر از ۲۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد، قدرت آنتی‌اکسیدانی مربوط به عصاره کنجاله کلزا نیز ۲۹۲,۴۴۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر بود وقدرت آنتی‌اکسیدانی کنجاله آفتابگردان با ۴۸,۲۹ میکروگرم بر میلی‌لیتر بسیار بیش‌تر از نمونه کلزا می‌باشد و با اختلاف اندکی از استاندارد آسکوربیک‌اسید ضعیف‌تر می‌باشد.



نمودار ۲- مقایسه قدرت آنتی‌اکسیدانی برحسب IC50

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج می‌توان انجام آزمایشات تکمیلی برای یافتن ترکیبات موثر در عصاره کنجاله آفتابگردان را پیشنهاد نمود، عصاره کنجاله کلزا نیز با اینکه دارای قدرت آنتی‌اکسیدانی کم‌تری از آفتابگردان می‌باشد امّا از این عصاره نیز همانند عصاره آفتابگردان می‌توان در صنایع مواد غذایی برای تهیه افزودنی‌های سالم و طبیعی جهت افزایش ماندگاری آن‌ها و جلوگیری از اکسیداسیون روغن‌ها استفاده کرد، همچنین در زمینه دارویی هم می‌توان مکمل‌های دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی هم تهیه کرد، با توجه به راندمان بالای استخراج روغن باقی مانده از کنجاله کنجد می‌توان دریافت که مقدار قابل توجهی از روغن به همراه کنجاله از چرخه مصرف حذف یا به عنوان تغذیه دام به قیمت‌های بسیار اندک به فروش می‌رسد درصورتی که با انجام تحقیقات تکمیلی در زمینه تولید سوخت از روغن‌های گیاهی یا تهیه روغن‌ها و پمادهای دارویی، استفاده در صنعت به عنوان روان کننده تجهیزات و دستگاه‌ها و انجام آنالیزهای شناسایی درصد مواد معدنی هر کدام از این کنجاله‌ها برای استفاده در تولید کودهایی با منشا گیاهی که می‌تواند ارزش افزوده چند برابری برای این کنجاله‌ها ایجاد کند و این پسماندهای به ظاهر کم ارزش را به منبع ارزشمند و گرانبهای مواد آنتی‌اکسیدانی، دارویی، روغن و... تبدیل کرد.

منابع

[1] Ravindran R., Jaiswal, A. K., Exploitation of food industry waste for high-value products. *Trend. Biotechnol. 34*(1): 58-69 (2016).

[2] Velioglu Y., Mazza G., Gao L., Oomah B.D., Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *J. Agric. Food Chem. 46*(10): 4113-4117(1998).

[3] Yen G.C., Duh P.D., Tsai C.L., Relationship between antioxidant activity and maturity of peanut hulls. *J. Agric. Food Chem. 41*(1): 67-70(1993).

[4] Duh P.D., Yeh D.B., Yen, G.C., Extraction and identification of an antioxidative component from peanut hulls. *J. Am. Oil Chem. Soc. 69*(8): 814-818(1992).

[5] Oomah B.D., Kenaschuk E.O., Mazza G., Phenolic acids in flaxseed. *J. Agric. Food Chem. 43*(8): 2016-2019.

[6] Thiyam U., Kuhlmann A., Stöckmann H., Schwarz K., Prospects of rapeseed oil by-products with respect to antioxidative potential. *Comptes. Rendus Chimie, 7*(6-7): 611-616 (2004).

[7] Wijngaard H.H., Rößle C., Brunton N., A survey of Irish fruit and vegetable waste and by- oil from Curcuma zedoaria. *Food Chem. 82*(4): 583-591.products as a source of polyphenolic antioxidants. *Food Chem.*116(1): 202-207. (2009).

[12] Das R., Bhattacharjee C., Ghosh S., Novel approach to recover natural antioxidants from oil seed meal in ultrafiltration-nanofiltration-based technique. *Indust. Eng. Chem. Res. 50*(21): 12124-12133. (2011).

[13] Ciulu M., Cádiz-Gurrea M.D.L.L., Segura-Carretero A., Extraction and analysis of phenolic compounds in rice: a review. *Molecules, 23*(11): 2890 (2018).

[14] Mau J.L., Lai E.Y., Wang N.P., Chen C.C., Chang C.H., Chyau C.C., Composition and antioxidant activity of the essential. Composition and antioxidant activity of the essential oil from Curcuma zedoaria. *Food Chem. 82*(4): 583-591(2003).

[8] Jara-Palacios M.J., González-Manzano S., Escudero-Gilete M.L., Hernanz D., Dueñas M., González-Paramás A.M., Santos-Buelga C., Study of zalema grape pomace: Phenolic composition and biological effects in Caenorhabditis elegans. *J. Agric. Food Chem. 61*(21): 5114-5121(2013).

[9] Lin L., Allemekinders H., Dansby A., Campbell L., Durance-Tod S., Berger A., Jones P. J., Evidence of health benefits of canola oil. *Nut. Rev.71*(6): 370-385 (2013).

[10] Thiyam U., Kuhlmann A., Stöckmann H., Schwarz K., Prospects of rapeseed oil by-products with respect to antioxidative potential. *Comptes Rendus Chimie*, *7*(6-7): 611-616 (2004).

[11] Matthäus B. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. *J. Agric. Food Chem. 50*(12): 3444-3452(2002).

Evaluation of the Free Phenolic Acids Yield and Antioxidant Activity of the Extracts of Sunflower, Rapeseed and Sesame Seed Meals

Seyed Mortaza Hosseini Nami [a], Saeed Mollaei [a]*, Saeid Hazrati [b]

[a] *Phytochemical laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Department of Agronomy, Faculty of Agriculture, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract

One of the most common method of oil extraction from seeds is cold pressing method, which its output is oil and meal. In this study, the yield of the oil, the free phenolic acids, and the antioxidant activity of sunflower, canola and sesame oilseeds meal have been investigated and compared. The oilseeds were extracted by cold pressing machine and the obtained meal was collected. The oils of the meals were extracted with diethyl ether solvent and the yield was determined. Also, free phenolic acids in meal were extracted by methanol-water solvent, and then the yield and antioxidant activity of the obtained extracts were determined. Based on the results, the residual oil yields in sunflower, rapeseed and sesame meals were 12.4±0.2, 15.8±2.78 and 17.8±2.4%, respectively. Free Phenolic acids analysis of the extracts showed that their yields in the extracts of sunflower, rapeseed and sesame meals were 5.1, 11.6 and 11.8%, respectively. Also, based on the antioxidant properties obtained by DPPH method, their IC_{50} values were 48.29±1.66, 292.17±4.91 and 2000≤ µg/mL respectively. So, sesame meal had the highest oil yield, while this meal had the lowest yield of free phenolic acid extract. Also, free phenolic acid extract of sunflower meal had the highest antioxidant properties.

Keywords: Antioxidant activity; Phenolic compounds; Meal; Oilseed

*Corresponding author: E-mail: s.mollaei@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۰۳۶

تاثیر روش های مختلف عصاره گیری بر بازده و خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره آبی-متانولی گیاه *Artemisia annua*

سعید ملائی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *گیاه درمنه یکساله با نام علمی Artemisia annua متعلق به تیره چتریان (Apiaceae) از گیاهان دارویی با ارزش و بومی می باشد که دارای خواص بیولوژیکی فراوانی است. در این مطالعه، تاثیر روش های مختلف استخراج از جمله خیساندن، التراسونیک، سوکسله و آنزیم بر بازده، محتوای ترکیبات فنولی و فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره های آبی-متانولی بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گیری میزان فنول کل با استفاده از روش اسپکتروفتومتری و عملکرد آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها نیز با استفاده از روش DPPH اندازه گیری شدند. با توجه به نتایج بدست آمده، عصاره بدست آمده از روش التراسونیک دارای بیشترین بازده بود. بیشترین مقدار فنول کل (۱۴/۴ میلی گرم گالیک اسید بر گرم گیاه خشک) متعلق به عصاره بدست آمده با روش التراسونیک بود. همچنین، این عصاره بیشترین میزان عملکرد آنتی‌اکسیدانی با مقدار IC_{50} برابر با ۴۴/۶ میکروگرم بر میلی لیتر در مهار رادیکال آزاد داشت. بررسی نتایج نشان دادند که روش‌های استخراج عصاره نقش مهمی را در کمیت و خاصیت آنتی‌اکسیدانی مواد موثره گیاهان ایفا می کند. در نتیجه، روش التراسونیک بهترین روش عصاره گیری به منظور افزایش بازده ترکیبات موثره گیاه درمنه یکساله بود.*

واژه های کلیدی: *آنتی‌اکسیدان، ترکیبات فنولی، درمنه یکساله، عصاره گیری*

مقدمه

درمنه یکساله با نام علمی *Artemisia annua* گیاهی یکساله، معطر و بومی مناطق شمالی استان‌های چاهار و سوئویان در چین است. با این حال، این گیاه اکنون در اروپا و آمریکا به صورت خودرو رشد می کند. این گیاه در مقیاس وسیع در چین، ویتنام، ترکیه، ایران، افغانستان و استرالیا حاصل می‌شود. [۱]. این گیاه می‌تواند تا ۲/۴ متر رشد کند. ساقه آن استوانه‌ای و شاخه‌دار است. برگ‌های متناوب، سبز تیره یا قهوه‌ای مایل به سبز دارد. رایحه‌ای معطر دارد در حالی که طعم آن تلخ است. این گیاه با خوشه‌های بزرگی از گل‌آذین‌های کپه‌ای (قطر ۲-۳ میلی‌متر) با پوشش‌های غشایی سفیدمانند و توسط برگ‌های بریده شانه‌ای که پس از دوره شکوفایی از بین می‌روند با گل‌های زرد کم‌رنگ (۲-۱ میلی متر) کوچک که رایحه مطبوعی نیز دارند مشخص می‌شود [۱].

ترکیبات فنولی از مهم‌ترین ترکیبات طبیعی موجود در گیاهان می‌باشد که با توجه به برخی از تحقیقات انجام شده دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی می‌باشند و ارتباط مستقیمی بین خاصیت آنتی‌اکسیدانی با مقدار ترکیبات فنولی وجود دارد. Ferreira و همکاران [۲]، در مروری به بررسی ترکیبات فنولی درمنه یکساله پرداختند و فعالیت آنتی اکسیدانی بالای عصاره درمنه یکساله را ناشی از حضور این ترکیبات دانسته اند که عمدتاً شامل فلاون ها، فلاونول ها، کومارین ها و فنولیک اسیدها می شوند. کومارین های

* s.mollaei@azaruniv.ac.ir

شناسایی شده برجسته درمنه یکساله از جمله کومارین، اسکولتین، ایزوفراکسیدین، اسکوپولتین، اسکوپولین و تومنتین بودند. فنولیک اسیدهای عمده شناسایی شده نیز شامل کلروژنیک اسید، کوئینیک اسید و کوماریک اسید بود. همچنین آپیژنین و لوتئولین از ترکیبات مهم فلاون ها و رامنتین و روتین هم از ترکیبات قابل ذکر برای فلاونول ها در اینجا هستند. عصاره پلی فنولی حاصل از برگ های درمنه یکساله در مطالعه ای توسط Skowyra و همکاران [۳]، به عنوان منبع آنتی اکسیدان طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که عصاره درمنه یکساله، امولسیون روغن در آب را در برابر آسیب اکسایشی محافظت می کند. علاوه بر این به نظر می رسد امولسیون های غذایی در مصرف روزانه عصاره درمنه یکساله توسط مصرف کنندگان، بر سلامتی آن ها تأثیر مثبت داشته باشد. البته در مورد غنی سازی محصولات غذایی با مواد فعال زیستی استخراج شده تحقیقات بیشتری باید انجام گیرد.

تهیه عصاره های گیاهی اولین مرحله در انجام آزمون های آنتی اکسیدانی و استفاده از عصاره گیاهان در صنعت است. عصاره های گیاهی در صنایع مختلفی همچون آرایش و بهداشتی، داروسازی و غذایی کاربرد دارد. بنابراین، انتخاب روش مناسب عصاره گیری، می تواند کارایی استخراج مواد آنتی اکسیدانی موجود در گیاه را به میزان چشم گیری افزایش دهد. تا به حال مطالعات گسترده ای روی استخراج عصاره های گیاهی صورت گرفته است تا از این طریق بتوان به عصاره هایی با خواص بیولوژیکی بالا دست یافت [۴ و ۵]. روش های مختلفی برای استخراج ترکیبات طبیعی از گیاهان وجود دارد و هر روش در مقایسه با دیگر روش ها از محدودیت ها و مزایای منحصر بفردی برخوردار است [۸-۶]. تا بحال مطالعه ای مبنی بر عصاره گیری از درمنه یکساله با روش های مختلف عصاره گیری انجام نگرفته است. بنابراین، در این کار تحقیقاتی، بازده، فنول کل و خواص آنتی اکسیدانی عصاره گیاه درمنه یکساله بدست آمده با روش های مختلف عصاره گیری بررسی خواهد شد.

بخش تجربی

جمع آوری و آماده سازی گیاه

گیاه *Artemisia annua* در زمان گلدهی از کوه های اطراف شهرستان مرند جمع آوری شد و پس از تمیز شدن در محیط سایه طی گذشت چند روز خشک گردید. سپس در آزمایشگاه فیتوشیمی به قطعات ریز خرد شد و به شکل تصادفی برای انجام آزمایش ها وزن گردید.

عصاره گیری به روش خیساندن

مقدار ۲ گرم از گیاه وزن گردیده و به بشر انتقال داده شد و با ۲۰ میلی لیتر از حلال متانول ۶۰ درصد مخلوط گشت. درب ظرف با فویل آلومینومی محکم بسته شد و در جای ثابتی نگه داشته شد. به منظور بهتر انجام شدن عمل عصاره گیری، گهگاهی ظرف نمونه تکان داده می شد. پس از گذشت ۷ روز، عصاره با کاغذ صافی، صاف شد و برای تبخیر حلال به دستگاه تبخیر کننده مدور منتقل گردید.

عصاره گیری با کمک التراسونیک

مقدار ۲ گرم از گیاه با ترازو وزن شد و در داخل ارلن ریخته شد و به آن ۲۰ میلی لیتر از حلال متانول ۶۰ در صد اضافه گردید و در دستگاه التراسونیک با قدرت ۱۰۰وات و فرکانس ۴۰ کیلوهرتز به مدت ۳۰ دقیقه عمل عصاره گیری انجام گرفت. پس از صاف کردن عصاره با کاغذ صافی، عمل خشک کردن آن، با استفاده از دستگاه تبخیرکننده مدور انجام گرفت.

عصاره گیری با کمک سوکسله

مقدار ۲ گرم از گیاه در انگشتانه دستگاه سوکسله قرار داده شد و ۵۰ میلی لیتر حلال متانول ۶۰ درصد به بالن اضافه گردید و پس از نصب دستگاه و برقراری حرارت، عصاره

گیری به مدت ۵ ساعت انجام شد و در ادامه عصاره با دستگاه تبخیر کننده مدور خشک شد.

عصاره گیری با کمک آنزیم

مقدار ۲ گرم از گیاه در داخل ارلن ریخته شد و ۴۰ میلی لیتر حلال بافر استاتی که دارای آنزیم سلولاز با غلظت ۲ واحد بر میلی لیتر و pH برابر با ۶/۵ بود اضافه گردید و بمدت یک روز در تاریکی و دمای ۳۷ درجه سانتیگراد هم زده شد. در ادامه عصاره با دستگاه سانتری فیوژ جدا گردید و به تفاله حاصله ۶۰ میلی لیتر متانول اضافه گردید و بعد از گذشت یک روز صاف گردید. عصاره های آبی و متانولی بدست آمده با هم مخلوط گردید و با دستگاه تبخیر کننده مدور خشک گردید.

اندازه گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی

برای اندازه‌گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی از روش DPPH استفاده شد. در این روش برای مقایسه اثر آنتی‌اکسیدان نمونه‌ها از آسکوربیک‌اسید استفاده شد. نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف در حجم ۱۰۰ میکرولیتر با ۱۰۰ میکرولیتر از محلول DPPH با غلظت ۱ میلی‌مولار مخلوط شدند و به همراه کنترل ۳۰ دقیقه در تاریکی گذاشته شدند و جذب در طول موج ۵۱۷ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد و درصد بازداری محاسبه شد و در نهایت مقدار IC_{50} نمونه‌ها محاسبه گردید و نتایج با مقدار IC_{50} آسکوربیک‌اسید مقایسه شد.

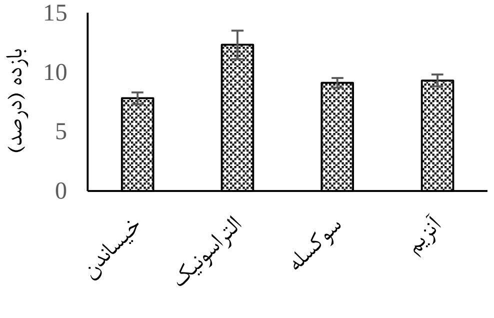
اندازه گیری فنول کل

برای اندازه گیری فنول کل عصاره ها، مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از عصاره با غلظت ۲ میلی گرم بر میلی لیتر به همراه ۵۰۰ میکرولیتر از فولین سیوکالتو مخلوط شد. پس از گذشت ۵ دقیقه مقدار ۵۰۰ میکرولیتر سدیم کربنات ۷ درصد به مخلوط فوق افزوده شد و جذب محلول ها (پس از گذشت ۲ ساعت در تاریکی) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در ناحیه ی ۷۶۵ نانومتر خوانده شد.

نتایج و بحث

بازده عصاره ها

برای بدست آوردن عصاره گیاه *Artemisia annua*، از چهار روش عصاره گیری (خیساندن، سوکسله، التراسونیک و آنزیم) استفاده گردید. نمودار ۱ بازده عصاره بدست آمده با روش های مختلف را نشان می دهد. همانطور که از نمودار قابل ملاحظه است بیشترین بازده استخراج با مقدار ۱۲/۳ درصد مربوط به روش التراسونیک می باشد و روش خیساندن نیز با بازده ۷/۸ درصد کمترین بازده استخراج را داشت. در استخراج با روش التراسونیک، امواج التراسونیک باعث ایجاد ارتعاش صوتی در محیط مایع می شود که این امواج صوتی باعث ایجاد کاویتاسیون (تشکیل و فروپاشی حباب در محیط مایع) گردیده و در نتیجه باعث ایجاد گرما و حفره در سلول شده و در نهایت سبب آزاد شدن ترکیبات آلی موجود در مواد گیاهی می شود که با انتقال جرم و دسترسی آسان تر حلال به محتوای سلول همراه است.

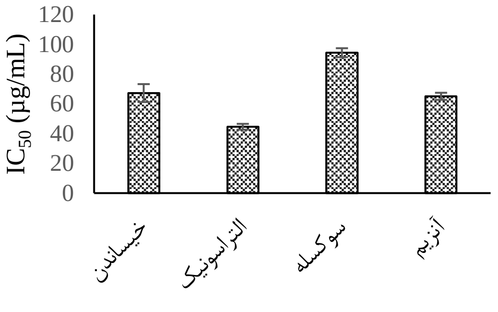


نمودار ۱- بازده عصاره های بدست آمده با روش های مختلف

خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره ها

نمودار ۲ مقادیر IC_{50} مربوط به عصاره بدست آمده از روش های مختلف استخراج را نشان می‌دهد. با توجه با نتایج مشخص شد که عصاره بدست آمده از روش التراسونیک دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بیشتری می‌باشد و مقدار IC_{50} آن برابر با ۴۴/۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد و مقدار IC_{50} مربوط به عصاره بدست آمده با روش سوکسله نیز ۹۴/۴

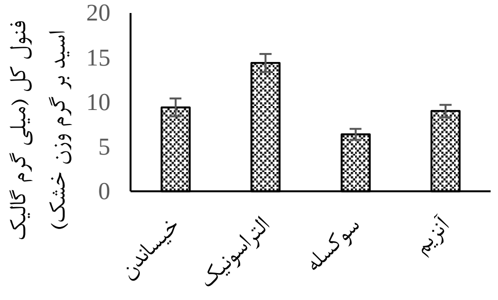
میکروگرم بر میلی‌لیتر بود که دارای کمترین خاصیت آنتی اکسیدانی در مقایسه با سایر روش های عصاره گیری بود.



نمودار ۲- میزان IC_{50} بدست آمده با روش های مختلف

میزان فنول کل عصاره ها

ترکیبات فنولی از مهم‌ترین ترکیبات طبیعی موجود در گیاهان می‌با شد که با توجه به برخی از تحقیقات انجام شده دارای خا صیت آنتی‌اکسیدانی می‌با شند و ارتباط م ستقیمی بین خاصـیت آنتی‌اکسـیدانی با مقدار ترکیبات فنولی وجود دارد. شکل ۳ میزان فنول کل ع صاره بد ست آمده از روش های مختلف را ن شان می دهد. همانطور که م شاهده می شود فنول کل عصـاره بدسـت آمده با روش التراسـونیک (۱۴/۴ میلی گرم گالیک اسید بر گرم گیاه خشک) دارای بیشترین میزان فنول می باشـد و ارتباط معنی داری بین میزان فنول با خاصیت آنتی اکسیدانی وجود دارد.



نمودار ۳- فنول کل عصاره های بدست آمده با روش های مختلف

نتیجه‌گیری

بر اسـاس نتایج بدسـت آمده، روش‌های اسـتخراج عصـاره نقش مهمی را در کمیت و خاصـیت آنتی‌اکسـیدانی مواد موثره گیاهان ایفا می کند و روش التراسونیک بهترین روش عصـاره گیری به منظور افزایش بازده ترکیبات موثره گیاه درمنه یکساله بود.

منابع

[1] Malik S., Hayat M.Q., Ashraf M., Taxonomic Implications of *Artemisia annua* L. In *Artemisia annua*-Pharmacology and Biotechnology (pp. 95-112). Springer, Berlin, Heidelberg (2014).

[2] Ferreira J.F.S., Luthria D.L., Sasaki T., Heyerick A., Flavonoids from *Artemisia annua* L. as antioxidants and their potential synergism with artemisinin against malaria and cancer. *Molecules*, *15*(1): 3135-3170 (2010).

[3] Skowyra M. Gallego, M.G. Segovia, F., Almajano, M.P. Antioxidant properties of *Artemisia annua* extracts in model food emulsions. *Antioxidants*, *3*: 116-128 (2014).

[4] Starmans D.A., Nijhuis H.H., Extraction of secondary metabolites from plant material: a review. *Trends Food Sci. Technol.*, *7*(6): 191-197 (1996).

[5] Azmir J., Zaidul I.S.M., Rahman M.M., Sharif K.M., Mohamed A., Sahena F., Omar A.K.M., Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *J. Food Eng. 117*(4): 426-436 (2013).

[6] Oniszczuk A., Podgórski R., Oniszczuk T., Żukiewicz-Sobczak W., Nowak R., Waksmundzka-Hajnos M., Extraction methods for the determination of phenolic compounds from Equisetum arvense L. herb. *Ind. Crops Prod.*, *61*: 377-381 (2014).

[7] Ghasemzadeh A., Jaafar H., Juraimi A., Tayebi-Meigooni, A., Comparative evaluation of different extraction techniques and solvents for the assay of phytochemicals and antioxidant activity of hashemi rice bran. *Molecules*, *20*(6): 10822-10838 (2015).

[8] Vega Arroy J.D., Ruiz-Espinosa H., Luna-Guevara J.J., Luna-Guevara M.L., Hernández-Carranza P., Ávila-Sosa R., Ochoa-Velasco C.E., Effect of Solvents and Extraction Methods on Total Anthocyanins, Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Renealmia alpinia (Rottb.) Maas Peel. *Czech J. Food Sci. 35*(5): 456-465 (2017).

Effect of Different Extraction Methods on the Yield and Antioxidant Activity of *Artemisia annua* Aqueous-Methanolic Extract

Saeed Mollaei_*

Phytochemical laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract

Artemisia annua, belonging to the Apiaceae family, is a native medicinal plant which has many biological activities. In this study, the effects of different extraction methods including maceration, ultrasound, soxhlet, and enzyme were investigated on the yield, content of phenolic compounds and antioxidant activity of aqueous-methanolic extracts. Determination of total phenol content was determined using spectrophotometric method and antioxidant activity of the extracts were also assayed by DPPH method. According to the results, the extract obtained by ultrasonic method had the highest yield. Also, the highest total phenol content (14.4 mg GAE/ g dried plant) belonged to the ultrasonic method. Also, this extract had the highest antioxidant activity with IC_{50} = 44.6 µg/mL. The results indicated that extraction methods play an important role in the quality and antioxidant activity of active compounds. In conclusion, ultrasonic method was the best method in order to increase the yield of active compounds at *Artemisia annua*.

Keywords: Antioxidant activity; *Artemisia annua*; Extraction; Phenolic compounds

*Corresponding author: s.mollaei@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۰۳۷

تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط فریت مس

مازیار حیدریان[۱]، مریم نیکزاد[۱]، سید رضا شعبانیان[۲]

۱- گروه فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.
۲- گروه طراحی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.

چکیده: *در این پژوهش نانوذرات فریت مس ($CuFe_2O_4$) به روش هم‌رسوبی سنتز شد. جهت بررسی گروه‌های عاملی، ساختار کریستالی و اندازه ذرات، مورفولوژی و بررسی عناصر شیمیایی و همچنین خواص مغناطیسی، نانوذرات سنتز شده تحت آنالیزهای FTIR، XRD، FESEM، EDS و VSM قرار گرفت. نتایج آنالیز FTIR تشکیل پیوندهای اصلی مس_اکسیژن (Cu-O) و پیوند آهن-اکسیژن (Fe-O) را تأیید نمود. الگوی XRD نمونه‌ها، ساختار کریستالی آن‌ها را تأیید نمود و میانگین اندازه کریستال برای فریت مس برابر با ۷/۶۸ نانومتر محاسبه شد. با توجه به تصاویر آنالیز FESEM اندازه متوسط نمونه سنتز شده کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد. وجود عناصر O، Fe و Cu در نمونه به نسبت‌های مختلف یه کمک آنالیز EDX تأیید گردید. حلقه پسماند بدست آمده از آنالیز VSM خاصیت فری‌مغناطیسی فریت مس را نشان داد. در نهایت عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده جهت تخریب تتراسایکلین تحت تابش نورمرئی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد فوتوکاتالیست سنتز شده در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه، ۷۱/۲۴٪ از تتراسایکلین موجود در محلول آبی را تخریب نمود.*

واژه‌های کلیدی: *فریت مس، تخریب فوتوکاتالیستی، تتراسایکلین، نور مرئی.*

مقدمه

آلاینده‌های دارویی می‌توانند از صنعت داروسازی، فاضلاب بیمارستانی و دفع زباله‌های انسانی وارد محیط آبی شوند. آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از این آلاینده‌ها هستند که به صورت ناقص متابولیزه می‌شوند و به منابع مختلف آب وارد می‌شوند [۱]. در دهه‌های اخیر، آنتی‌بیوتیک‌ها به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند و وجود باقیمانده‌های آن در محلول آبی و اکوسیستم‌ها، سلامت انسان را به خطر انداخته است. تتراسایکلین (TC)، نوعی آنتی‌بیوتیک است که به طور گسترده برای جلوگیری از بیماری‌های عفونی در انسان و حیوانات مورد استفاده قرار می‌گیرد. متأسفانه، TC مصرف شده توسط انسان و حیوان، تنها تا حدی جذب بدن می‌شود و بخش بزرگی از آن توسط ادرار و مدفوع دفع می‌شود. تجهیزات تصفیه فاضلاب شهری به دلیل پایداری شیمیایی بالا و حلالیت پایین، قادر به حذف مؤثر این آنتی‌بیوتیک‌ها نمی‌باشند. کارخانه‌های تصفیه فاضلاب با هدف رسیدن به حذف آنتی‌بیوتیک‌های باقیمانده در آب، که به علت هزینه بیش از حد و فرآیند طولانی مدت محدود شده است، به نتیجه مطلوب نمی‌رسند. بنابراین، یک

* maziyar.heydariyan.1997@gmail.com

روش مناسب با بازده بالا، هزینه کم، مدت کوتاه و بدون آلودگی برای از بین بردن TC از فاضلاب مورد نیاز است [۲و ۳].

تا به امروز، فناوری‌های مختلفی از جمله جذب، اکسیداسیون، تبادل یونی و تخریب فوتوکاتالیستی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب توسعه یافته‌اند. در میان تمام روش‌های تصفیه پساب‌ها، روش تخریب فوتوکاتالیستی به دلیل سهولت در استفاده، حساسیت پایین نسبت به ترکیبات سمی، بازده بالا و هزینه پایین‌تر نسبت به سایر روش‌ها، نتایج خوبی را از خود نشان داده است. واکنش فوتوکاتالیستی، واکنشی است که در آن، حضور یک فوتوکاتالیست در معرض نور با طول موج معین، باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود [۴و ۵]. تخریب فوتوکاتالیستی با استفاده از اکسیدها و فریت‌های فلزی مانند $CoFe_2O_4$، $ZnFe_2O_4$ و $CuFe_2O_4$ به عنوان فوتوکاتالیست یکی از روش‌های مؤثر برای از بین بردن آنتی‌بیوتیک از محلول‌های آبی است. طبق بررسی‌های انجام شده، $CuFe_2O_4$ به دلیل اندازه کوچک، سطح ویژه و قدرت انتشار بالا و خاصیت مغناطیسی، تخریب فوتوکاتالیستی مؤثری از خود نشان داده‌است [۱]. از این کاتالیست جهت تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های متعددی نظیر سولفونامید [۶]، لومفلوکساسین [۷]، ترابرموبیس‌فنول ای [۸] و نورفلوکساسین[۹] استفاده شده است. در مطالعات متعدد عملکرد قابل قبولی برای فوتوکاتالیست فریت مسگزارش شده است.

در این تحقیق کاتالیست فریت مس به روش هم‌رسوبی سنتز گردید. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست سنتز شده توسط آنالیزهای طیف‌سنج تبدیل فوریه، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین عملکرد فوتوکاتالیستی آن تحت تابش نور مرئی جهت تخریب تتراسایکلین از محلول آبی ارزیابی شد.

بخش تجربی

مواد و وسایل آزمایشگاهی

در این پژوهش، مس کلرید دی هیدرات ($CuCl_2.2H_2O$)، آهن کلرید هگزاهیدرات ($FeCl_3.6H_2O$) و سدیم هیدروکسید ($NaOH$) با خلوص بالا از نمایندگی شرکت مرک آلمان در ایران خریداری شد. برای تمامی مراحل شستشو از اتانول ایرانی ۹۵٪ استفاده و جهت انجام آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی، آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از شرکت تولید داروهای دامی ایران تهیه شد.

روش سنتز نانوذرات فریت مس

ابتدا مقدار ۴/۴۳۲ گرم از ماده اولیه $FeCl_3.6H_2O$ با جرم مولی ۲۷۰/۳ گرم بر مول به همراه ۱/۳۹۸ گرم $CuCl_2.2H_2O$ با جرم مولی ۱۷۰/۴۸ گرم بر مول به نسبت ۱:۲ در یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته و سپس مقدار ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. محلول حاصل توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد تا مواد اولیه کاملاً حل شوند. پس از تهیه محلول همگنی از مواد اولیه، $NaOH$ ۵ مولار به صورت قطره‌قطره، به محلول اضافه گردید. با افزودن تدریجی $NaOH$، هسته‌های اولیه تشکیل شد تا زمانی که محلول به حالت فوق-اشباع خود رسید و عمل رسوب‌دهی کامل شد. در طی عمل رسوب‌دهی که تقریباً با ۲۵ میلی‌لیتر $NaOH$ انجام شد، فاز محلول به فاز جامد قهوه‌ای رنگ تبدیل گردید. پس از این مرحله، مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در ادامه، رسوب تشکیل شده چندین مرتبه با آب مقطر و به دنبال آن با اتانول شستشو داده تا ناخالصی‌های باقیمانده از محصول حذف شوند. رسوب حاصل به وسیله سانتریفیوژ جمع‌آوری شد و در نهایت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک گردید [۱۰].

تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

به منظور تعیین مشخصات نمونه فریت مس سنتز شده، آنالیزهای مختلفی انجام شد. شناسایی کیفی نمونه، نوع گروه-های عاملی و پیوندهای موجود در آن، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه (FTIR-Thermo/Avatar) در بازه عدد موج Cm^{-1} ۴۰۰–۴۰۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای بررسی ساختار کریستالی، هندسه و اندازه کریستال ذرات سنتز شده از دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD, Philips-pw1730) در بازه 2θ برابر با ۱۰–۸۰ درجه استفاده گردید. به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات سنتز شده آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM-Tescan) بر روی نمونه انجام شد. به جهت بررسی عناصر موجود و مقدار آن‌ها در نمونه‌ی سنتز شده آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد. خواص مغناطیسی نمونه سنتز شده توسط آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM, LBKFB)، مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت، جهت تعیین غلظت تتراسایکلین در نمونه‌ها از آنالیز UV/vis توسط دستگاه طیف‌سنجی اسپکترفوتومتری (اسپکتوفوتومتر UV-1280 شیمادزو) استفاده شد.

روش انجام آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط فریت مس، ابتدا ۲ میلی‌گرم تتراسایکلین در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید (غلظت ۲۰ppm تتراسایکلین). سپس ۴۰ میلی‌گرم از نانوذرات فریت مس به محلول موردنظر افزوده شد. به منظور تعیین عملکرد فوتوکاتالیستی فریت مس، ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه زمان تاریکی اعمال شد، سپس در ادامه روند تخریب با استفاده از لامپ بخار جیوه ۴۰۰ وات، تحت نور مرئی صورت گرفت. مخلوط موردنظر به مدت ۱۵۰ دقیقه در واکنشگاه فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی قرار گرفت. به‌طور کلی در هر ۳۰ دقیقه مقداری از محلول به جهت بررسی میزان تخریب در بازه‌های زمانی معین جدا شده و پس از سانتریفیوژ، محلول شفاف برای اندازه‌گیری تتراسایکلین در طول موج ۳۶۰ نانومتر مورد آنالیز UV/vis قرار گرفت. جهت محاسبه درصد تخریب تتراسایکلین از معادله (۱) استفاده گردید:

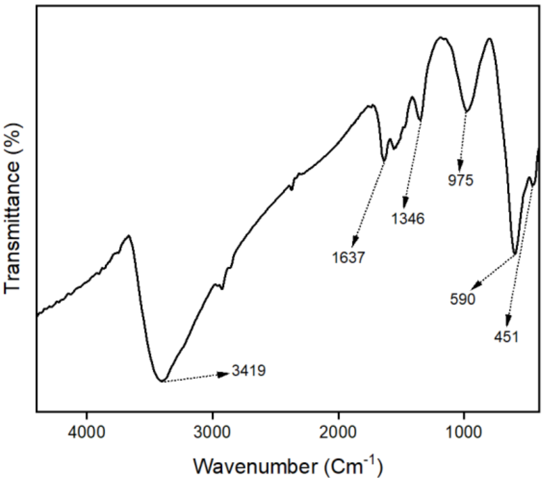
$$R = \left(\frac{C0-Ct}{C0}\right)\times 100 \qquad (۱)$$

که در رابطه فوق، C_0 غلظت اولیه محلول تتراسایکلین (۲۰ppm)، C_t غلظت نهایی محلول و R درصد تخریب آلاینده می‌باشد.

نتایج و بحث

آنالیز FTIR

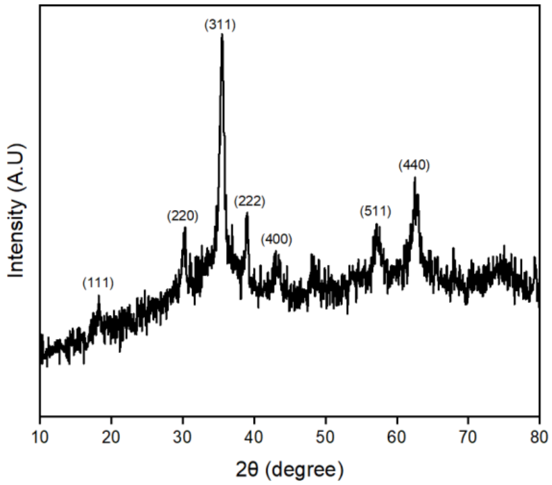
نتایج آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، جهت بررسی ساختار شیمیایی فریت مس سنتز شده در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات فریت مس سنتز شده دارای پیک جذبی در عدد موج ۴۵۱ و ۵۹۰ Cm^{-1} بوده که به ترتیب مربوط به پیوند مس_اکسیژن (Cu-O) و پیوند آهن–اکسیژن (Fe-O) می‌باشد [۱۱و ۱۲]. همچنین پیک‌هایی در ۹۷۵ ، ۱۳۴۶ و ۱۶۳۷ Cm^{-1} ظاهر شده است که به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی پیوندهای آهن_اکسیژن_هیدروژن (Fe-O-H)، اکسیژن_هیدروژن (OH) و کربن_کربن (C=C) در ساختار نانوذرات سنتز شده می‌باشد [۱۳و ۱۴]. در نتایج این آنالیز، پیک شاخص پیوند اکسیژن_هیدروژن (OH) در محدوده عدد موج ۳۴۱۹ Cm^{-1} مشاهده شده است [۱۵]. حضور پیک‌های فوق تأییدی بر سنتز موفقیت‌آمیز فریت مس می‌باشد.



شکل ۱- نتایج آنالیز FTIR فریت مس سنتز شده.

نتایج آنالیز XRD نمونه سنتز شده

در شکل (۲) نتایج آنالیز XRD نمونه سنتز شده ارائه شده است. تمام پیک‌های مشاهده شده در الگوی پراش فریت مس سنتز شده با الگوی استاندارد JCPDS NO.25-0283 تطابق داشته است که سنتز $CuFe_2O_4$ با خلوص بالا را تأیید می‌نماید. پیک‌های شاخص در ساختار نانوذرات فریت مس در محدوده‌ی °۱۸/۲۴، °۳۰/۱۹، °۳۵/۴۹، °۳۸/۴۶، °۴۲/۷۹، °۵۶/۸۹ و °۶۲/۴۴ مشاهده شد که به‌ترتیب مربوط به فازهای بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) می‌باشند [۱۶].



شکل ۲- نتایج آنالیز XRD فریت مس سنتز شده.

جهت محاسبه اندازه‌ی کریستال‌ها از معادله شرر (معادله ۲) استفاده شد [۱۷]:

$$D(nm)=\frac{K\,\lambda(nm)}{\beta(rad)\cos\theta} \qquad (۲)$$

که در رابطه فوق، D اندازه کریستال‌ها، K ضریب شکل بلور، λ طول موج پرتو ایکس و **β** پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن می‌باشد (معمولاً K=۰/۹ و برای آند در دستگاه استفاده شده λ=۰/۱۵۴ nm است). نتایج بدست آمده برای اندازه قطر کریستال‌ها در نمونه‌ی سنتز شده در جدول (۱) گزارش شده است.

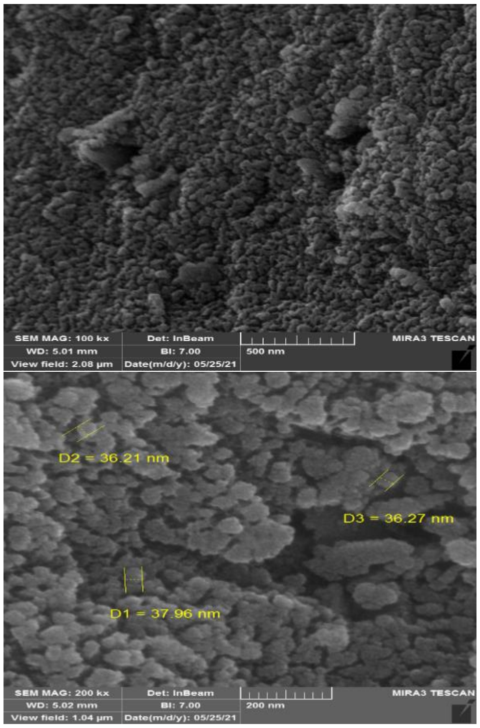
جدول ۱- مشخصات پیک‌های الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سنتز شده

D [nm]	FWHM [2θ]	Pos [2θ]
۷/۶۵	۱/۰۹۰۲۵	۳۵/۴۷
۷/۷۱	۱/۲۰۸۵	۶۲/۶۰

با استفاده از اطلاعات جدول فوق، میانگین اندازه کریستال‌ها برابر با ۷/۶۸ نانومتر محاسبه گردید.

آنالیز FESEM نمونه سنتز شده

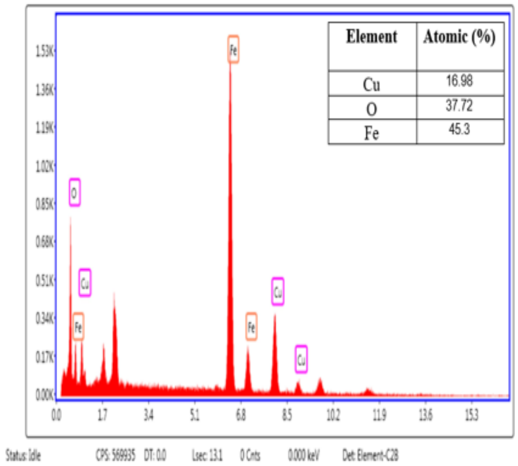
همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، نانوذرات فریت مس به صورت تقریباً کروی سنتز شده است. دمای بالای سنتز و استفاده از آب به عنوان حلال باعث به هم‌چسبیدگی و کلوخه شدن و در نتیجه تشکیل نانوذراتی با اندازه بزرگتر شده است. با این تفاسیر اندازه نانوذرات فریت مس در محدوده کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۳- تصاویر آنالیز FESEM فریت مس سنتز شده در دو مقیاس.

نتایج آنالیز EDX نمونه سنتز شده

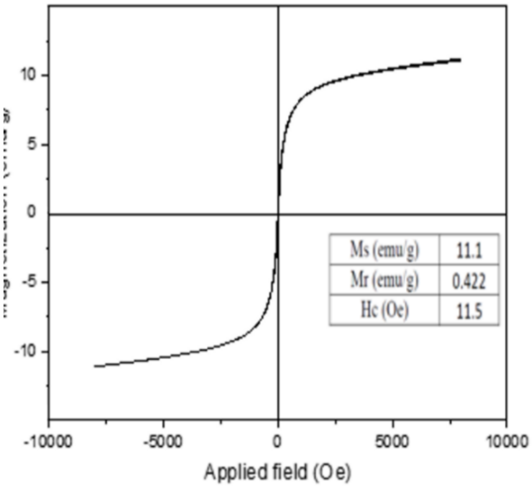
شکل (۴) ترکیب شیمیایی نانوذراتی را نشان می‌دهد که در آن وجود عناصر O، Fe و Cu در نسبت‌های مختلف تأیید شده است که نشان‌دهنده تشکیل فریت مس می‌باشد.



شکل ٤- آنالیز EDX فریت مس سنتز شده.

آنالیز VSM نمونه سنتز شده

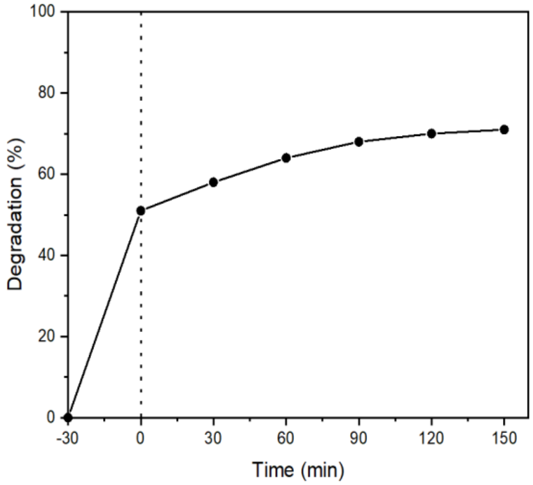
خواص مغناطیسی نانوذرات فریت مس سنتز شده توسط آنالیز VSM مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به حلقه پسماند در شکل (۵)، نمونه سنتز شده دارای مغناطش اشباع emu/g ۱۱/۱، مغناطش پسماند emu/g ۰/۴۲۲ و وادارنگی مغناطیسی برابر Oe ۱۱/۵ می‌باشد که رفتار فری‌مغناطیس فریت مس را تأیید می‌کند. لازم به ذکر است که نمونه سنتز شده به علت نیروی وادارندگی پایین، زیرمجموعه مواد مغناطیسی نرم، قرار گرفته و با اعمال میدان مغناطیسی کوچک به راحتی آهن‌ربا می‌شود [۱۸].



شکل ۵- آنالیز VSM فریت مس سنتز شده.

تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط فریت مس

نتایج آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط فریت مس سنتز شده در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۳۰ دقیقه زمان تاریکی، ۵۱/۸۵٪ از تتراسایکلین تخریب شده است. سپس با گذشت ۱۵۰ دقیقه از فرآیند تخریب تحت نور مرئی، الکترون‌های لایه ظرفیت با گرفتن انرژی برابر یا بیشتر از شکاف باند فریت مس (۱/۴۳ eV [۱۹])، وارد لایه رسانش می‌شوند و حفره‌های مثبت ایجاد شده با مولکول‌های آب واکنش داده و رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ($OH^{\cdot}$) را تشکیل می‌دهند. این هیدروکسیل‌ها با ذرات TC واکنش داده و بازده تخریب را از ۵۱/۸۵٪ به ۷۱/۲۴٪ می‌رسانند.



شکل ٦- بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی فریت مس در حذف تتراسایکلین تحت تابش نورمرئی طی مدت ۱۵۰ دقیقه.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اکسید فلزی فریت مس از طریق روش هم-رسوبی سنتز و خواص فیزیکی و شیمیایی این ماده بررسی شد؛ عملکرد فوتوکاتالیستی آن نیز در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن ارزیابی شد. نتایج آنالیز FTIR، حضور گروه‌های عاملی شاخص و اصلی را در ساختار فریت مس تأیید نمود. الگوی XRD بدست آمده نشان داد، نانوذرات فریت مس با تابعیت از الگوی استاندارد، با موفقیت سنتز گردید؛ علاوه بر این، اندازه نانوذرات سنتز شده محاسبه شد. آنالیزهای FESEM و EDX، اطلاعات مربوط به مورفولوژی و عناصر موجود در این نمونه را نشان دادند. با توجه به حلقه پسماند، رفتار فری‌مغناطیس فریت مس مشخص شد و در نهایت پس از انجام فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی، ۷۱/۲۴٪ از تتراسایکلین موجود در محلول، توسط فریت مس، حذف گردید.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به جهت تخصیص پژوهانه به شماره BNUT/984115018/1400 تقدیر و تشکر می‌شود.

منابع

[1] Tamaddon F., Nasiri A., & Yazdanpanah G. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using CuFe2O4@ methyl cellulose based magnetic nanobiocomposite, *MethodsX.*, *7*: 100764 (2020).

[2] Li R., Li W., Jin C., He Q., & Wang Y. Fabrication of ZIF-8@ TiO2 micron composite via hydrothermal method with enhanced absorption and photocatalytic activities in tetracycline degradation, *Journal of Alloys and Compounds.*, *825*: 154008(2020).

[3] Guo F., Shi W., Li M., Shi Y., & Wen H. 2D/2D Z-scheme heterojunction of CuInS2/g-C3N4 for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity towards the degradation of tetracycline, *Separation and Purification Technology*., *210*: 608-615(2019)..

[4] Qiao D., Li Z., Duan J., & He X. Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide/ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants, *Chemical Engineering Journal.*, *400*: 125952(2020)..

[5] Olya M. E., & Pirkarami A. On the positive role of doping Cu and N 2 on TiO 2 in improving dye degradation efficiency: providing reaction mechanisms, *Korean Journal of Chemical Engineering.*, *32*(8): 1586-1597(2015).

[6] Cao Y., Fang Y., Lei X., Tan B., Hu X., Liu B., & Chen Q. Fabrication of novel CuFe2O4/MXene hierarchical heterostructures for enhanced photocatalytic degradation of sulfonamides under visible light, *Journal of hazardous materials. 387*: 122021(2020)..

[7] Zhang H., Song Y., Nengzi L. C., Gou J., Li B., & Cheng X. Activation of persulfate by a novel magnetic CuFe2O4/Bi2O3 composite for lomefloxacin degradation, *Chemical Engineering Journal.*, *379*: 122362(2020)..

[8] Chen Z., Wang L., Xu H., & Wen Q. Efficient heterogeneous activation of peroxymonosulfate by modified CuFe2O4 for degradation of tetrabromobisphenol A, *Chemical Engineering Journal*, *389*: 124345(2020)..

[9] Wang Y., Tian D., Chu W., Li M., & Lu X. Nanoscaled magnetic CuFe2O4 as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of antibiotics norfloxacin, *Separation and Purification Technology.*, *212*: 536-544(2019)..

[10] Kannaujia R., Prasad V., Rawat P., Rawat V., ThakurA., Majumdar S., ... & Srivastava C. M. Facile synthesis of CuFe2O4 doped polyacrylic acid hydrogel nanocomposite and its application in dye degradation, *Materials Letters.*, *252*: 198-201(2019)..

[11] Satheeshkumar M. K., Kumar E. R., Srinivas C., Prasad G., Meena S. S., Pradeep I. & Sastry D. L. Structural and magnetic properties of CuFe2O4 ferrite nanoparticles synthesized by cow urine assisted combustion method,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, *484*:120-125(2019)..

[12] Zhang E., Wang L., Zhang B., Xie Y., & Wang G. Shape-controlled hydrothermal synthesis of CuFe2O4 nanocrystals for enhancing photocatalytic and photoelectrochemical performance, *Materials Chemistry and Physics.*, *235*:121633(2019)..

[13] Amulya M. S., Nagaswarupa H. P., Kumar M. A., Ravikumar C. R., Kusuma K. B., & Prashantha S. C. Evaluation of bifunctional applications of CuFe2O4 nanoparticles synthesized by a sonochemical method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, *148*: 109756(2021).

[14] Cao Z., Zuo C., & Wu H. One step for synthesis of magnetic CuFe2O4 composites as photo-fenton catalyst for degradation organics, *Materials Chemistry and Physics.*, *237*:121842(2019)..

[15] Munir S., Rasheed, A., Zulfiqar S., Aadil M., Agboola P. O., Shakir I., & Warsi M. F. Synthesis, characterization and photocatalytic parameters investigation of a new CuFe2O4/Bi2O3 nanocomposite, *Ceramics International.*, *46*(18): 29182-29190(2020)..

[16] Boushehrian M. M., Esmaeili H., & Foroutan R. Ultrasonic assisted synthesis of Kaolin/CuFe2O4 nanocomposite for removing cationic dyes from aqueous media, *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, *8*(4): 103869(2020)..

[17] Amulya M. S., Nagaswarupa H. P., Kumar M. A., Ravikumar C. R., Kusuma K. B., & Prashantha S. C. Evaluation of bifunctional applications of CuFe2O4 nanoparticles synthesized by a sonochemical method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, *148*: 109756(2021)..

[18] Ali R. M., Elkatory M. R., & Hamad H. A. Highly active and stable magnetically recyclable CuFe2O4 as a heterogenous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel, *Fuel.*, *268*, 117297(2020)..

[19] Cao Y., Fang Y., Lei X., Tan B., Hu X., Liu B., & Chen Q. Fabrication of novel CuFe2O4/MXene hierarchical heterostructures for enhanced photocatalytic degradation of sulfonamides under visible light, *Journal of hazardous materials.*, *387*: 122021(2020).

Photocatalytic Degradation of Tetracycline by Copper Ferrite

Maziyar Heydariyan [a*], Maryam Nikzad[a], Seyyed Reza Shabanian [b]

[a] *Separation Processes group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.*

[b] *Process Design group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.*

Abstract:

In this study, copper ferrite nanoparticles ($CuFe_2O_4$) were synthesized by co-precipitation method. FTIR, XRD, FESEM, EDX and VSM analyzes were used to study the functional groups, crystal structure and particle size, morphology and chemical elements as well as magnetic properties. The results of FTIR analysis showed the absorption peaks at wave number 451 and 590 Cm^{-1} of the synthesized sample, which confirmed the formation of the main copper-oxygen (Cu-O) and iron-oxygen (Fe-O) bonds. The XRD pattern showed the crystalline structure of the sample with an average crystal size of 7.68 nm for copper ferrite. According to FESEM images, the average size of the synthesized sample is less than 50 nm. The presence of O, Fe and Cu elements in the sample was determined in different proportions by EDX analysis. The residual ring obtained from VSM analysis determined the ferromagnetic properties of copper ferrite and finally the photocatalytic properties of the synthesized sample for degradation of tetracycline under visible light were investigated. This study showed that in 150 minutes, 71% of tetracycline is degraded.

Keywords: Copper ferrite; Photocatalytic degradation; Tetracycline; Visible radiation.

---

*Corresponding author: maziyar.heydariyan.1997@gmail.com

مقاله ۱۰۳۸

تولید بیودیزل از روغن سویا به روش ترانس استریفیکاسیون با استفاده از کاتالیزگر نانو ذرات روی اکسید دوپه شده با کبالت

مهدیه محسن پور[۱]، حمید گلچوبیان*[۱]، حمید عمادی[۲]

۱-گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران
۲-گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: *در این تحقیق از روی اکسیددوپه شده با کبالت به عنوان نانو کاتالیزگر برای تولید بیودیزل از روغن سویا به روش ترانس استریفیکاسیون استفاده شد. نانو کاتالیست مورد استفاده با روش مایکروویو تهیه شده و به وسیله ی روش های SEM ،EDS و XRD شناسایی گردید. شرایط بهینه واکنش تولید بیودیزل، در زمان ۳ ساعت، دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، غلظت کاتالیزگر ۸ درصد وزنی و نسبت مولی متانول به روغن ۱ به۴۱ به راندمان ۹۸/۵٪ منجر شد. بیودیزل تولید شده با استفاده از رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) شناسایی شده است.*

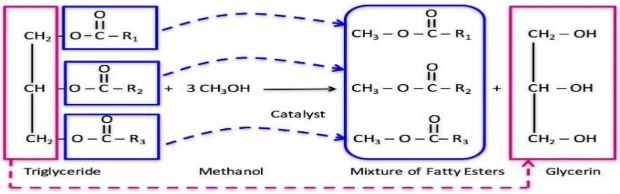
واژه های کلیدی: *بیودیزل،ترانس استریفیکاسیون،مایکروویو، نانوکاتالیزگرناهمگن*

مقدمه

با افزایش جمعیت استفاده از منابع سوختی به ویژه در بخش حمل و نقل درحال افزایش است. و از طرفی کاهش منابع سوختهای فسیلی، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای ازجمله دی اکسیدکربن و افزایش قیمت سوخت‌های نفتی، نیاز به یافتن منابع تجدیدپذیر را بیش‌تر می‌کند. بیودیزل یکی از مناسب‌ترین سوخت های زیستی است که می‌تواند جایگزین مناسبی برای سوخت های مایع مانند دیزل باشد[۱].

بعضی خصوصیات که بیودیزل را از سوخت دیزل متمایز می‌کند عبارتند از: ۱) چگالی بیودیزل از دیزل معمولی بیش‌تر است، ۲) بیودیزل ظرفیت کربن کم‌تری از دیزل معمولی دارد که منجر به تولیدکم‌تر CO_2 می‌شود، ۳) گرانروی بیودیزل از دیزل‌های معمولی بیش‌تر است، ۴) عددستان (نقطه اشتعال) سوخت‌های بیودیزل از دیزل معمولی بیش‌تر است و ۵) میزان گوگرد در بیودیزل کم‌تر از سوخت دیزل است. در ده اخیرکشت گسترده و بهره برداری روغن سویا رو به رشد است. بطوری‌که روغن دانه سویا بیش‌تر درآمریکا به عنوان منبع تولید بیودیزل استفاده می‌شود. روغن سویا یکی از روغن های اصلی منبع تولید جهانی بیودیزل می‌باشد. شکل ۱ فرایندکلی تولید بیودیزل را نشان می‌دهد که در آن یک استر سه عاملی از اسید چرب (روغن) با یک الکل (اغلب متانول) در حضورکاتالیزگر اسیدی، قلیایی یا آنزیمی تبدیل به سه منو آلکیل‌استر(بیودیزل) و یک مولکول گلیسرول می‌شود [۲].

*h.golchobian@umz.ac.ir



شکل ۱:فرآیند کلی تهیه بیودیزل

درسال‌های اخیر با توسعه نانوتکنولوژی و با توجه به سطح ویژه و فعالیت کاتالیزگری بالای نانوکاتالیزگرها، نانوذرات با پایه کاتالیزگری در واکنش ترانس استریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سه نوع نانوکاتالیزگر برای واکنش با روش ترانس استریفیکاسیون وجود دارد که می‌توان به نوع همگن، نا همگن و زیستی اشاره کرد. مزیت مهم استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن، جداسازی ساده و سریع از مخلوط واکنش بدون نیاز به استفاده از عوامل خنثی کننده است [۳]. بررسی‌های مختلفی بر روی کاتالیزگر روی اکسیددوپه شده با فلزات واسطه برای تهیه بیودیزل صورت گرفته است. دوپه شدن با عناصر سری اول واسطه مانند: Mn، Ni ، Fe ، Co و Cr باعث کاهش اندازه نانوذرات وافزایش سطح فعال پایه آن می‌شود. وارن و همکارانش با استفاده از کاتالیزگر روی اکسیددوپه شده با Fe^{2+} موفق به تبدیل ۹۱ ٪ روغن به متیل استر(بیودیزل) شدند. باسکار و همکارانش با استفاده از روی اکسیددوپه شده با Ni^{2+} واکنش در آن با تبدیل۹۵٪ به متیل استر همراه بوده است. با توجه به بالا بودن قیمت منابع اولیه برای تولید بیودیزل، شرایط تولید این سوخت‌ها باید بهینه شود به طوری که با کم‌ترین مقدار مواد اولیه بتوان بیش‌ترین محصول را تولید کرد. چهار عامل تاثیرگذار بر روی تبدیل بیودیزل عبارتند از: ۱) دمای واکنش، ۲) زمان واکنش، ۳) غلظت کاتالیزگر و ۴) نسبت مولی الکل به روغن [۴,۵]. در این پژوهش سعی شده با توجه به ۴ عامل تاثیرگذار بهینه سازی تولید بیودیزل انجام شود.

بخش تجربی

مواد

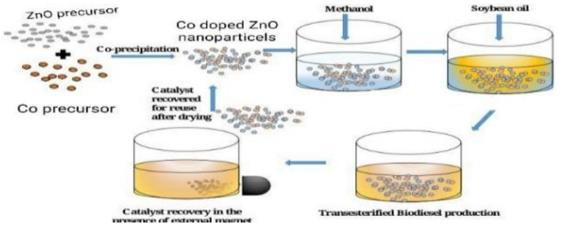
در این پروژه از روغن سویا شرکت ویونی استفاده شده است. متانول استفاده شده باخلوص۹۹/۵٪، روی استات ۲آبه، کبالت کلرید۶ آبه، اتیلن گلیکول با خلوص ۹۹٪ و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک (آلمان) تهیه شدند.

سنتز روی اکسید دوپه شده با کبالت

ابتدا به نسبت ۱به ۱۸ از روی استات به کبالت کلرید را در مقداری از اتیل گلیکول حل شده وسپس به آن مقداری سدیم هیدروکسید اضافه می‌گردد. محلول پایانی پس از ۱۵ دقیقه هم خوردن، تحت تابش امواج مایکروویو با قدرت450 W به مدت ۳ دقیقه قرار داده می‌شود. پس از جدا کردن و شستشو رسوب تشکیل شده این رسوب به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شدند.

روش تهیه بیودیزل با روغن سویا

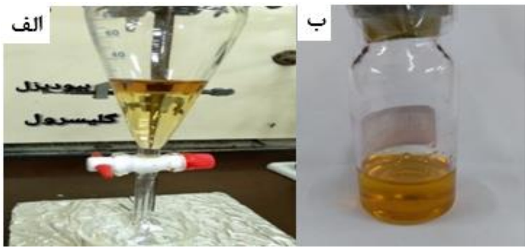
ابتدا روغن برای انجام واکنش آماده سازی شده و به دمای مطلوب برای واکنش می‌رسد، سپس روی اکسید دوپه شده با کبالت در مقدار مشخصی از متانول حل و به روغن اضافه می‌گردد. در ادامه این مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد درشرایط رفراکس قرار می‌گیرد. در پایان محصول بدست آمده جداسازی می‌شود. شکل۲ مراحل تهیه بیودیزل را نشان می‌دهد.



شکل۲: تصویرمراحل تهیه بیودیزل

جداسازی وخالص سازی بیودیزل

بعد از اتمام واکنش کاتالیزگر واکنش جدا سازی و آبشویی شده که می‌واند در ادامه مجدد مورد استفاده قرار گیرد. شکل۳ الف جداسازی بیودیزل ازگلیسیرین را نشان می‌دهدکه گلیسرول به خاطر چگالی بالاتر از بیودیزل، ته نشین می‌شود. برای خالص سازی بیودیزل ابتدا متانول اضافی جدا سازی و با استفاده از سدیم سولفات انیدر رطوبت احتمالی آن خارج می‌گردد. شکل ۳ ب محصول نهایی بیودیزل را نشان می‌دهد.

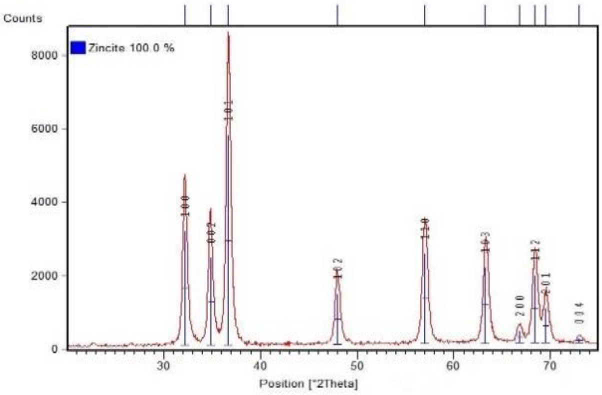


شکل۳: الف-تصویرجداسازی و ب- تصویرمحصول بیودیزل

نتایج و بحث

بررسی الگوی XRD نانو کاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با کبالت

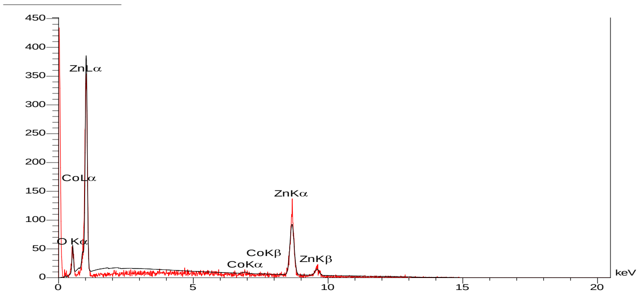
شکل۴ الگوی پراش اشعهX (XRD) نانوکاتالیزگر -ZnO COرا نشان می‌دهد. پیک های مشاهده شده تطابق خوبی با روی اکسید هگزاگونال JCPDS card no. 89-0510 دارد. همچنین ساختار روی اکسید بعد از دوپه شدن حفظ گشته است.



شکل٤ :تصویرXRD نمونه روی اکسید دوپه شده با کبالت

بررسی طیف EDS نانوکاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با کبالت

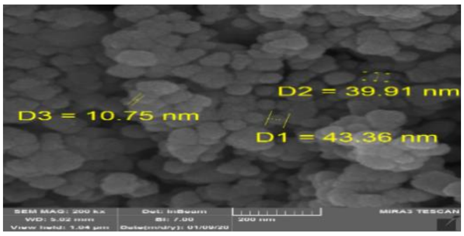
شـــکل۵ طیف EDS حضـــور Zn، Co و O را در نمونه تایید می‌نماید. از طرفی، حضور پیک مرتبط به Co در طیف تاییدی بر دوپه شدن روی اکسید با کبالت است.



شکل۵: تصویر EDS نانو کاتالیزگر

بررسی نتایج SEM نانوکاتالیزگر

تصـــویر SEM (شـــکل ۶) نانوکاتالیزگر در مقیاس ۲۰۰ نانومتر نشان دهنده‌ی وجود ذرات و توده‌های همگن با سطحی ناصـــاف و شـــکل ظاهری یکســـان و با ابعادی در محدوده‌ی نانومتری است.



شکل٦ : تصویر SEM روی اکسید دوپه شده با کبالت

بررسی نتایج NMR بیودیزل

باتوجه به داده‌های NMR، سیگنال مربوط به پروتون متیلن تری گلیسیرید در ۲٫۳ ppm آشکار می‌شود. بعد از انجام واکنش سیگنال مربوط به پروتون متیل استر در ppm ۳٫۶۸ تشکیل می‌گردد (شکل۷). رابطه ۱معادله درصد تبدیل تری گلیسرید به

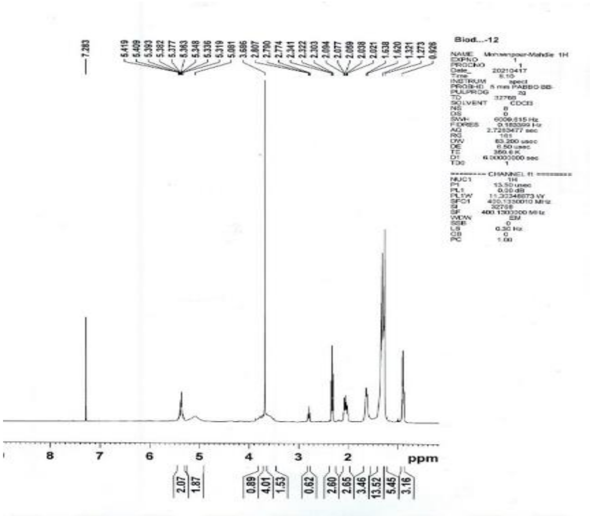
متیل استرا نشان داده که C درآن، درصد تبدیل تری گلیسیرید به متیل استر، A مساحت سطح پیک را نشان می‌دهد [۵].

$$C(\%) = 100 \times (2ACH_3) / (3ACH_2) \quad (1)$$

چدول ۱ خلاصه واکنش‌های انجام شده برای بهینه سازی بیودیزل را نشان می‌دهد.

جدول ۱:خلاصه واکنش های انجام شده

بازده %	دمای واکنش (درجه سلسیوس)	زمان واکنش (ساعت)	غلظت کاتالیزگر (درصدوزنی)	نسبت مولی الکل به روغن	شماره آزمایش
٪۸۹	۶۰	۵	٪۵	۱به۱۵	۱
٪۷۷	۶۰	۵	٪۱۰	۱به۱۵	۲
٪۹۸/۵	۶۰	۳	٪۸	۱به۴۱	۳
٪۹۸	۶۰	۶	٪۸	۱به۳۴	۴
٪۹۶	۶۰	۶	٪۸	۱به۲۰	۵
٪۷۲	۶۰	۳	٪۵	۱به۲۰	۶



شکل۷: تصویر NMR بیودیزل

نتیجه گیری

تولید بیودیزل از روغن سویا به عنوان جایگزین سوخت دیزل مورد برسی قرار گرفت وبهینه سازی تولید از نظر بیش‌ترین درصد تبدیل متیل استر وکم‌ترین هزینه مورد برسی قرار گرفت. کاتالیزگر نانو ذرات روی اکسید ناهمگن سنتز شده به روش مایکروویو از خاصیت کاتالیزگری خوبی برخوردار است و جداسازی آن بعد از اتمام واکنش به راحتی صورت می گیرد و تا چند مرحله می‌تواند خالص سازی شود و مورد استفاده مجدد قرار گیرد. شرایط بهینه برای مولفه‌های دما، زمان، مقدار کاتالیزگر و نسبت مولی برای تولید بیودیزل به روش تبادل استری به ترتیب عبارتند از: دمای ۶۰ درجه سلسیوس، نسبت مولی الکل به روغن ۱ به ۴۱، غلظت کاتالیزگر ٪۸ وزنی وزمان واکنش ۳ ساعت که راندمان تبدیل به متیل استر ٪۹۸/۵ حاصل شد. همچنین تولید گلیسیرین به عنوان یک محصول جانبی ارزشمند در توجیه اقتصادی این فرایند موثر نقش بسزایی دارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه مازندران برای انجام این پژوهش قدردانی می‌نماید.

منابع

[۱] رستمی، سجاد و حبیبیان، شهناز؛ مروری بر اثرات استفاده بیودیزل برمحیط زیست، اولین همایش ملی توسعه پایدار سوخت سبز بیودیزل، اصفهان، کدمقاله۴۳. (۱۳۹۱).

[2] Heravi H.M., Hosseini S.B., Bamoharram F.F., Baharara J., The Effect of various vegetable oils on pollutant emissions of biodiesel blends with gasoil in a furnace. *Therm. Sci.19* (6): 1977-1984 (2015).

[3] Bamoharram F.F., Baharara J., The Effect of various vegetable oils on pollutant emissions of biodiesel blends with gasoil in a furnace. *Therm. Sci. 19* (6): 1977-1984 (2015).

[4] Baskar G., Soumiya S., Production of biodiesel from castor oil using iron (II) doped zinc oxide nano catalyst. *Renew. Energ. 98*: 101-107 (2016).

[5] Baskar G., Selvakumari I.A.E., Aiswarya R., Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nano catalyst. *Bioresour. Technol. 250*: 793-798 (2018).

Production of Biodiesel from Soybean Oil by Transesterification Method Using Cobalt Doped Zinc Oxide Nanoparticles as Catalyst

Mahdieh mohsenpour [a], Hamid Gholchoubian [a], Hamid Emadi [b]

[a] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*

Abstract: In this study, cobalt-doped zinc oxide was used as a nano-catalyst to produce biodiesel from soybean oil by transesterification. The nano-catalyst was prepared by microwave method and characterized by EDS, SEM and XRD techniques. Optimal conditions for biodiesel production reaction obtained at 3 hours, temperature of 60 °C, catalyst concentration of 8% by weight and molar ratio of methanol to oil 1 to 41 which led to 98.5% efficiency. The produced biodiesel was characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Keywords: Biodiesel; Transesterification; Microwave; Heterogeneous nano-catalyst

*Corresponding author: h.golchobian@umz.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۳۹

تخریب فوتوالکتروشیمیایی آلاینده‌های رنگ با استفاده از فوتوالکترود آهن دی‌سولفید

سپیده ناصری مغانلو، محسن لشگری*

دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۱۵۹-۴۵۱۹۵

چکیده: *یکی از روش‌های موثر برای تخریب و حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌زیست استفاده از استراتژی اکسیداسیون پیشرفته است که تحت تابش نور به صورت فوتوکاتالیستی (نیم‌رسانای پودری) یا فوتوالکتروشیمیایی (فیلم نیم‌رسانا بر روی بستر هادی) انجام می‌شود. در مقایسه با فوتوکاتالیست، روش فوتوالکتروشیمیایی به واسطه سهولت کار/جداسازی در سال‌های اخیر به‌طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌است. بر اساس این رویکرد در پژوهش حاضر، تخریب فوتوالکتروشیمیایی سه رنگ مالاشیت‌گرین، متیلن‌بلو و متیل‌اورانژ در محلول‌های آبی حاوی اکسیژن با استفاده از فوتوالکترود نیم‌رسانای نوع p از جنس آهن دی‌سولفید بدون اتصال به منبع پتانسیل خارجی، تحت تابش فوتون در pH های طبیعی، اسیدی و قلیایی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد بیش‌ترین رنگ‌زدایی برای رنگ‌های کاتیونی (مالاشیت گرین و متیلن بلو) به محیط قلیایی و برای متیل اورانژ (رنگ آنیونی) به محیط اسیدی مربوط بوده و مالاشیت‌گرین در مقایسه با دو رنگ دیگر (متیلن‌بلو و متیل‌اورانژ) از تخریب بیش‌تری برخوردار است. در پایان، مکانیسمی برای تخریب فوتوالکتروشیمیایی مولکول‌های رنگ بر اساس برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی (جاذبه/دافعه) آنها و بار الکترود پیشنهاد گردید.*

واژه های کلیدی: *تخریب آلاینده رنگ، مالاشیت‌گرین، متیلن‌بلو، متیل‌اورانژ، فوتوالکترود آهن دی‌سولفید، اثر pH*

مقدمه

حفظ محیط‌زیست و به ویژه منابع آبی در برابر آلاینده‌ها یکی از موضوعات و چالش‌های مهم بشر در قرن حاضر است [۱]. آلاینده‌های آب دارای انواع مختلفی بوده که در این میان، ترکیبات رنگی یکی از مهم‌ترین این آلاینده‌ها بشمار می‌روند [۲]. رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیک هستند که نور را در ناحیه‌ی مرئی جذب می‌کنند. رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی به انواع ترکیبات آزو، سولفور، تری فنیل متیل، آنتیراکینون و غیره طبقه بندی می‌شوند [۳]. در حال حاضر صدهزار نوع رنگ مختلف وجود دارد که میزان تولید سالانه آنها هفتصدهزار تن می‌باشد. در این بین حدود سی و شش هزار تن رنگ توسط صنایع نساجی مصرف می‌شود [۴]. رنگ‌ها به دلیل کاربرد فراوان در صنایع مختلف همچون نساجی، چاپ، تولید لوازم آرایشی، دارویی، مواد غذایی، چرم و غیره از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۵]. این رنگ‌ها اغلب به لحاظ شیمیایی پایدار بوده و به دلیل ساختار آروماتیکی معمولاً با روش‌های تصفیه بیولوژیکی متداول قابل حذف نمی‌باشند [۶]. در کل حدود یک تا بیست درصد از کل تولید جهانی رنگ حین فرآیندهای رنگرزی و

* Lashgari@iasbs.ac.ir

نساجی هدر رفته و مستقیماً به صورت پساب وارد محیط‌زیست می‌شوند [۷]. هرچند غلظت رنگ در پساب‌های رنگی به طور معمول کم‌تر از ۱۰۰۰ ppm است، آلودگی ناشی از آنها عمدتاً به واسطه پایداری و دوام بالای این ترکیبات می‌باشد [۵]. تخلیه پساب‌های رنگی صنایع مختلف در آب باعث بروز مشکلات فراوان در محیط‌زیست شده به نحوی که بسته به غلظت و شدت رنگ موجود در آب‌های سطحی، با جذب نور خورشید مانع از رسیدن نور به اعماق آب شده و با ایجاد اختلال در فرآیند فوتوسنتز موجب تغییر در زیست‌بوم می‌شوند. همچنین آلاینده‌های رنگی در موجودات زنده باعث جهش ژنتیکی شده و دارای اثرات سرطان‌زایی می‌باشند. به علاوه این رنگ‌ها با ایجاد بوی نامطبوع و کدورت آب به زیبایی مناظر طبیعی لطمه می‌زنند [۵، ۸]. به منظور حفظ سلامت انسان و محیط‌زیست، بهره‌گیری از روش‌های کم هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست جهت تخریب و حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌های صنایع حائز اهمیت است [۸]. در این مقاله به بررسی تخریب دو رنگ کاتیونی متیلن‌بلو (سولفوری) و مالاشیت‌گرین (تری فنیل متیل) و یک رنگ آنیونی متیل‌اورانژ (آزو) به روش فوتوالکتروشیمیایی با استفاده از فوتوالکترود نیم‌رسانای نوع p از جنس آهن دی‌سولفید بر روی بستر مس پرداخته‌شده‌است.

برخلاف کارهای متداول در تخریب فوتوالکتروشیمیایی رنگ، در کار حاضر بدون صرف الکتریسیته و اتصال فوتوالکترود به منبع پتانسیل خارجی، عمل تخریب رنگ فقط از طریق تابش فوتون و مطالعات در *pH* های مختلف انجام شده و مشاهدات از دید شیمی فیزیکی با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک توجیه شده‌است.

بخش تجربی

تخریب نوری رنگ‌های متیلن بلو ($C_{16}H_{18}N_3SCl$)، متیل اورانژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) و مالاشیت گرین ($C_{23}H_{25}ClN_2$) در یک سل شیشه‌ای دوجداره بر روی فوتوالکترود نیم‌رسانای آهن دی‌سولفید بدون اعمال پتانسیل بایاس خارجی انجام شد [۹].

برای انجام فرایند تخریب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی از رنگ‌های مذکور با غلظت برابر ($۳/۱۲\times ۱۰^{-۵}$ مولار [۱۰]) تهیه شد و آزمایش تحت تابش فوتون (نور لامپ زنون به شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع) انجام شد. داده‌های فرابنفش–مرئی محلول‌های رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Farmacia Biotech Ultrospec ۳۱۰۰) به دست آمد. راندمان تخریب آلاینده‌های رنگی در این پژوهش با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد [۹]:

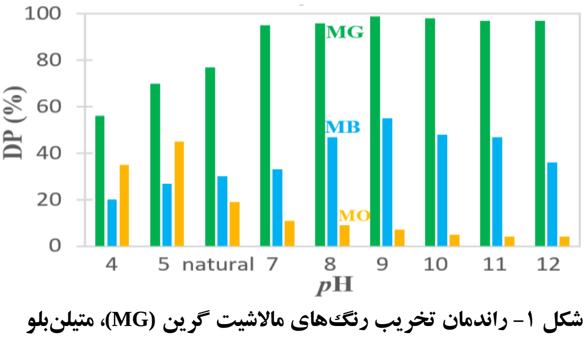
$$DP(\%) = \frac{A_o - A_t}{A_o} \times ۱۰۰$$

A_0 ماکزیمم جذب محلول رنگ قبل از شروع واکنش (t=۰) و A_t ماکزیمم جذب حین انجام واکنش برای زمان مشخص است.

برای ساخت فوتوالکترود از صفحه‌ی مسی (بریده شده به ابعاد ۱×۳ سانتی‌متر) استفاده شد و فرایند الکتروترسیب پوشش نیم‌رسانا (آهن دی‌سولفید) بصورت کاتدی و به شکل گالوانواستات در سل الکتروشیمیایی دو الکترودی با جریان عبوری یک میلی‌آمپر به مدت چهارصد ثانیه در الکترولیت آبی حاوی نمک‌های آمونیوم فروس سولفات و سدیم تیوسولفات در دمای اتاق انجام شد [۱۱].

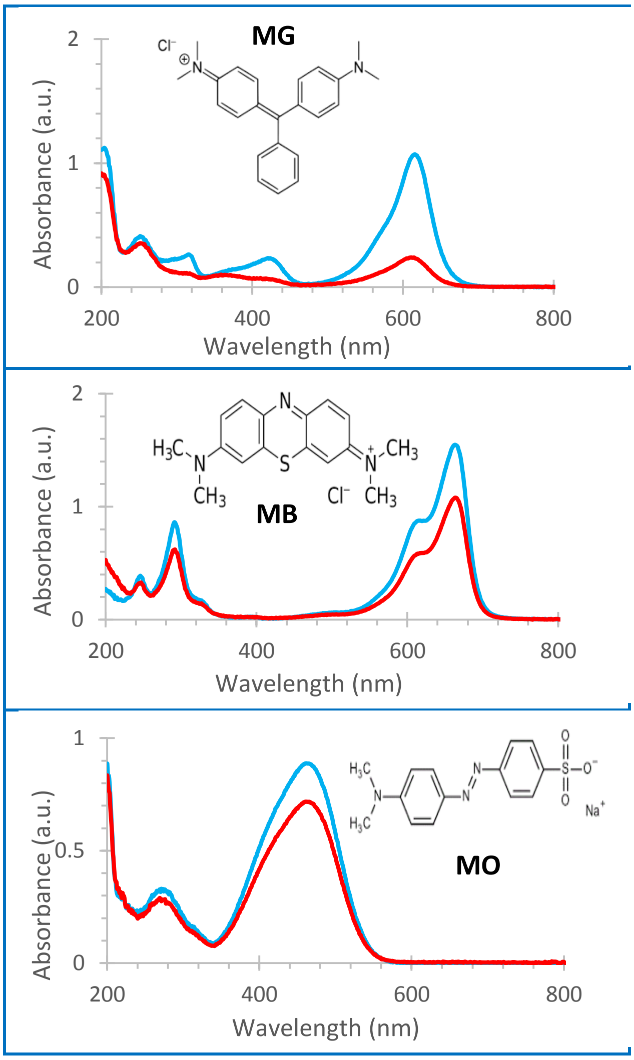
نتایج و بحث

در این پژوهش، فرایند تخریب فوتوالکترودی سه رنگ مالاشیت‌گرین (MG)، متیلن بلو (MB) و متیل اورانژ (MO) به روش اسپکتروفوتومتری مورد بررسی قرار گرفت و راندمان تخریب رنگ در محلول حاوی اکسیژن در *pH* های طبیعی، اسیدی و قلیایی بدست آمد (شکل‌های۱ و ۲).



شکل ۱- راندمان تخریب رنگ‌های مالاشیت گرین (MG)، متیلن‌بلو (MB) و متیل‌اورانژ (MO) بدست آمده در *pH* های طبیعی محلول رنگ (به ترتیب مقادیر ۶/۵، ۵/۵ و ۶/۲ برای سه رنگ مذکور)، *pH* های اسیدی و قلیایی

بررسی نمودار pH (شکل ۱) نشان می‌دهد بیش‌ترین و کم‌ترین درصد تخریب رنگ در pH طبیعی تحت شرایط یکسان (حضور فوتوالکترود و تحت تابش فوتون و دمیدن گاز اکسیژن) به ترتیب به رنگ مالاشیت‌گرین (۷۷٪) و متیل اورانژ (۱۹٪) مربوط بوده که این مشاهده را می‌توان به ساختار شیمیایی و استحکام پیوندهای درون مولکولی این رنگ‌ها نسبت داد [۱۲]. همچنین داده‌های

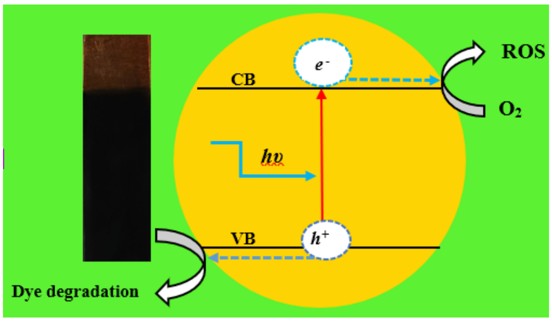


شکل ۲- طیف فرابنفش-مرئی محلول‌های رنگی مورد مطالعه در پژوهش حاضر به همراه ساختار رنگ (منحنی‌های آبی و قرمز به ترتیب مربوط به قبل و بعد از فرایند تخریب به مدت یک ساعت است؛ ماکزیمم جذب برای رنگ‌های مالاشیت گرین، متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب در طول‌موج‌های ۶۱۵، ۶۶۳ و ۴۶۵ نانومتر مشاهده شد)

مربوط به اثر pH (شکل ۱) بیانگر آن است فرایند تخریب رنگ توسط فوتوالکترود برای رنگ‌های کاتیونی (مالاشیت گرین و متیلن بلو) در محیط قلیایی (۹۹٪ و ۵۵٪) در مقایسه با محیط اسیدی از عملکرد بالاتری برخوردار بوده که این موضوع را می‌توان به تشکیل بار مثبت تحت تابش فوتون بر روی نیم‌رسانای نوع p [۱۱] و تغییر بار الکتریکی مولکول رنگ با قلیایی شدن آن نسبت داد؛ توضیح آنکه رنگ‌های کاتیونی به دلیل داشتن بار مثبت، با سطح الکترود دافعه الکترواستاتیک داشته و از جذب خوبی بر روی سطح فوتوالکترود برخوردار نیستند. ولیکن با افزایش pH به دلیل خنثی‌شدن بار کاتیون، شرایط جذبی (جاذبه الکترواستاتیک) مساعد شده و مولکول رنگ به دلیل جذب راحت‌تر بر روی سطح الکترود، دچار تخریب بیش‌تری می‌شود. در مورد رنگ آنیونی (متیل اورانژ) نتیجه معکوس بوده و فرایند فوتوتخریب در محیط قلیایی از عملکرد ضعیف‌تری برخوردار است؛ در توجیه این پدیده می‌توان گفت در محیط‌های قلیایی بدلیل بالا بودن غلظت هیدروکسید، این آنیون‌ها به سطح الکترود (نیم‌رسانای نوع p با بار مثبت) جذب شده و در نتیجه بدلیل وجود بار مشابه بین سطح الکترود و رنگ آنیونی جذب آن به سختی انجام می‌شود، حال آنکه در pH اسیدی چنین مشکلی وجود نداشته و برهم‌کنش جاذبه‌ای بین رنگ و سطح الکترود ایجاد شده و به کمک آن مشاهده‌ی راندمان بیشتر در محیط اسیدی (در مقایسه با محیط قلیایی) توجیه می‌شود.

در ارتباط با مکانیسم تخریب فوتوالکتروشیمیایی رنگ می‌توان گفت در اثر تابش فوتون بر سطح الکترود نیم‌رسانا (فوتوالکترود)، زوج الکترون–حفره بر روی سطح ایجاد شده و در اثر آن مولکول رنگ دچار واکنش‌های اکسایشی و کاهشی شده و در نهایت تخریب می‌گردد (شکل ۳). توضیح بیشتر آنکه در اثر واکنش الکترون‌های تولید شده نوری در نوار رسانش با اکسیژن محلول در آب، گونه‌های فعال اکسیژنی (ROS) تحت تابش فوتون تولید می‌شوند؛ بطوری‌که گونه‌های مذکور به همراه حفره‌های تولید شده در نوار ظرفیت در نقش اکسنده با

مولکول رنگ واکنش داده و در نهایت به تخریب و حذف رنگ از محیط منجر می‌گردد.



شکل ۳- تخریب فوتوالکتروشیمیایی و اکسایش رنگ بر روی سطح الکترود نیم‌رسانا (بدون اعمال بایاس): الکترون‌های تولید شده‌ی بروش نوری باعث کاهش اکسیژن موجود در محلول و تولید گونه‌های فعال اکسیژنی شده که این گونه‌ها بهمراه حفره‌های تولید شده‌ی نوری بر روی سطح فوتوالکترود موجب اکسایش و تخریب رنگ می‌شوند.

نتیجه گیری

از انجام پروژه حاضر نتایج زیر بدست آمد:

- رنگ‌های کاتیونی مورد بررسی در این پروژه (مالاشیت گرین و متیلن بلو) در *pH* قلیایی از عملکرد تخریب بالاتری بر روی سطح فوتوالکترود (آهن دی-سولفید) برخوردار بود.
- در مورد رنگ آنیونی (متیل‌اورانژ)، برخلاف رنگ-های کاتیونی، با اسیدی شدن محیط، عملکرد تخریب رنگ بر روی سطح فوتوالکترود بهبود می‌یابد.
- اثر *pH* بر عملکرد فوتوتخریب را می‌توان از طریق جذب آنیون‌های هیدروکسید بر روی سطح الکترود نیم‌رسانا توجیه نمود.

منابع

[1] Andreozzi R., Caprio V., Insola A. and Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today.*, *53*(1): 51-59 (1999).

[2] Al-Kdasi A., Idris A., Saed K. and Guan C.T. Treatment of textile wastewater by advance d oxidation processes—a review, *Global Nest: The International Journal.*, *6*(3): 222-230 (2004).

[3] Forgacs E., Cserhati T. and Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International.*, *30*(7): 953-971 (2004).

[4] Reza K.M., Kurny A.S.W. and Gulshan F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2: a review, *Applied Water Science.*, *7*(4): 1569-1578 (2017).

[5] Saratale R.G., Saratale G.D., Chang J.S. and Govindwar S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, *42*(1): 138-157 (2011).

[6] Oller I., Malato S. and Sánchez-Pérez J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review, *Science of the Total Environment.*, *409*(20): 4141-4166 (2011).

[7] Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Applied Catalysis B: Environmental.*, *49*(1): 1-14 (2004).

[8] Uday U.S.P., Bandyopadhyay T.K. and Bhunia B. Bioremediation and detoxification technology for treatment of dye (s) from textile effluent, *Textile Wastewater Treatment; Croatia: Intechopen.*, 75-92 (2016).

[9] Khanahmadlou T., Lashgari M. Wireless photoelectrochemical degradation of methylene blue dye using a $NiCo_2O_4$/Cu photoelectrode, in: *22nd Iranian Physical Chemistry Conference.*, Zanjan, Iran, August 20-22 (2019).

[10] Wang F., Min S., Han Y. and Feng L. Visible-light induced photocatalytic degradation of methylene blue with polyaniline-sensitized TiO_2 composite photocatalysts, *Superlattices and Microstructures.*, *48*(2): 170-180 (2010).

[11] Lashgari M., Zeinalkhani P. Electrostatic promotion of the catalyst activity for ammonia photosynthesis upon a robust affordable nanostructured uni-electrodic photodevice/reactor, *Catalysis Science & Technology*., *10*(23): 7998-8004 (2020).

[12] Tan K.B., Vakili M., Horri B.A., Poh P.E., Abdullah A.Z. and Salamatinia B. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms, *Separation and Purification Technology*., *150*: 229-242 (2015).

.

Photoelectrochemical Degradation of Dye Pollutants Using Iron Disulfide Photoelectrode

Sepideh Naseri Moghanloo, Mohsen Lashgari *

Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran

Abstract*:*

One of the effectual methods for degradation and removal of dye pollutants from the environment is the use of advanced oxidation strategy, which is carried out under illuminated condition as either photocatalytic (powdery semiconductor) or photoelectrochemical (semiconductor film on a conductive substrate) form. Compared to photocatalysis, owing to the ease of operation/separation, photoelectrochemical route has received particular attention in recent years. Based on this approach, in the present study, photoelectrochemical degradation of three dyes, i.e. malachite green, methylene blue and methyl orange were investigated in oxygen containing aqueous solutions, by using a standalone p-type semiconducting (iron disulfide) photoelectrode [without applying an external potential bias], under photon irradiation at natural, acidic and basic *p*Hs of the medium. The investigations revealed that for cationic (malachite green and methylene blue) and anionic (methyl orange) dyes, the greatest decolorization is attained in alkaline and acidic media respectively, and malachite green exhibits more degradation comparing to two other dyes. Finally, a mechanism was proposed for photoelectrchemical degradation of dye species based on their electrostatic (repulsive/attractive) interactions and the electrode's charge.

Keywords: Dye degradation; Malachite green; Methylene blue; Methyl orange; iron disulfide photoelectrode; *p*H effect

*Corresponding author: Lashgari@iasbs.ac.ir

مقاله ۱۰۴۰

سنتز کربن نیترید گرافیتی غنی از نیتروژن ($g-C_3N_5$) به روش اصلاح حرارتی و استفاده از آن برای بهبود عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون

امیر سلیمی، مهدیه صفرپور*، علیرضا امانی قدیم، شبنم ستاری

دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی

چکیده: *در کار پژوهشی حاضر ، تلاش شده عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون با افزودن کربن نیترید گرافیتی غنی از نیتروژن ($g-C_3N_5$) بهبود داده شود. کربن نیترید گرافیتی غنی از نیتروژن توسط ۳ - آمینو- ۱،۲،۴ -تریازول (AT-۳) و NH_4CL به روش اصلاح حرارتی سنتز شد. غشاهای اولترافیلتراسیون با غلظت های متفاوت از کربن نیترید گرافیتی غنی از نیتروژن از صفر تا ۱٪ وزنی ساخته شدند. غشاهای مذکور با ضخامت ۱۵۰ μm فیلمکشی شده و به روش وارونگی فاز تهیه شدند. برای بررسی عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون با غلظت های متفاوت نانو ذره تست آب مقطر و تست گرفتگی غشاها با فیلتراسیون محلول پروتئینی مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده، مشخص شد فلاکس آب مقطر و فلاکس محلول پروتئینی با افزودن نانو ذره افزایش یافت که نشان دهنده ی کاهش گرفتگی در این غشاها می باشد. غشاهایی که حاوی درصد بیشتری از نانو ذره بودند، بهتر توانستند در برابر گرفتگی مقاومت نشان دهند.*

واژه های کلیدی: *کربن نیترید گرافیتی، اصلاح حرارتی، اولترافیلتراسیون*

مقدمه

تمام فعالیتهای بشر وابسته به آب است. همچنین با افزایش جمعیت انسانی، روزانه چند تن فاضلاب در بخشهای خانگی، صنعتی و کشاورزی تولید می‌شود. منابع آب شیرین، برای تامین جمعیت روزافزون و نیازهای استفاده از آب، دوباره پر نمی‌شود. این امر منجر به رقابت شدید و توزیع ناعادلانه منابع محدود آب شیرین در بین بخش‌های مختلف شده است. در نتیجه، بسیاری از مردم در سراسر جهان، به‌خصوص در کشورهای در حال توسعه، دسترسی به آب آشامیدنی ندارند [۱]. آب منبع مهم و اساس اصلی همه موجودات است. با وجود اینکه ۷۲٪ سطح زمین توسط آب پوشانده شده است، تنها ۰/۵٪ آن آب شیرین است. منابع آب به دلیل رشد تصاعدی جمعیت، تغییرات آب و هوا و آلودگی آب در حال کمبود هستند. حل کمبود آب بسیار ضروری است. به طور خاص، کنترل آلودگی آب قرار است یکی از روش‌های اصلی برای رفع کمبود آب باشد. حلال‌های آلی وآلودگی های نفتی منابع اصلی آلودگی آب، از فاضلاب‌های خانگی و صنعتی هستند [۲, ۳]. به عنوان مثال فاضلاب تولید شده از صنعت نساجی متشکل از مواد شیمیایی پیچیده مختلفی از جمله رنگ ها، مواد شوینده، گریس، روغن، سولفات‌ها، حلال‌ها، فلزات سنگین و سایر نمک های غیر آلی وابسته به رژیم فرایند است. تصفیه فاضلاب نساجی به دلیل دمای بالا، pH بالا، نیاز اکسیژن شیمیایی زیاد و تجزیه بیولوژیکی پایین بسیار چالش برانگیز است. بعلاوه، این ماده همچنین حاوی غلظت‌های زیادی از نمک های غیر آلی

*safarpour_88@yahoo.com (ac.safarpour@azaruniv.ac.ir

و رنگهای آزو است که خطرات جدی برای سلامت انسان و محیط زیست به وجود می‌آورد [۴].

از این رو، حذف رنگ از فاضلاب در کاربردهای صنعتی بسیار مهم است. تکنیک های توسعه یافته و برای تصفیه پساب رنگی مانند انعقاد، اکسیداسیون، جذب و جداسازی غشا استفاده شده است. در این میان، جداسازی غشا، یکی از کاربردی و امیدوار کننده‌ترین فناوری‌ها برای تصفیه پساب‌های رنگی، به دلیل کارایی بالای جداسازی، عملکرد آسان و آلودگی کم، جذاب است. اولترافیلتراسیون (UF)، یک فرایند فشار محور، در رشته‌های مختلف صنعت آب به خوبی توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفته است. اولترافیلتراسیون اغلب به عنوان پیش تصفیه قبل از فرایند اسمز معکوس (RO) و نانو فیلتراسیون (NF) استفاده می‌شود [۵].

غشاهای اولترافیلتراسیون دارای قابلیت تفکیک دامنه خوب شامل مواد آلی، کلوئیدها، امولسیون‌ها، جامدات، ماکرومولکول-ها و میکروب‌ه هستند. این غشاها غالبا در صنایع مختلف از جمله مواد غذایی، لبنیات، فراوری نوشیدنی، مواد شیمیایی، دارویی و مدیریت فاضلاب استفاده می‌شوند. اخیراً، این غشاها در زمینه استفاده از آن در زمینه‌های مختلف فناوری غشاها شتاب می-گیرند. پلی اتر سولفون یکی از مواد پلیمری است که به طور گسترده ای برای آماده سازی غشا استفاده می‌شود. این پلیمر دارای خواص میکانیکی خوب، مقاومت حرارتی، پایداری شیمیایی قوی، ظرفیت پردازش آسان و مقاوم به تغییرات گسترده pH است [۶]. به دلیل کارایی بالا در جداسازی آلاینده ها و بهبود کیفیت آب، اولترافیلتراسیون به طور گسترده ای در دهه های گذشته برای تصفیه آب آشامیدنی استفاده شده است.

علی رغم عملکرد نگداری عالی، هنوز مشکلاتی وجود دارد که کاربرد گسترده آن را محدود می کند، در این میان بزرگترین مشکل شناخته شده گرفتگی غشاست. گرفتگی غشا ممکن است بر عملکرد فرایند فیلتراسیون تاثیر گذاشته و منجر به افت عملکرد و افزایش مصرف انرژی شود که همچنان چالش اصلی در فرایندهای تصفیه است[۷]. آلاینده ها مستعد چسبیدن به سطح غشا و یا گیر کردن در منافذ غشایی هستند، در نتیجه باعث کاهش شار غشا، از بین رفتن کیفیت محصول و نیاز به انرژی بالاتر می‌شود. از استراتژیهای مختلف سنتی به طور مکرر برای کنترل یا کتهش رسوب گذاری استفاده شده است از جمله پیش تصفیه محلول خوراک، پاشش هوا، شستشوی معکوس، تمیز کردن، با مواد شیمیایی و سایر روش‌های مرتبط. این تکنیک ها دارای برخی معایب هستند، از جمله کوتاه شدن طول عمر غشا، قطع فرایند فیلتراسیون، افزایش هزینه عملیات و غیره[۸]. به منظور بهبود عملکرد غشا از نظر جداسازی آلاینده ها، بهبود شارعبوری غشا و کاهش گرفتگی آن، راهکارهای مختلفی از قبیل پوشش دهی سطحی، پیوند زدن، ترکیب کردن افزودنی های مختلف آبدوست (آلی و معدنی) توسط محققان گزارش شده است [۹].

بخش تجربی

سنتز C_3N_5 حجیم: نانومواد حجیم C_3N_5 به شرح زیر تهیه شده است: ۵ گرم ۳- آمینو-۱،۲،۴-تریازول (۳-AT) و ۵ گرم NH_4Cl برای ایجاد یک مخلوط جامد همگن مخلوط شده و پس از آن عملیات حرارتی تحت ۵۵۰ درجه سانتیگراد برای ۳ ساعت با سرعت ۱۰°C/min انجام شد. این محصول پس از خنک شدن به طور طبیعی و برای استفاده بیشتر و شناسایی به دست آمده است (b-C_3N_5).

سنتز نانو صفحات C_3N_5: نانو صفحه های C_3N_5 مطابق مراحل زیر تهیه شده اند. به طور خلاصه، ۱ گرم C_3N_5 حجیم در محلول اسیدی حاوی ۲۰ میلی لیتر HNO_3 غلیظ و ۲۰ میلی لیتر H_2SO_4 با هم زدن مداوم به مدت ۱۲ ساعت تیمار شد، سپس با ۱ لیتر آب دیونیزه رقیق شد. محصول زردرنگ تا خنثی شدن شستشو داده شده و سپس تحت ۶۰ درجه سانتیگراد برای استفاده بیشتر و شناسایی آن خشک شد [۱۰].

ساخت غشا: محلول های ۱۸٪ PES و ۱٪ PVP به همراه درصدهای مختلف g-C_3N_5 در حلال دی متیل استامید تهیه شدند. غشاها به روش جدایش فازی ساخته شدند. به این صورت که محلول های پلیمری تهیه شده با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر بر روی

شیشه فیلم کشی شده و سپس در حمام آب که به عنوان ضد حلال می‌باشد، قرار داده شدند.

تست عملکرد غشا: برای عملکرد غشاها چندین مرحله تست انجام گرفته و مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور سیستم ته بسته مورد استفاده قرار گرفت و فشار عملیاتی توسط دستگاه کمپرسور هوا اعمال شد. در ابتدای هر تست فشار عملیاتی به مدت ۲۰ دقیقه ۴ بار بود. این کار به منظور فشرده سازی غشاها انجام شد، سپس فشار عملیاتی به ۳ بار کاهش یافت. در مرحله اول تست آب مقطر به مدت ۹۰ دقیقه به منظور بررسی شار خروجی آب مقطر از غشاها انجام شد. در مرحله بعد تست جداسازی پروتئین انجام شد. برای این کار محلول ppm ۵۰۰ پروتئین ساخته شد. در این مرحله یک ساعت فیلتراسیون با محلول پروتئین انجام شد و میزان شار خروجی از غشاها اندازه گیری شد. بعد از این مرحله غشاها به مدت ۲۰ دقیقه در آب مقطر برای شستشو قرار گرفت و سپس تست آب مقطر به مدت ۹۰ دقیقه مجدداً انجام شد. شار خروجی از غشاها اندازه گرفته شده و با شار خروجی آب مقطر اولیه و شار پروتئین مقایسه شد تا توانایی غشاها در بازیابی شار اولیه بدست آید. برای بررسی دقیق تر میزان گرفتگی غشاها از پارامتر نسبت بازیابی فلاکس استفاده شد (FRR) (رابطه (۱)). نسبت بازیابی فلاکس بیشتر نشان‌دهنده‌ی گرفتگی کمتر غشا می‌باشد.

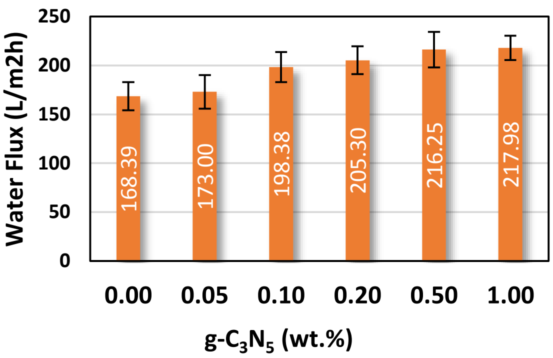
$$FRR(\%)=\left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}}\right)\times100$$ (۱)

$J_{w,1}$: فلاکس آب مقطر اولیه(L/m^2h)

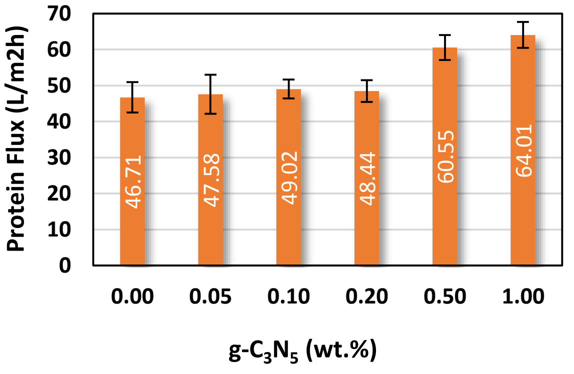
$J_{w,2}$: فلاکس آب مقطر پس از شستشو (L/m^2h)

نتایج و بحث

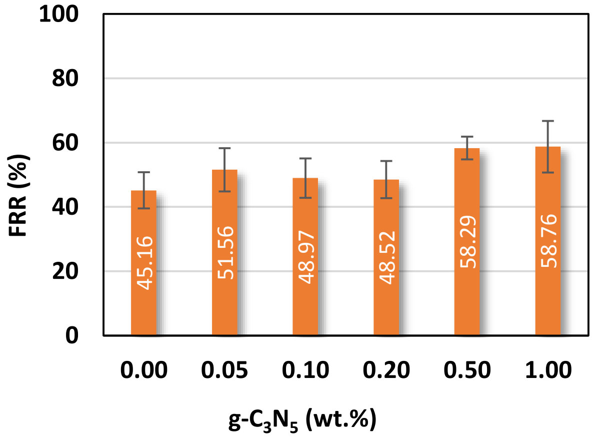
نتایج فلاکس آب مقطر در شکل (۱) آورده شده است. طبق نتایج به دست آمده با افزایش مقدار $g\text{-}C_3N_5$ تا ۰/۵۰ درصد وزنی شار آب مقطر به دلیل افزایش آبدوستی غشاها، افزایش می‌یابد. دلیل کاهش شار آب مقطر در ۱٪ را میتوان به گرفتگی حفرات غشا توسط مقادیر اضافی $g\text{-}C_3N_5$ نسبت داد. شار مربوط به محلول پروتئین در شکل (۲) آورده شده است که نشان می‌دهد حضور $g\text{-}C_3N_5$ در غشاها باعث افزایش شار پروتئین گردیده است. دلیل این موضوع را میتوان اینگویه بیان کرد که، پروتئین ماهیت آبگریز دارد و با افزودن $g\text{-}C_3N_5$ خاصیت آبدوستی سطح غشاها افزایش میابد که منجر میشود پروتئین از سطح آبدوست غشاها دفع شود. این عملکرد باعث کاهش گرفتگی غشاها و افزایش شار گردیده است. میزان بازیابی شار بعد از شستشو (FRR) در شکل (۳) آورده شده است. همانطور که مشخص است افزایش مقدار $g\text{-}C_3N_5$ باعث افزایش FRR می‌شود. دلیل افزایش FRR، افزایش آبدوستی سطح غشاها میباشد که منجر می‌شود آلاینده که ماهیت آبگریزی دارد به راحتی از سطح غشا جدا شود و غشا بتواند شار اولیه خود را بازیابی کند.



شکل (۱)- نمودار شار آب مقطر برای غشاهای حاوی درصدهای مختلف $g\text{-}C_3N_5$.



شکل (۲)- نمودار فلاکس محلول پروتئین با غلظت ۵۰۰ppm برای غشاها حاوی درصدهای مختلف $g\text{-}C_3N_5$.



شکل(۳)- نمودار بازیابی شار بعد از شتشو برای غشاها حاوی درصدهای مختلف $g\text{-}C_3N_5$.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، استفاده از $g\text{-}C_3N_5$ در غشاهای اولترافیلتراسیون به دلیل افزوده شدن گروهای آبدوست به غشا باعث افزایش آبدوستی غشا می‌شود که می‌تواند باعث افزایش شار آب و کاهش گرفتگی و به طور کلی بهبود عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون شود. شار آب مقطر در غشای حاوی ۱/۰۰ درصد وزنی از $g\text{-}C_3N_5$ نسبت به غشای بدون نانو ذره از ۱۶۸/۳۹ (L/m^2h) به ۲۱۷/۹۸ (L/m^2h) افزایش یافته است. همچنین شار محلول پروتئین در غشای حاوی ۱/۰۰ درصد وزنی از $g\text{-}C_3N_5$ نسبت به غشای بدون نانو ذره از ۴۶/۷۱ (L/m^2h) به ۶۴/۰۱ (L/m^2h) افزایش یافته است. FRR در غشای حاوی ۱/۰۰ درصد وزنی از $g\text{-}C_3N_5$ نسبت به غشای بدون نانو ذره از ۴۵٪ به ۵۸٪ افزایش یافته است.

منابع

[1] E. Obotey Ezugbe, S. Rathilal, Membrane technologies in wastewater treatment: a review, Membranes, 10 (2020) 89.
[2] J. Li, H. Wang, X. Yuan, J. Zhang, J.W. Chew, Metal-organic framework membranes for wastewater treatment and water regeneration, Coordination Chemistry Reviews, 404 (2020) 213116.
[3] Y. Cai, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, A Self- Cleaning Heterostructured Membrane for Efficient Oil- in- Water Emulsion Separation with Stable Flux, Advanced Materials, 32 (2020) 2001265.
[4] C. Yang, W. Xu, Y. Nan, Y. Wang, Y. Hu, C. Gao, X. Chen, Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal, Journal of colloid and interface science, 562 (2020) 589-597.
[5] J. Li, S. Yuan, J. Zhu, B. Van der Bruggen, High-flux, antibacterial composite membranes via polydopamine-assisted PEI-TiO2/Ag modification for dye removal, Chemical Engineering Journal, 373 (2019) 275-284.
[6] S. Ayyaru, Y.-H. Ahn, Fabrication and separation performance of polyethersulfone/sulfonated TiO_2 (PES–$STiO_2$) ultrafiltration membranes for fouling mitigation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 67 (2018) 199-209.
[7] X. Cheng, W. Zhou, P. Li, Z. Ren, D. Wu, C. Luo, X. Tang, J. Wang, H. Liang, Improving ultrafiltration membrane performance with pre-deposited carbon nanotubes/nanofibers layers for drinking water treatment, Chemosphere, 234 (2019) 545-557.
[8] K. Wang, L. Xu, K. Li, L. Liu, Y. Zhang, J. Wang, Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation, Journal of Membrane Science, 570 (2019) 371-379.
[9] S. Ghiasi, A. Behboudi, T. Mohammadi, S. Khanlari, Effect of surface charge and roughness on ultrafiltration membranes performance and polyelectrolyte nanofiltration layer assembly, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 580 (2019) 123753.
[10] T. Liu, G. Yang, W. Wang, C. Wang, M. Wang, X. Sun, P. Xu, J. Zhang, Preparation of C_3N_5 nanosheets with enhanced performance in photocatalytic methylene blue (MB) degradation and H_2-evolution from water splitting, Environmental Research, 188 (2020) 109741.

Synthesis of Nitrogen-Rich Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_5) by Thermal Treatment Method and its Use for Improving the Performance of Ultrafiltration Membranes

Amir Salimi, Mahdie Safarpour*, Ali Reza Amani-Ghadim, Shabnam Sattari

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Azarbaijan Shahid Madani University

Abstract*:*

In the present study, an attempt was made to improve the performance of ultrafiltration membranes by adding nitrogen-rich graphite nitride carbon (g-C3N5). Nitrogen-rich graphite nitride carbon was synthesized by 3-amino-1,2,4-triazole (3-AT) and NH4CL by thermal modification. Ultrafiltration membranes were made with different concentrations of nitrogen-rich graphite nitride carbon from zero to 1% by weight. The mentioned membranes were cast with a thickness of 150µm and were prepared by phase inversion method. To evaluate the performance of ultrafiltration membranes with different concentrations of nanoparticles, distilled water test and membrane fouling test with protein solution filtration were examined. According to the results, it was found that the flux of distilled water and the flux of protein solution increased with the addition of nanoparticles, which indicates a reduction in fouling in these membranes. Membranes containing a higher percentage of nanoparticles were better able to withstand fouling.

Keywords: Graphitic Carbon Nitride; Thermal Treatment; Ultrafiltration

*Corresponding author: safarpour_88@yahoo.com (ac.safarpour@azaruniv.ac.ir)

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۴۱

میکرو استخراج برودتی آنلاین کوپل شده با کروماتوگرافی گازی برای آنالیز مقادیر بسیار اندک BTEX در خاک

جمال نوروزی*

دانشکده علوم پایه، واحد شبستر، دانشگاه آزاد اسلامی، شبستر، ایران

چکیده: *در این کار پژوهشی سیستم میکرو استخراج برودتی به روش تله اندازی در داخل سوزن، کوپل شده با کروماتوگرافی گازی با اهداف نمونه برداری، پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر بسیار اندک ترکیبات آلی فرار از نمونه های جامد توسعه داده شد. در این مقاله بهینه سازی پارامترهای موثر، ارزیابی روش و کاربرد آن در استخراج و آنالیز BTEXها(بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) توصیف شده است. سیستم مذکور از یک لوله استیل ۵سانتی متری تشکیل شده است که از میان یک میله سرامیکی توخالی عبور می کند. میله سرامیکی توسط سیم مقاومتی نیکروم سیم پیچی شده است و مجموعه در داخل یک محفظه پی وی سی قرار گرفته است که نیتروژن مایع میتواند وارد آن شود. فضای فوقانی نمونه می تواند بطور پیوسته از داخل لوله استیل عبور کند و در دیواره داخلی آن به علت دمای بسیار پائین به روش برودتی به تله انداخته می شود. پس از تکمیل استخراج آنالیت هایی که در دیواره داخلی به تله انداخته شده اند به روش حرارتی واجذب شده و با جریان گاز حامل وارد ستون کروماتوگرافی گازی می شوند. پارامارهای موثر در کارآیی استخراج نظیر سرعت جریان فضای فوقانی، دما و زمان استخراج و واجذب بررسی و بهینه سازی شدند. مقادیر انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۸٪ و حد تشخیص های کمتر از ۱/۲۳ نانوگرم بر گرم برای اندازه گیری BTEXها بدست آمدند.*

واژه های کلیدی: *استخراج برودتی، کروماتوگرافی گازی، BTEX*

مقدمه

روشهای مختلفی برای شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات آلی فرار در نمونه‌های مختلف بکار گرفته شده‌اند که اغلب آنها غیراختصاصی و دارای حد تشخیص‌های بالایی می باشند. روشهای کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی مزدوج با اسپکتروسکپی جرمی (GC/MS) متداولترین روشها در این زمینه محسوب می شوند. لیکن بدلیل غلظتهای بسیار اندک این ترکیبات، وجود ترکیبات متعدد آلی و معدنی در نمونه‌های آزمایشی و بالاخره پیچیدگی بافت نمونه‌های طبیعی لازم است که ابتدا آنالیتهای مورد نظر از بافت نمونه استخراج، در صورت لزوم تغلیظ و سپس مورد آنالیز قرار گیرند. برای این منظور روشهای استخراج متعددی از قبیل استخراج مایع-مایع، تقطیر، فیلتراسیون و روش‌های مبتنی بر این تکنیکها وجود دارند. این روشها به علت استفاده از حلالهای آلی سمی می‌توانند آسیبهای جدی به محیط زیست وارد کنند. علاوه بر آن در استفاده از این روشها بدلیل چندین مرحله‌ای بودن استخراج، اتلاف زمان و هزینه در آزمایشگاهها و احتمال از دست رفتن آنالیت‌ها نیز زیاد می‌باشد. برای نیل به این اهداف در سالهای اخیر شیوه‌ها و تکنیکهای مختلفی ابداع و بکارگرفته شده‌اند. استخراج و پیش تغلیظ ترکیبات به روشهای قدیمی مانند استخراج مایع-مایع (LLE) و سوکسله و... زمان‌بر هستند و به علت استفاده از حلالهای آلی سمی می‌توانند آسیبهای جدی به محیط زیست وارد کنند. همچنین به علت استفاده از ظروف شیشه‌ای متعدد امکان از دست دادن آنالیتها و آلوده شدن نمونه طی فرایند استخراج

*j.norouzi@yahoo.com

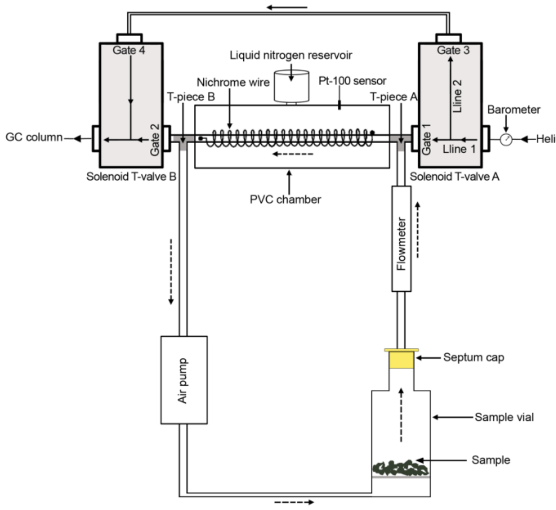
زیاد می‌باشد و از فاکتور تغلیظ پائینی برخوردارهستند. امروزه بیشتر سعی می شود روشهائی مورد استفاده قرار گیرند که استفاده از حلالهای سمی و گران‌قیمت را به حداقل برساند ویا بطور کلی حذف کند. روشهای استخراج کمک شده با امواج میکرو [۱] و امواج اولتراسونیک [۲]، استخراج با سیال فوق بحرانی [۳]، استخراج با فاز جامد [۴] و میکرو استخراج با فاز جامد [۵]، استخراج با میله همزن [۶]، استخراج کمک شده با غشاء [۷]، میکرو استخراج با قطره منفرد [۸]، استخراج بروش پاکسازی و تله‌اندازی [۹]، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی [۱۰] و استخراج بکمک تله‌اندازی در سوزن سرنگ [۱۱] در این راستا توسعه داده شده‌اند که از بین آنها روش میکرو استخراج با فاز جامد بدلیل ویژگیهای آنالیتیکی بسیار خوب و همچنین سازگاری با GC وGC-MS از جایگاه ویژه ای برخوردار است. با تلاش جهت ارائه تکنیک‌های جدید نمونه‌برداری در چند سال اخیر روشهای میکرو استخراج بر پایهٔ نیدل‌ها (NTD) یا کاپیلاریهای پوشش داده شده ارائه شده اند [۱۲]. این روشها دقیقا براساس اصول SPME کار می کنند و به علت بعضی محدودیت‌ها در SPME بوجود آمده‌اند. به عنوان مثال SPME به علت شکنندگی فیبر و ظرفیت جذب کم، همچنین به علت عدم محافظت فاز ساکن و سطح بیرونی فیبر دارای محدودیتهایی می باشد و بکار بردن یک سرنگ SPME به علت شکننده بودن فیبر سیلیکا نیاز به دقت بسیار بالا در مراحل استخراج و واجذب دارد. در این کار پژوهشی یک روش تله‌اندازی برودتی با کارآیی بالا جهت استخراج ترکیبات آلی فرار از نمونه‌های جامد و نامحلول در انواع حلالها ارائه گردیده است. در این روش از هیچ عامل و ماده خارجی از قبیل جاذبها استفاده نمی شود بنابراین علاوه بر کاهش احتمال آلودگی، عملیات واجذب نیز بسیار سریع بوده و راندمان انتقال آنالیت‌های استخراج شده به ستون GC بالا و در نتیجه مشکلات پهن شدن و دنباله‌دار شدن پیک‌ها نیز وجود ندارد. برخلاف روش‌های NT گزارش شده از هیچ فاز جاذب استفاده نمی‌شود بنابراین محدودیت‌های موجود در این روشها (شکافته شدن پیکها و نیاز به سویچ کردن مجرا وجود ندارد.

بخش تجربی

طراحی و ساخت سیستم اتوماتیک تله اندازی در داخل نیدل بدون جاذب بروش برودتی

سیستم طراحی شده دارای چهار قسمت اصلی استخراج کننده، پمپ، ظرف نمونه و فلومتر می‌باشد. بخش استخراج کننده دارای یک نیدل از جنس استیل بطول ۵ سانتیمتر، قطر خارجی ۲ میلیمتر و قطر داخلی ۱/۸ میلی‌متر می‌باشد. نیدل مذکور از داخل یک لوله سرامیکی بطول ۵ سانتیمتر و قطر خارجی ۵ میلیمتر عبور کرده است. به منظور تبادل حرارتی بهتر، میله سرامیکی بصورت مشبک تهیه گردیده است. این میله توسط سیم مقاومتی نیکروم سیم‌پیچی شده و دو انتهای سیم نیکروم به منبع تغذیه (۳۰ ولت، ۳ آمپر) متصل می‌گردد که دارای یک کلید روشن/خاموش می‌باشد. کل مجموعه در داخل یک محفظه PVC به قطر خارجی ۲۵ میلیمتر، قطر داخلی ۱۵ میلیمتر و طول ۵/۵ سانتیمتر قرار می گیرد. در بالای محفظه PVC محلی برای ورود ازت مایع تعبیه گردیده است. دو انتهای نیدل از طریق دو رابط فلزی مجزا به دو شیر T-شکل الکتریکی سلنوئیدی متصل شده است. بمنظور پایش سرعت جریان گازهای فضای فوقانی عبوری از داخل نیدل یکی از مسیرهای رابط T-شکل (T-Piece A) به یک فلومتر متصل می‌شود. انتهای دیگر فلومتر به قسمت بالایی ظرف نمونه متصل می‌گردد. مسیر پائینی رابط T-شکل B (T-Piece B) به یک پمپ هوا با سرعت جریان قابل تنظیم متصل گردیده و خروجی پمپ نیز به قسمت پائینی ظرف نمونه متصل می‌شود بطوریکه مجموعه یک مسیر بسته برای به چرخه در آمدن گازهای فضای فوقانی از مجموعه شامل نیدل، پمپ، ظرف نمونه و فلومتر بوجود می‌آورد. گاز حامل پس از عبور از میان شیر تنظیم فلو که به یک فشارسنج متصل شده است، می‌تواند وارد یکی از دو مسیر موجود با استفاده از شیر T-شکل سلنوئیدی شود. مسیر اول گاز حامل(Line 1) از طریق رابط T-شکل A به نیدل استخراج‌کننده و مسیر بعدی (Line 2) با استفاده از یک نیدل استیل ۱۰سانتیمتری به قطر خارجی ۱/۳میلیمتر و قطر داخلی ۱/۲میلیمتر مستقیما به مجرای بالایی شیر سلنوئیدی B (Gate 4) متصل می‌شود. بمنظور مونیتور کردن دمای محفظه حاوی نیدل استخراج‌کننده از یک سنسور دمایی Pt-100 استفاده شده است که این سنسور قادر است محدوده دمایی ۲۰۰- تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد را اندازه‌گیری کند و در قسمت بالایی محفظه قرار می‌گیرد. در طول استخراج مسیر دوم گاز باز بوده و اجازه می‌دهد گاز حامل وارد سیستم GC شود. بنابراین در این حالت دریچه‌های ۱و۲ بسته بوده ، درحالیکه دریچه ۳و۴ باز می‌باشند و درنتیجه گاز حامل وارد شیر T-شکل A شده و از دریچه ۳ خارج و از طریق دریچه ۴ وارد ستون GC می‌شود. پس از این مرحله نیتروژن مایع وارد محفظه گردیده و همزمان پمپ هوا شروع به کار می کند بطوریکه ترکیبات فرار موجود در فضای فوقانی نمونه بطور پیوسته از میان نیدل استخراج کننده به

گردش درآورده شده و در دیواره داخلی نیدل ودرنتیجهٔ دمای بسیار پائین آن بصورت سرمایشی به‌تله انداخته می‌شوند. این عمل مـی‌توانـد تا استخراج کافی VOCهای موجود در داخل ظرف نمونه انجام گیرد. پس از کامل شدن استخراج، جریان نیتروژن مایع متوقف شده و دمـای نیدل استخراج‌کننده با روشن کردن منبع تغذیـه کـه بـه سـیم نیکـروم متصل شده است به ۱۵۰درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. آنالیت‌های به تله انداخته شده در دیواره داخلی نیدل بصورت حرارتی واجذب شده، شیرهای برقی سـریعا سـویچ مـی‌شـوند تـا مسیر اول گـاز بـاز شـده و آنالیت‌های واجـذب شـده بـدون عبـور از دریچـه تزریـق، مسـتقیما بـا جریان گاز حامل از مسیر۱ به داخل ستون GC وارد می‌شوند.



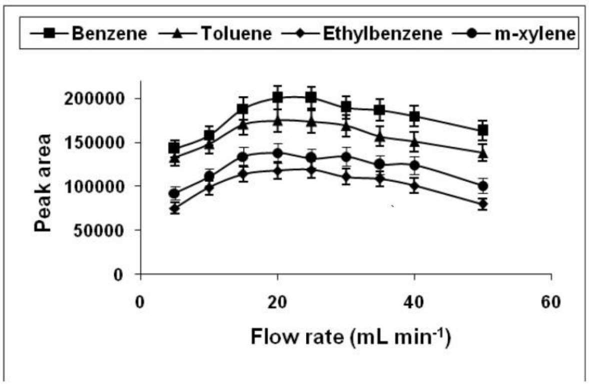
شکل ۱- شماتیک سیستم طراحی شده

شکل ۲- سیستم طراحی شده کوپل شده با GC

نتایج و بحث

بهینه‌سازی سرعت جریان عبوری گازهای فضای فوقانی از داخل نیدل

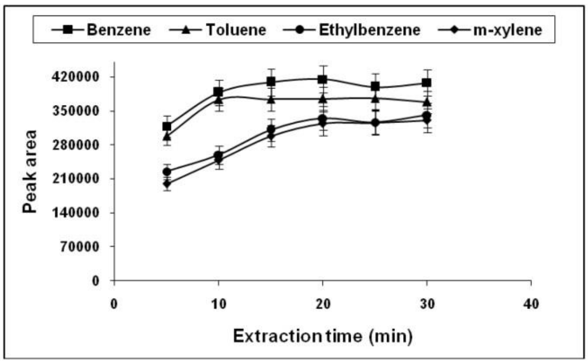
سرعت جریان عبور گازهای فضای فوقانی از داخل نیدل یکـی از پارامترهای مهم مؤثر در راندمان استخراج می‌باشد. بمنظور بهینه‌سـازی این پارامتر فرایند استخراج را در سـرعت جریانهـای مختلـف ۵ تـا ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام دادیم. نتایج این بررسی بصورت تغییرات سطح زیر پیک بر حسب سرعت جریان گازهای فضـای فوقـانی در شکل ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده مـی‌شـود مسـاحت زیـر پیـک ترکیبات BTEX مـورد بررسـی بـا افـزایش سـرعت جریـان گازهـای فضای فوقانی تقریبا تا حدود ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه افزایش می‌یابـد و بـا افزایش بیشتر سرعت جریان از۲۰ میلی‌لیتـر بـر دقیقـه بـه بعـد رانـدمان استخراج شروع به کاهش می‌کند. این امر به این علت می‌باشد کـه در سرعت جریانهای پائین به علت اینکـه مقـدار ترکیبـات عبـور کـرده از داخل نیدل کم می‌باشـد اسـتخراج کامـل نبـوده و بنـابراین سـطح زیـر پیک‌های بدست‌آمده نیز کوچک می‌باشند. بدست آمدن مساحت‌های زیر پیک کوچک در سرعت جریان‌های بالا نیـز بـه علـت تلـه‌انـدازی ناقص ترکیبات در داخل نیدل می‌باشد. همانطور کـه واضـح اسـت در سرعت جریان‌هـای بـالاتر در واقـع سـرعت جریـان عبـور ترکیبـات از داخل نیدل استخراج کننده نیز بالا بوده و بنابراین ترکیبات مجال کافی برای به تله‌انداخته شدن در دیـواره داخلـی نیـدل پیـدا نمـی‌کننـد و در نتیجه بخشی از ترکیبات می‌توانند در دیواره داخلـی نیـدل اسـتخراج و نگهداری شوند. ازاینرو با افزایش بیشتر سرعت جریان گازهای فضـای فوقانی مساحت زیر پیکها و به عبارت دیگر راندمان اسـتخراج کـاهش می‌یابد. بنابراین سرعت جریان ۲۰میلی‌لیتر بر دقیقـه بـه عنـوان سـرعت جریان بهینه انتخاب گردید و ادامه بررسـی‌هـا در ایـن سـرعت جریـان صورت گرفت.



شکل۳- بهینه‌سازی سرعت جریان فضای فوقانی. وزن نمونه ۲گرم، حجم ظرف نمونه ۲۵ میلی لیتر، زمان استخراج ۱۰ دقیقه

بهینه‌سازی مدت زمان استخراج

بمنظور بهینه‌سازی مدت زمان استخراج، پروفایل زمان استخراج برای ترکیبات مورد بررسی برای نمونه‌های خاک اسپایک شده حاوی ترکیبات BTEX به غلظت ۱میکروگرم بر گرم از هر ترکیب بدست آورده شد. برای این منظور عمل استخراج در مدت زمانهای مختلف ۵ تا ۳۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج حاصل بصورت تغییرات سطح زیر پیک بر حسب زمان استخراج در شکل ۴ آورده شده است.



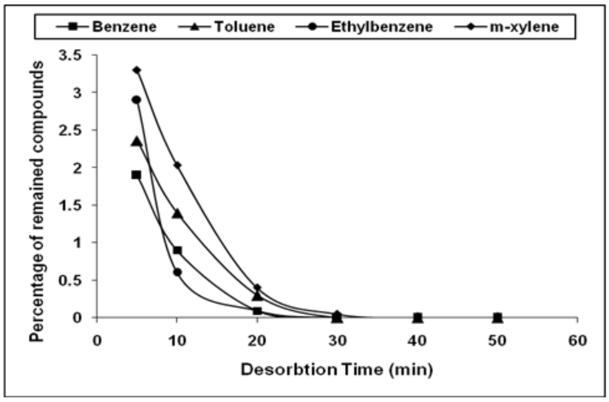
شکل ٤- بهینه سازی زمان استخراج. وزن نمونه ۲گرم، حجم ظرف نمونه ۲۵ میلی لیتر، سرعت جریان فضای فوقانی از داخل نیدل استخراج کننده ۲۰ میلی‌لیتر در دقیقه، دمای استخراج ۷۵ درجه سانتیگراد

همانطورکه مشاهده می‌شود بعد از مدت زمان ۱۵ دقیقه استخراج ترکیبات از فضای فوقانی پروفایل زمان استخراج برای ترکیبات بنزن و تولوئن به یک سکو می‌رسد در حالیکه برای اتیل‌بنزن و متا زایلن با فراریت پائین موقعیت تعادل بعد از ۲۰ دقیقه بدست می‌آید. در نتیجه مدت زمان ۲۰ دقیقه، از آنجائیکه تعادل برای تمامی ترکیبات مورد بررسی بدست آمده است، به منظور یکسان‌سازی فرایند، به عنوان زمان استخراج انتخاب گردید.

بهینه‌سازی زمان واجذب و بررسی اثرات حافظه

سرعت واجذب و بازیابی آنالیت‌ها در روش استخراجی از اهمیت بالایی برخوردار است. در مواردی که روش استخراجی با یک روش تجزیه‌ای مانند دستگاه کروماتوگراف گازی کوپل می‌شود، واجذب آهسته آنالیت‌ها منجر به دنباله‌دار شدن پیک‌ها و همچنین پهن شدن پیک‌ها می گردد. این امر به نوبه خود باعث کاهش جداسازی کروماتوگرافی می‌گردد. بنابراین بهینه‌سازی زمان واجذب از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد.

برای بررسی دمای واجذب، پس از کامل شدن فرایند استخراج، دمای نیدل استخراج کننده را تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد افزایش دادیم و در نتیجه ترکیبات به‌تله انداخته شده در دیواره داخلی نیدل در طول استخراج در اثر دمای بالای نیدل بطور حرارتی واجذب گردیده و با کمک جریان گاز حامل از مسیر ۱ به ستون کاپیلاری GC وارد می‌شوند. برای مشاهده Carry over این مرحله بعد از اتمام آنالیز با GC دوباره تکرار می‌شود. Carry over بصورت درصد ترکیبات مورد بررسی که در واجذب دوم بدست می‌آیند تعریف می‌شود. برای محاسبه Carry over بعد از اتمام استخراج، واجذب آنالیتها از نیدل استخراج‌کننده با زمان‌های مختلف ۵ تا ۵۰ ثانیه انجام می‌گیرد. تغییرات درصد باقیمانده آنالیت‌ها برحسب زمان واجذب در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ٥- بررسی زمان واجذب. وزن نمونه ۲گرم، حجم ظرف نمونه ۲۵ میلی لیتر، زمان استخراج ۲۰ دقیقه، سرعت جریان فضای فوقانی از داخل نیدل استخراج کننده ۲۰ میلی‌لیتر در دقیقه، دمای استخراج ۷۵ درجه سانتیگراد

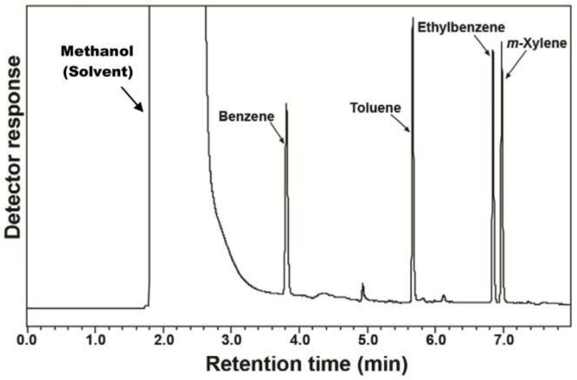
از روی نتایج حاصل می توان نتیجه گرفت که بعد از مدت زمان ۴۰ ثانیه آزادسازی ترکیبات از نیدل استخراج کننده کامل بوده و اثرات حافظه‌ای مشاهده نمی‌شود.

بررسی ویژگی های تجزیه‌ای

شکل ۶ کروماتوگرام بدست آمده با روش مذکور تحت شرایط بهینه برای ۲گرم نمونه خاک اسپایک شده با ترکیبات BTEX را نشان می‌دهد. داده‌های کمی برای ۶ تکرار در

محدوده غلظتی $10-50000 ng\ g^{-1}$ برای هریک از ترکیبات مورد بررسی شامل حد تشخیص، حد اندازه‌گیری، ضریب همبستگی نمودارهای معیارگیری و انحراف استاندارد نسبی بدست آمده در جدول ۱ آورده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود با استفاده از روش مذکور می‌توان به محدوده وسیع خطی نمودارهای معیارگیری و تکرارپذیری بالا و همچنین حدود تشخیص و حداندازه‌گیری پائین دست یافت.



شکل ٦- کروماتوگرام بدست آمده با استخراج بروش طراحی شده از نمونه خاک اسپایک شده با ترکیبات BTEX. شرایط استخراج مشابه شکل ۵.

جدول ۱- داده‌های تجزیه‌ای برای ترکیبات مورد مطالعه با روش پیشنهادی کوپل شده با GC-FID

Compound	LOD ($ng\ g^{-1}$)	LOQ ($ng\ g^{-1}$)	RSD%	r^2
Benzene	1.2	4.5	6.8	0.998
Toluene	1.4	4.5	7.2	0.997
Ethylbenzene	3.4	10.0	8.3	0.997
m-xylene	3.8	10.0	8.1	0.998

نتیجه گیری

روش میکرو استخراج برودتی درون نیدل فاقد جاذب یک روش بسیار مناسب برای استخراج و تغلیظ مقادیر فوق العاده کم VOCs می‌باشد. زیرا برخلاف خیلی از روشهای استخراج از جمله روشهای SPME یک روش غیر تعادلی است و می توان ترکیبات فرار و نیمه‌فرار را بطور کامل استخراج نمود. این روش نیاز به پیش‌تیمار و آماده‌سازی نمونه نداشته و خطرات آلودگی نمونه به حداقل می‌رسد. همچنین در این روش از هیچ عامل و ماده خارجی از قبیل جاذبها استفاده نمی شود بنابراین علاوه بر کاهش احتمال آلودگی، عملیات واجذب نیز بسیار سریع بوده و راندمان انتقال آنالیت‌های استخراج شده به ستون GC بالا و در نتیجه مشکلات پهن شدن و دنباله‌دار شدن پیک‌ها نیز وجود ندارد. برخلاف روش‌های NT گزارش شده از هیچ فاز جاذب استفاده نمی‌شود بنابراین محدودیت‌های موجود در این روشها (شکافته شدن پیکها و نیاز به سویچ کردن مجرا وجود ندارد. در این روش برای واجذب ترکیبات به‌تله‌انداخته شده در نیدل نیازی به حلال دیگری وجود ندارد که این امر خطرات قرار گرفتن کاربر را در معرض حلال‌های سمی و همچنین آلودگی محیط توسط این حلال‌ها و نیز آلودگی خود نمونه توسط ناخالصی‌های این حلال‌ها را حداقل می‌کند. از مزایای دیگر این روش اینست که عمل استخراج و آنالیز با GC در یک مسیر کاملا بسته صورت می گیرد و بنابراین امکان وارد شدن آلودگی از محیط بیرون به داخل نمونه وجود ندارد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد شبستر جهت همکاری در اجرای این پروژه کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Eom I.Y., Tugulea A.M., Pawliszyn J. Development and application of needle trap devices, *J. Chromatogr. A., 1196:* 3-9 (2008).

[2] Ahmed, W.M., Lawal, O. Nilsen, T.M., Goodacre, R., Fowler, S.J. Exhaled volatile organic compounds of infection, A systematic review, *ACS Infect. Diseases.*, *3:* 695-710 (2017).

[3] Hua, Q.L., Zhu, Y.Z., Liu, H. Detection of volatile organic compounds in exhaled breath to screen lung cancer: a systematic review, *Future Oncol., 14:* 1647-1662 (2018).

[4] Oakley-Girvan, I., Davis, S.W. Breath based volatile organic compounds in the detection of breast,

lung, and colorectal cancers: a systematic review, *Cancer Biomark*., *21:* 29-39 (2018).

[5] Davis, M.D., Fowler, S.J. Montpetit, A.J. Exhaled breath testing e a tool for the clinician and researcher, *Paediatr. Respir. Rev. 29:* 37-41 (2019).

[6] Farina, M., Yonamine, M., Silva, O. One-step liquid–liquid extraction of cocaine from urine samples for gas chromatographic analysis, *Forensic Sci. Int. 127:* 204–207 (2002).

[7] Simeonov, E., Tsibranska, I., Minchev, A. Solid–liquid extraction from plants - experimental kinetics and modelling, *Chem. Eng. 73:* 255-259 (1999).

[8] Salome, T., Adelio, M., Arminda, A., Lucia, S. Simultaneous distillation-extraction of high-value volatile compounds from Cistus ladanifer L, *Anal. Chim. Acta*., *584:* 439-446 (2007).

[9] Carabias, R., Gonzalo, E., Revilla, P., Mendez, J. Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples, *J. Chromatogr. A.*, *1089:* 1-17 (2005).

[10] Xuejun, P., Guoguang, N., Huizhou, L. Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves, *Chem. Eng. Process. 42:* 129-133 (2003).

[11] Ana, I., Jose, T. A combination of ultrasonic assisted extraction with LC-MS/MS for the determination of organophosphorus pesticides in sludge, *Anal. Chim. Acta*., *641:* 117-123 (2009).

[12] Monica, A., Mohammed, Z., Alberto, E., Angel, R. Fractionation of thyme (Thymus vulgaris L.) by supercritical fluid extraction and chromatography, *J. Supercrit. Fluids*., *55:* 977-982 (2011).

On-Line Cold Trap Micro Extraction System Coupled with Gas Chromatography for Analysis of BTEXs from Soil Samples

Jamal Norouzi*

Department of Chemistry, Shabestar Branch, Islamic Azad University, Shabestar, Iran

Abstract:

In this study an automated cryogenic needle trap device coupled with a gas chromatograph (GC) was developed with the aim of sampling, pre-concentration and determination of volatile organic compounds (VOCs) from soil sample. This paper describes optimization of relevant parameters, performance evaluation, and an illustrative application of designed system. The system consists of a 5 cm stainless steel needle passed through a hollow ceramic rod which is coiled with resistive nichrome wire. The set is placed in a PVC chamber through which liquid nitrogen can flow. The headspace components are circulated with a pump to pass through the needle, and this results in freeze-trapping of the VOCs on the inner surface of the needle. When extraction is completed, the analytes trapped in the inner wall of the needle were thermally desorbed and swept by the carrier gas into the GC capillary column. The parameters being effective on the extraction processes, namely headspace flow rate, the temperature and time of extraction and desorption were optimized and evaluated. The developed technique was compared to the headspace solid-phase microextraction method for the analysis of soil samples containing BTEX. The relative standard deviation values are below 8% and detection limits as low as 1.23 ng g^{-1} were obtained for BTEX.

Keywords: Cryogenic extraction; Gas chromatography; BTEX

*Corresponding author: j.norouzi@yahoo.com

مقاله ۱۰۴۲

الکترولیز محلول سولفیدی با استفاده از الکترود مس/پیریت با خاصیت دوکاربردی

مهچهره ثابتی، محسن لشگری*
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی

چکیده: *یکی از معضلات مهم در صنایع نفت و گاز تُرش بحث هیدروژن سولفید (H_2S) و مشکلات زیست‌محیطی و خوردگی ناشی از آن است. الکترولیز یک روش کارآمد برای رفع مشکل، و تبدیل این آلاینده‌ی خطرناک زیست‌محیطی به سوخت پاک هیدروژن است. در کار تحقیقاتی حاضر به روش الکتروترسیب کاتدی پوشش الکتروکاتالیستی پیریتی با خاصیت دوکاربردی بر روی بستر مس ترسیب شد و از آن به‌عنوان آند و کاتد در فرایند الکترولیز محلول سولفیدی برای تولید هیدروژن استفاده شد. از بررسی فرایند الکترولیز در سل هافمن با استفاده از الکترودهای مختلف مشخص گردید الکترود ساخته شده از عملکرد خوبی برای تولید هیدروژن در محیط سولفیدی برخوردار است. همچنین بررسی‌ها نشان داد pH=11 برای محیط مذکور بهینه بوده و بیشترین تولید گاز (کمترین زمان الکترولیز) به این pH مربوط است.*

واژه های کلیدی: *الکترولیز، تولید هیدروژن، الکترود پایه مس، هیدروژن سولفید، پیریت، پوشش الکتروکاتالیستی*

مقدمه

هیدروژن سولفید یک گاز خورنده، سمی و قابل اشتعال بوده و یکی از معضلات اساسی صنایع گاز و نفت ترش است [۱]. امروزه به‌دلیل کاهش سطح ذخایر نفتی و سوخت‌های فسیلی، موضوع H_2S از اهمیت بیشتری برخوردار شده و کماکان نیازمند ارائه راه‌حل و رفع مشکلات ناشی از این گاز و آلاینده خطرناک زیست‌محیطی است [۲]. روش سنتی برای رفع مشکل H_2S استفاده از فرایند کلاوس است که نه تنها با تولید آلاینده‌های زیست-محیطی SO_X همراه بوده بلکه از هیدروژن موجود در گاز H_2S نیز استفاده نمی‌نماید [۳]. برای رفع مشکل H_2S می‌توان با انحلال این گاز در فاز آبی، فرایند تخریب و تبدیل آن به سوخت پاک هیدروژنی را بدون تولید آلاینده‌های جانبی به‌روش الکتروشیمیایی از طریق الکترولیز انجام داد [۴]. برای بهینه‌سازی مصرف انرژی در فرایند الکترولیز، بحث معرفی الکترود با خواص الکتروکاتالیستی مناسب حائز اهمیت بوده و هدف کارهای تحقیقاتی است. در پروژه حاضر نویسندگان به این موضوع توجه نموده و با پوشش‌دهی فیلم الکتروکاتالیستی پیریت (FeS_2)

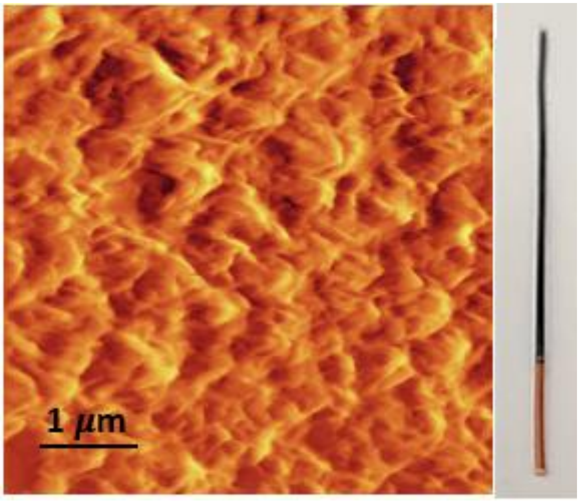
* Lashgari@iasbs.ac.ir

برروی بستر مس نشان داده‌اند که این ترکیب از پتانسیل خوبی برای ساخت الکترود (به‌ویژه کاتد) بهره‌مند است.

بخش تجربی

فرایند الکتروترسیب پیریت مطابق با کار قبلی [۴] با استفاده از نمک آمونیوم فروس سولفات و سدیم تیوسولفات در سل دو الکترودی بر روی مفتول مس انجام شد که تصویر آن در شکل ۱ آورده شده است. واکنش‌های ایجاد فیلم رسوب برروی سطح الکترود عبارتند از:

$$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow S_2^{2-} + 3H_2O$$
$$Fe^{2+} + S_2^{2-} \rightarrow FeS_2$$
$$\overline{Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow FeS_2 + 3H_2O} \quad (۱)$$

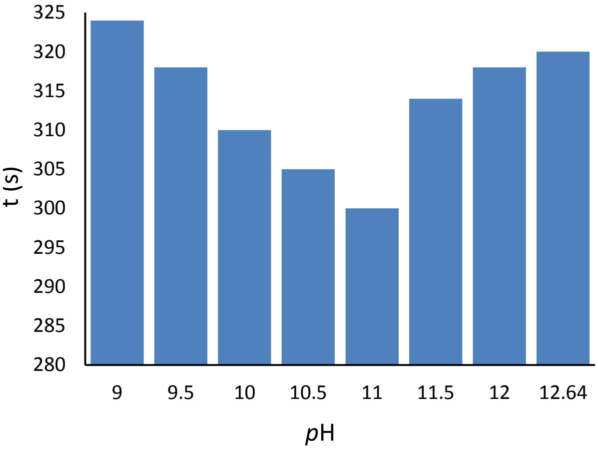


شکل ۱- عکس دیجیتالی مفتول مس با پوشش الکتروکاتالیستی پیریت به همراه تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مربوط به آن

همچنین برای انجام فرایند الکترولیز از سل هافمن (Hofmann cell) حاوی الکترولیت سولفیدی با غلظت یک دهم مولار استفاده شد. تنظیم pH با افزودن حجم مناسب از محلول سولفوریک اسید رقیق انجام شد. کلیه آزمایشات الکتروشیمی با استفاده از دستگاه پتانسیوگالوانوایستا بهپژوه (مدل ۲۰۶۶) انجام شد.

نتایج و بحث

الکترولیز محلول سولفیدی با غلظت ۰/۱ مولار در pHهای مختلف قلیایی انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲- نمودار الکترولیز محلول سولفیدی در pHهای مختلف (محور قائم، زمان مورد نیاز برای تولید یک میلی‌لیتر گاز هیدروژن را نشان می‌دهد)

بررسی شکل ۲ نشان می‌دهد بیشترین راندمان (کمترین زمان مورد نیاز) برای تولید گاز هیدروژن، مربوط به محلول با $pH=11$ است. برای pH مذکور رفتار مشابه‌ای نیز پیشتر برای تبدیل فوتوکاتالیتیکی محلول سولفیدی به گاز هیدروژن مشاهده شده است که مشاهده این پدیده را می‌توان به حضور بی‌سولفید (HS^-) به‌عنوان گونه غالب در این pH مربوط دانست [۱].

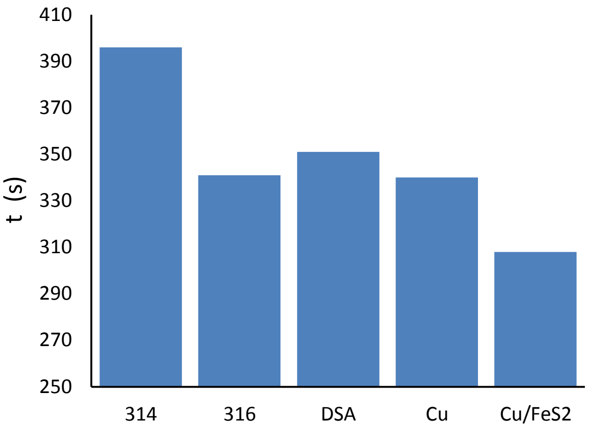
واکنش‌های آندی و کاتدی در فرایند الکترولیز، در واقع فرایندهای ردوکس مربوط به بی‌سولفید است که به‌صورت زیر انجام می‌شود [۱].

$$2HS^- \rightarrow 2e^- + 2H^+ + S_2^{2-} \quad \text{(۲: واکنش آندی)}$$

$$2HS^- + 2e^- \rightarrow H_2 + 2S^{2-} \quad \text{(۳: واکنش کاتدی)}$$

برای مشخص شدن عملکرد الکترود مس/پیریت و توانایی آن در الکترولیز محیط سولفیدی، فرایند الکترولیز علاوه‌بر این الکترود، بر روی الکترودهای متداول دیگر (نظیر مس، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۴

و ۳۱۶ و DSA) انجام شد که نتایج آن در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- زمان لازم برای آزادسازی گاز هیدروژن (۱ میلی‌لیتر) از طریق الکترولیز محلول سولفیدی بر الکترودهای مختلف

شکل ۳ نشان می‌دهد الکترودهای پیریتی با پایه مس که در کار حاضر مورد استفاده قرار گرفتند از توانایی خوبی برای انجام الکترولیز محلول سولفیدی برخوردار بوده و به کمک این الکترودها می‌توان در زمان کوتاه‌تری عمل الکترولیز و تولید گاز هیدروژن را انجام داد. همچنین لازم بذکر است هرچند در کار حاضر از الکترود ساخته شده Cu/FeS_2 با رفتار دوکاربردی (bifunctional)، در نقش آند و کاتد استفاده گردید و الکترولیز به‌صورت موفقیت‌آمیزی بر روی آنها انجام شد ولیکن برای زمان‌های طولانی‌تر استفاده از آنها (به‌ویژه در نقش آند) به بررسی‌های بیشتری نیاز داشته که آزمایشات مربوط به آن در گروه حاضر در حال انجام است.

نتیجه‌گیری

به‌روش کاتدی می‌توان فیلم پیریت را بر روی بستر مس الکتروترسیب نموده و از آن بعنوان الکترود کارامد با خواص الکتروکاتالیستی مناسب برای انجام فرایند الکترولیز محلول سولفیدی قلیایی (pH=11) استفاده نمود و به کمک آن سوخت پاک هیدروژن را تولید نمود.

منابع

[1] Lashgari, M.; Ghanimati, M., Photocatalytic Degradation of H_2S Aqueous Media Using Sulfide Nanostructured Solid-Solution Solar-Energy-Materials to Produce Hydrogen Fuel. *J. Hazard. Mater345*, 10-17.(2018).

[۲] غنیمتی، م.؛ لشگری، م.، تبدیل فوتوکاتالیستی آلاینده سمی و فراوان H_2S به سوخت پاک هیدروژن و عنصر مفید گوگرد با استفاده از انرژی ماده نانوساختار منگنز سولفید. *پژوهش نفت* ۲۰۱۹، ۲۹، ۶۵-۷۲.

[3] Lashgari, M.; Ghanimati, M., Pollutant Photo-Conversion Strategy to Produce Hydrogen Green Fuel and Valuable Sulfur Element Using H_2S Feed and Nanostructured Alloy Photocatalysts: Ni-Dopant Effect, Energy Diagram and Photo-Electrochemical Characterization. *Chem. Eng. Res. Des162*, 85-93. . (2020).

[4] Lashgari, M.; Zeinalkhani, P., Electrostatic Promotion of the Catalyst Activity for Ammonia Photosynthesis Upon a Robust Affordable Nanostructured Uni-Electrodic Photodevice/Reactor. *Catal. Sci. Technol. 10*, 7998-8004 (2020).

[5] Huang, H.; Shang, J.; Yu, Y.; Chung, K. H., Recovery of Hydrogen from Hydrogen Sulfide by Indirect Electrolysis Process. *Inter. J. Hydrogen Energy 44*, 5108-5113 (2019).

[6] Oladipo, H.; Garlisi, C.; Sa, J.; Lewin, E.; Al-Ali, K.; Palmisano, G., Unveiling the Role of Bisulfide in the Photocatalytic Splitting of H_2S in Aqueous Solutions. *Appl. Catal. B 270*, 118886 (2020).

Electrolysis of Sulfide Solution Using Cu/FeS_2 Bifunctional Electrode

Mahchehreh Sabeti, Mohsen Lashgari *

Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran

Abstract*:*

One of the major problems in sour oil and gas industries is the matter of hydrogen sulfide (H_2S) and its devastating environmental as well as corrosion effects. Electrolysis is an effective route to solve the problem and convert this lethal pollutant into clean hydrogen fuel. In the present research work, pyrite [with bifunctional electrocatalytic activity] was cathodically electrodeposited on copper rods and employed as cathode and anode in the electrolysis of sulfide solution to produce hydrogen gas. Examination of the electrolysis in Hofmann's cell using different electrodes showed that the fabricated electrode has a good performance to produce hydrogen from sulfide media. The investigations also revealed that *p*H=11 is optimum for the mentioned medium and the highest gas production (lowest electrolysis time) is related to this *p*H.

Keywords: Electrolysis; Hydrogen Production; Cu-based Electrodes; Hydrogen Sulfide; Pyrite; Electrocatalytic Coating

*Corresponding author: Lashgari@iasbs.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۴۳

بررسی اثر چهار متغیر فرایندی و عملیاتی روی راندمان حذف کربن ، نیتروژن و فسفر از فاضلاب کارخانه نوشابه در یک بیوراکتور

سحر مرادی، علی اکبر زینتی زاده*، سیروس زین الدینی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده: *فاضلاب کارخانه نوشابه شامل غلظت بالای مواد آلی و مغذی است و به دلیل اثرات منفی روی محیط زیست،می بایست پیش از تخلیه به آب های پذیرنده تصفیه شود. در این تحقیق، حذف کربن، نیتروژن و فسفر (CNP) از فاضلاب کارخانه نوشابه در یک بیوراکتور jet loop-air lift، با استفاده از روش سطح پاسخ از نرم افزار طراحی آزمایش، مدل سازی و بهینه سازی شد. برای این منظور، تاثیر چهار متغیرمستقل شامل: زمان ماند (HRT) (۸-۱۶ ساعت) وشدت جریان هوا (AFR) (۵٫۵-۳٫۵ لیتر/دقیقه)، نسبت حجم ناحیه بی هوازی به حجم کاری کل(V_{An}/V_T) (۰٫۰۴-۰٫۱۲) وغلظت نیتروژن ورودی (۱۵۰-۳۰۰ میلی گرم/لیتر) روی عملکرد فرایند بیولوژیکی بررسی شد. راندمان های حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، نیتروژن کل (TN)، و فسفر کل (TP) به ترتیب ۹۷، ۶۳، ۸۱ درصد در شرایط بهینه (زمان ماند ۱۴ساعت، شدت جریان هوا معادل ۵٫۵ لیتر بر دقیقه، نسبت حجم ناحیه بی هوازی به حجم کاری کل ۰٫۰۶، و غلظت نیتروژن ورودی معادل ۲۲۵ میلی گرم بر لیتر) به دست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان ماند و شدت جریان هوا، راندمان حذف کربن، نیتروژن و فسفر (CNP) ، افزایش یافت، در حالیکه افزایش نسبت حجم ناحیه بی هوازی به حجم کاری کل ، موجب کاهش راندمان حذف CNP شد. همچنین غلظت نیتروژن ورودی، روی حذف COD و TP اثر مستقیمی نداشت، اما افزایش غلظت نیتروژن ورودی از ۱۵۰ به ۳۰۰ میلی گرم در لیتر ، موجب کاهش راندمان حذف TN شد. بیشترین راندمان حذف COD، TN، و TP به ترتیب ۹۷، ۹۹٫۹، ۸۱ درصد به دست آمد.*

واژه های کلیدی: *تصفیه فاضلاب، فاضلاب کارخانه نوشابه،* **بیوراکتور** *jet loop-air lift* ، **حذف** *CNP*.

مقدمه

آب یکی از مهمترین عناصر روی زمین است، اگر آب نباشد زندگی هم وجود نخواهد داشت. همه ی موجودات زنده برای زندگی خود به آب نیاز دارند. در سال های اخیر توسعه جوامع بشری و صنایع مختلف موجب افزایش مصرف منابع آب شده است. تقریبا ۸۰ درصد آب مصرف شده تبدیل به فاضلاب می شود، بنابراین تصفیه فاضلاب و استفاده مجدد از آن می تواند راهکاری مناسب برای حفظ منابع آب باشد. همان طور که می دانید فاضلاب های صنعتی شامل آلاینده های مختلف میکروبی و شیمیایی است که با توجه به نوع این آلاینده ها، کیفیت تصفیه مورد نیاز و از همه مهمتر جنبه اقتصادی، فرایند های مختلفی (جذب سطحی، فتواکسیداسیون، ازن زنی، فرایند های غشایی، تصفیه با استفاده از فنتون و اسمز معکوس) برای تصفیه فاضلاب توسعه یافته[۱]. کربن، نیتروژن و فسفر از جمله مهمترین آلایند های شیمیایی موجود در فاضلاب های صنعتی هستند که حذف آن ها با استفاده از فرایند های بیولوژیکی نسبت به سایر روش ها

*zinatizadeh@razi.ac.ir, zinatizadeh@gmail.com

ساده تر، کارآمد تر و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است [۲]. تصفیه هوازی و بی هوازی (aerobic and anaerobic treatment)، نیتریفیکاسیون – دنیتریفیکاسیون معمولی (conventional nitrification-denitrification) و حذف توسعه یافته بیولوژیکی فسفر (enhanced biological phosphorus removal)، سه فرایند بیولوژیکی رایج به ترتیب برای حذف کربن، نیتروژن و فسفر هستند. لازمه انجام این سه فرایند داشتن سه ناحیه هوازی، بی هوازی و انوکسیک است که با توجه به این نیاز سیستم های مختلفی طراحی شده است[۳]. از جمله این سیستم ها می توان به سیستم های معمولی، سیستم های ترکیبی و سیستم های یکپارچه اشاره کرد[۴]. در سال های اخیر، سیستم های یکپارچه بیشتر از دو سیستم دیگر مورد بررسی قرار گرفته، در واقع سیستم های یکپارچه چون هر سه ناحیه هوازی ، بی هوازی و انوکسیک را به صورت هم زمان در یک سیستم فراهم می کند نسبت به سیستم های هوازی-بی هوازی جدا از هم، کم حجم تر و کم هزینه تر و از طرفی کارآمد تر هستند. در این کار، با استفاده از یک راکتور یکپارچه jet loop-air lift ، حذف کربن، نیتروژن و فسفر از فاضلاب کارخانه نوشابه بررسی شد. در این راکتورسه ناحیه هوازی، بی هوازی و انوکسیک با استفاده از جداکننده فیریکی به صورت هم زمان فراهم شد. عملکرد راکتور براساس چهار متغیر مستقل شامل: زمان ماند (HRT) (۸-۱۶ ساعت) و شدت جریان هوا (AFR) (۳٫۵-۵٫۵ لیتر/دقیقه)، نسبت حجم ناحیه بی هوازی به حجم کاری کل(V_{An}/V_T) (۰٫۰۴-۰٫۱۲) وغلظت نیتروژن ورودی (Influent nitrogen concentration) (۱۵۰-۳۰۰ میلی گرم/لیتر) بررسی شد. مدل سازی و بهینه سازی فرایند با استفاده از طراحی مرکب مرکزی از روش سطح پاسخ نرم افزار طراحی آزمایش انجام شد

بخش تجربی

در این تحقیق راکتور با فاضلاب کارخانه نوشابه زمزم کرمانشاه تغذیه شد. مشخصات فاضلاب استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده. غلظت فسفر و نیتروژن ورودی به ترتیب با استفاده از پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) و آمونیوم کلرید (NH_4Cl) تنظیم شد.

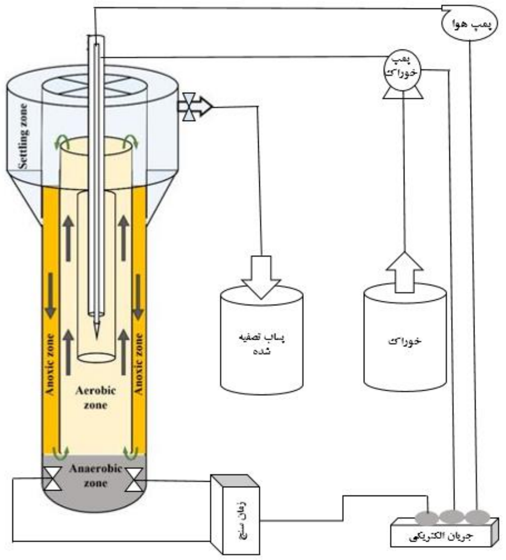
جدول ۱- مشخصات فاضلاب استفاده شده در این مطالعه.

	Parameters	Amount (mg/l)
Soft drink	sCOD	1400-1600
	BOD5	756-960
	Org-N	5-10
	N-NH4	150-300
	$N\text{-}NO_3^-$	1-1.7
	TN	165-310
	TP	23-27
	pH	7.5-8.5

شماتیکی از راکتور استفاده شده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده. حجم کاری راکتور ۹٫۵ لیتر بود. راکتور شامل یک لوله اصلی به قطر ۱۵ سانتی متر و ارتفاع ۵۸ سانتی است. این لوله شامل دو لوله هم مرکز غوطه ور بود. لوله داخلی تر به قطر ۵ سانتی متر، که یک سیستم جت به منظور خوراک دهی و هوادهی روی این لوله نصب شده. لوله خارجی دارای قطر ۱۰ سانتی متر است. همان طور که در شکل نشان داده شده، ناحیه بی هوازی در قسمت پایین لوله اصلی و ناحیه هوازی و انوکسیت در قسمت بالای لوله اصلی واقع شده. حجم ناحیه هوازی به واسطه ی V_{An}/V_T با تغییر ارتفاع لوله اصلی متغیر بود . دو میکسر در ناحیه بی هوازی برای همگن کردن محیط به کار رفته شده، که با استفاده از زمان سنج، تنظیمات زمان خاموش یا روشن بودن (۱۰ دقیقه روشن، ۱ ساعت خاموش) میکسر ها انجام شد.

نمونه برداری از خوراک و پساب تصفیه شده به صورت روزانه انجام شد. نمونه ها ابتدا سانتریفوژ شده و سپس پارامترهای COD، NH_4^+-N، NO_3^- -N،PO_4^{3-}-P براساس روش های ذکر شده در کتاب روش های استاندارد(APHA-20122) [۵] انجام شد. اندازه گیری COD با استفاده از روش رفلاکس بسته و سپس رنگ سنجی در طول موج ۶۰۰ نانومتر(Jenway UV-Vis spectrophotometer) انجام شد. اندازه گیریPO_4^{3-} -P با استفاده ار روش رنگ سنجی در طول موج ۶۹۰ نانومتر (Jenway UV-Vis spectrophotometer)انجام شد. اندازه گیری مقدار NO_3^- -N با استفاده از Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer در طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر اندازه

گیری شد. اندازه گیری NH_4^+-N با استفاده از TKN meter Gerhardt model (vapodest10,Germany) انجام شد. اندازه گیری غلظت اکسیژن محلول (DO)، کدورت و pH به ترتیب با استفاده از DO متر(electro DO probe, WTW DO cell OX 330, Germany)، کدورت سنج و الکترود شیشه(Sentek Glass electrode) متصل به pH متر(Barloworld Scientific Ltd.T/AS Jenway 3510, Essexuk) انجام شد.



شکل ۱- شماتیک بیوراکتور استفاده شده در این مطالعه.

نتایج و بحث

طراحی آزمایش و آنالیز آماری: آنالیز آماری و طراحی آزمایشات با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش (design expert software(DOE) Stat-Ease Inc., Version 10.00) انجام شد. آزمایشات براساس ۴ متغیر مستقل در سه سطح از طراحی مرکب مرکزی روش سطح پاسخ طراحی شد. سطح و دامنه فاکتورهای مستقل در جدول ۲ آورده شده. سه پاسخ مختلف(COD, TP , TN removal) در طول ۳۰ آزمایش برای بررسی عملکرد فرایند در نظر گرفته شده. نتایج به دست آمده در جدول ۳ گزارش شده. بررسی آماری نتایج آزمایشگاهی جمع آوری شده به صورت معادله های چند جمله ای برای تطبیق داده های آزمایشگاهی و معادله رگرسیون در جدول ۴ آورده شده. در معادله های ارائه شده و همچنین در جدول۳، A ، B، C و D به ترتیب نشانگر HRT ، V_{An}/V_T، AFR و Influent nitrogen concentration هستند.

جدول ۲- سطح و دامنه متغیر های مطالعه شده.

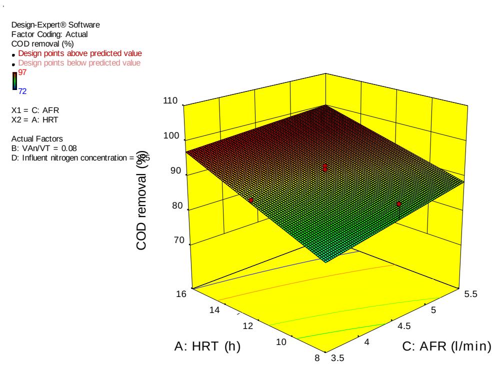
Factors	Range and levels		
	-1	0	1
HRT, h	8	12	16
V_{An}/V_T	0.04	0.08	0.12
AFR, l/min	3.5	4.5	5.5
Influent nitrogen concentration, mg/l	150	225	300

جدول ۳- شرایط آزمایشات و نتایج آزمایشگاهی به دست آمده.

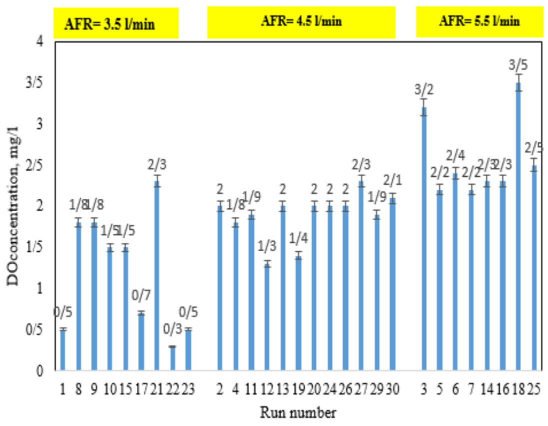
متغیر ها					پاسخ ها		
Run	A	B	C	D	COD removal (%)	TN removal (%)	TP removal (%)
1	16	0.04	3.5	150	93	41.6	62
2	16	0.12	3.5	150	90	22	42
3	12	0.08	4.5	225	93	37.1	79
4	8	0.12	3.5	300	73	19.2	30
5	12	0.08	4.5	150	97	47.9	78
6	16	0.04	5.5	150	95	99.9	80
7	12	0.08	4.5	300	91	42.4	60
8	12	0.08	4.5	225	92	24.9	81
9	8	0.12	5.5	150	80	27.5	32
10	12	0.08	4.5	225	90	45.8	40
11	12	0.08	4.5	225	90	45.8	40
12	16	0.04	3.5	300	93	27.7	70
13	12	0.08	4.5	225	91	31.9	74
14	12	0.08	5.5	225	92	56.9	76
15	16	0.12	3.5	300	92	24.2	48
16	16	0.08	4.5	225	96	65.9	78
17	16	0.12	5.5	300	96	52.12	56
18	8	0.04	3.5	300	78	23.5	38
19	8	0.04	5.5	150	83	51.16	42
20	16	0.04	5.5	300	96	59.7	76
21	8	0.12	5.5	300	83	15.9	26
22	12	0.08	3.5	225	90	24.9	54
23	12	0.08	4.5	225	89	22.9	67
24	12	0.12	4.5	225	90	32.9	48
25	8	0.08	4.5	225	89	28.1	52
26	12	0.08	4.5	225	90	23.9	73
27	16	0.12	5.5	150	95.5	68.7	52
28	8	0.04	3.5	150	77	5.5	40
29	8	0.04	5.5	300	86	17.8	56
30	8	0.12	3.5	150	72	6.8	33

جدول ٤- معادله های چند جمله ای ارائه شده توسط روش سطح پاسخ.

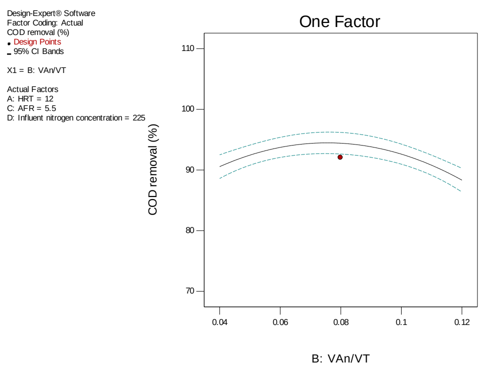
Responses	Modified equations with effective terms
COD removal	$+91.75+6.94A-1.11B+2.67C-1.12AC-4.97B^2$
TN removal	$36.66+14.81A-5.86B+14.15C-5.17D+6.51AC-7.33CD$
TP removal	$70.5+11.94A-7.61B+4.39C-22.11B^2$



شکل ۲- تاثیر HRT و AFR روی بازده حذف COD .



شکل ۳- غلظت اکسیژن محلول (DO) در ناحیه هوازی در AFRs مختلف.



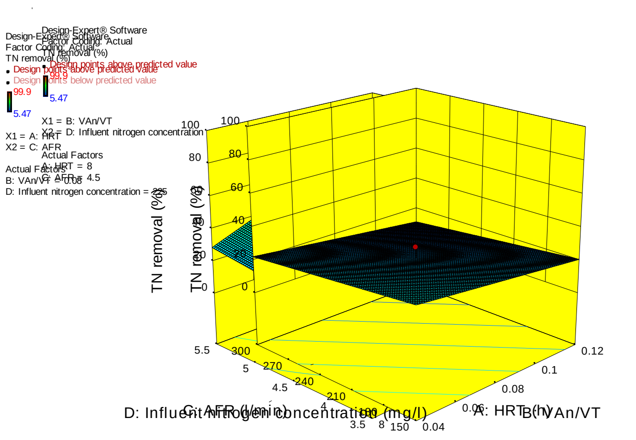
شکل ٤- اثر V_{An}/V_T روی بازده حذف COD .

حذف COD

معادله رگرسیون حذف COD به صورت تابعی از متغیرهای مطالعه شده در جدول ۴ گزارش شده. براساس معادله A، B، C، AC و B^2 مدل ترم های معنی دار و موثر بر روی حذف COD هستند. مدل ترم D (غلظت نیتروژن ورودی) اثری روی حذف COD نداشت. تاثیر دو متغیر HRT و AFR روی بازده حذف COD در مقدارهای ثابتی از Influent nitrogen concentration و V_{An}/V_T در شکل ۲ نشان داده شده. همان طور که در شکل۲ می بینید، این دو متغیر تاثیرات مستقیم مثبتی (افزایشی) روی حذف COD دارند، یعنی با افزایش این دو متغیر، حذف COD نیز افزایش یافته. با توجه به شکل ۳ ، که میزان اکسیژن محلول در ناحیه هوازی در AFRs مختلف را نشان می دهد، افزایش AFR منجربه افزایش غلظت اکسیژن محلول در ناحیه هوازی شده که در نتیجه ی آن رشد میکروارگانیسم های هوازی و تجزیه هوازی COD افزایش می یابد. افزایش HRT ، سبب کاهش بار گذاری خوراک و نسبت خوراک به میکروارگانیسم (F/M) می شود. شکل ۴ ، اثر V_{An}/V_T روی پاسخ (حذف COD) را نشان می دهد. با توجه به شکل ۴ و معادله داده شده در جدول ۴ ، این متغیر داری یک اثر افزایشی و سپس کاهشی روی پاسخ است. که این اثر را می توان به ترتیب به تعادل بین حجم ناحیه هوازی و بی هوازی در نسبت های پایین این متغیر (۰٫۰۴-۰٫۰۸) و عدم تعادل بین حجم این دو ناحیه در نسبت های بالاتر (۰٫۰۸-۰٫۱۲) توجیه کرد.

حذف TN

امروزه، مدیریت پساب هایی ک شامل مقدار بیش از حد مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) است، به عنوان یک مسئله فزاینده در سراسر جهان مطرح می شود. پدیده اوتریفیکاسیون (رشد بیش از حد مواد مغذی یا مصنوعی در محیط آب) زندگی آبزیان را در معرض خطر قرار می دهد. بنابراین حذف نیتروژن و فسفر(TN, TP) به عنوان دو پاسخ فرایندی در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۵، تاثیر HRT و AFR را روی حذف TN نشان می دهد. با توجه به شکل ۶ و همچنین با توجه به ضریب این دو متغیر در معادله داده شده در جدول ۴ ، این دو متغیر دارای اثری خطی افزایشی روی پاسخ هستند. اثر افزایشی AFR را می توان به جریان سریع تر ایجاد شده بین ناحیه هوازی نسبت داد که منجربه تشکیل یک ناحیه هوازی بهتر و در نتیجه شرایط مطلوبتر برای رشد نیتریفای کننده هوازی و فرایندنیتریفیکاسیون–دینیتریفیکاسیون اشاره کرد. اثر مربوط به HRT روی پاسخ را می توان به کاهش نسبت F/M که منجربه کاهش بارگذاری خوراک شده، نسبت داد درنتیجه باکتری فرصت بیشتری برای مصرف سوبسترا پیدا می کند.. شکل ۶ ، نمایانگر اثر دو متغیر VAn/VT و Influent nitrogen concentration ، روی بازده حذف TN است. با توجه به شکل ۶ و با توجه به ضریب این دو متغیر در معادله داده شده در جدول ۴ برای حذف نیتروژن ، این دو متغیر دارای اثراتی کاهشی هستند. اثر کاهش مربوط به V_{An}/V_T را می توان به کاهش در حجم ناحیه هوازی و کاهش در HRT این ناحیه نسبت داد که منجربه کاهش در بازه فرایند نیتریفیکاسیون می شود. اثر کاهشی مربوط به غلظت نیتروژن ورودی را می توان به نسبت غلظت COD به نیتروژن (COD/N) در خوراک نسبت داد. این نسبت نقش قابل توجهی در رشد جمعیت میکروارگانیسم های مسئول (باکتری دینیتریفای کننده هتروتروف، باکتری اکسید کننده آمونیوم، و باکتری اکسید کننده نیتریت) دارد. وقتی این نسبت با افزایش آمونیوم ورودی کاهش می یابد فرایند دینیتریفیکاسیون به دلیل ناکافی بودن منبع کربن به عنوان پذیرنده الکترون با محدودیت روبه رو می شود.



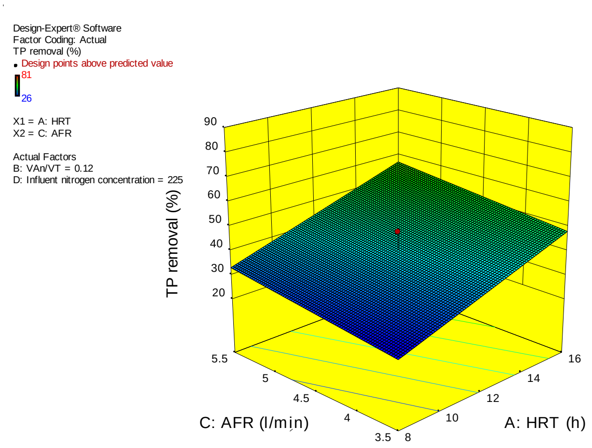
شکل ۵- تاثیر HRT و AFR روی بازده حذف TN.

شکل ٦- نمودار سه بعدی اثر V_{An}/V_T و Influent nitrogen concentration روی بازده حذف TN.

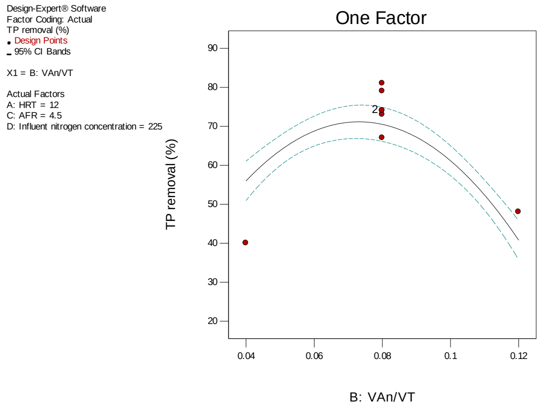
حذف TP

فسفر یک عنصر مهم برای پدیده اوتریفیکاسیون و درنتیجه آلودگی آب های پذیرنده است. فرایند EBPR ، روشی بیولوژیکی برای حذف فسفر است که به طور گسترده استفاده شده. بنابراین حذف TPدر این مطاله مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به معادله داده شده برای حذفTP در جدول ۴، A (HRT), B (V_{An}/V_T), C (AFR), B^2 ، مدل ترم های موثر و با معنی در حذف TPهستند. شکل ۷، اثر دو متغیر HRT و AFR را روی پاسخ نشان می دهد. این دو متغیر دارای اثر مثبت و افزایشی روی حذف TP هستند. اثر HRT را می توان به کاهش بارگذاری سوبسترا و در نتیجه زمان تماس بیشتر بین محتویات راکتور نسبت داد. اثر مثبت و افزایشی AFR را را می توان به فراهم شدن شرایط هوازی بهتر که منجربه رشد بیشتر ارگانیسم های تجمع دهنده پلی فسفات، تبدیل بیشتر اورتو P به پلی P ، و جذف بالاتر اورتو P نسبت داد. شکل ۸ ، اثر V_{An}/V_T را روی پاسخ نشان می دهد. با افزایش این نسبت از ۰٫۰۴–۰٫۰۸ ، حذف TP افزایش یافته اما با افزایش بیشتر این نسبت به ۰٫۱۲ ، حذف TP کاهش یافته. این اثر افزایشی و سپس کاهشی را می توان به تعادل بین حجم ناحیه هوازی و بی هوازی و درنتیجه تعادل بین جذب و دفع فسفر نسبت داد. با توجه به اینکه لجن اضافی به صورت روزانه برای نگه داشتن SRT ، تخلیه شده، بنابراین عدم داشتن حذف بالای TP را می

توان به کاهش در حجم ناحیه هوازی و افزایش حجم ناحیه بی هوازی که منجربه ایجاد اختلال در حجم مناسب برای حذف بالای TP می شود، نسبت داد.



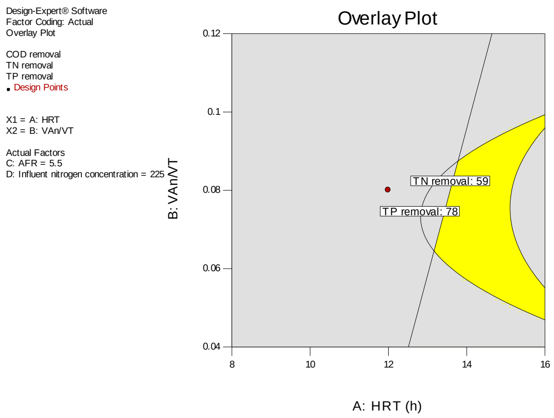
شکل ۷- تاثیر HRT و AFR روی بازده حذف TP.



شکل ۸- تاثیر متغیر V_{An}/V_T روی بازده حذف TP.

شرایط بهینه

شکل۹، نمودار های بهینه سازی گرافیکی را در براساس سه پاسخ حذف COD، حذف TN، نشان می دهد. ناحیه بهینه براساس معیار های حذف COD در محدوده ۷۲-۹۹ درصد، حذف TN در محدوده ۵۹-۹۹ درصد و حذف TP در محدوده ۷۹-۹۰ درصد تعیین شده است. همان طور که از شکل پیداست ناحیه بهینه در AFR بالاتر از ۵,۵، HRT بالاتر از ۱۳,۵ و V_{An}/V_T در محدوده ۰,۰۴۸-۰,۰۹۷ دیده شده است. به منظور بررسی دقت مدل های ارائه شده برای این سه پاسخ توسط روش سطح پاسخ، یک نقطه با شرایط زمان ماند ۱۴ساعت، شدت جریان هوا معادل ۵,۵ لیتر بر دقیقه، نسبت حجم ناحیه بی هوازی به حجم کاری کل ۰,۰۶، و غلظت نیتروژن ورودی معادل ۲۲۵ میلی گرم بر لیتر، انتخاب شد و راکتور به مدت ۱۰ روز در این شرایط به کار گرفته شد. نتایج به دست آمده توسط کار عملی در آزمایشگاه برای حذف COD معادل ۹۷,۳ درصد، برای حذف TN معادل ۶۳ درصد و برای حذف TP معادل ۸۱,۳ درصد بود که با مقایسه این نتایج با مقدار های به دست آمده توسط مدل که برای هر پاسخ به ترتیب ۹۶,۳، ۶۲,۱ و ۸۰ درصد بود متوجه می شویم تفاوت اندکی بین نتایج وجود دارد.، بنابراین معادله های داده شده توسط سطح پاسخ قابل اعتماد است.



شکل۹-نمودار گرافیکی شرایط بهینه.

نتیجه گیری

امروزه، بیش تر نقاط جهان از کمبود آب به دلیل افزایش مصرف آب و تبدیل به فاضلاب رنج می برند. استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده می تواند یک راهکار مناسب برای حفظ منبع آب باشد. بنابراین در این کار حذف CNP از فاضلاب کارخانه نوشابه در بیوراکتور Jet loop-air lift بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده HRT و AFR به طور مستقیم حذف CNP را افزایش داده در حالی که V_{An}/V_T سبب کاهش حذف CNP شد. حذف TP و COD تحت تاثیر Influent nitrogen concentration قرار نگرفتند اما افزایش این متغیر سبب کاهش

حذف TN شد. بیشترین راندمان حذف COD، TN، و TP به ترتیب ۹۷، ۹۹٫۹، ۸۱ درصد به دست آمد. در پایان می توان گفت که خروجی این بیوراکتور استاندارهای لازم برای تخلیه به آب های پذیرنده را دارد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از دانشگاه رازی بابت حمایت مالی از این پروژه تشکر به عمل می آید.

[1] Ahn ,D.H. and chang W.S. Dyestuff wastewater Treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process biochemistry*., 34: 429-439(1999).

[2] Vargas M., Casas C., Baeza J.A. Maintenance of phosphorus removal in an EBPR system under permanent aerobic conditions using propionate, *Biochem. Eng. J.*,43: 288–296 (2009).

[3] Vargas M., Casas C., Baeza J.A., Maintenance of phosphorus removal in an EBPR system under permanent aerobic conditions using propionate, *Biochem. Eng. J.*, 43: 288–296 (2009)

[4] Alasino N., Mussati M. C., Scenna N., & Aguirre P. Combined nitrogen and phosphorus removal. Model-based process optimization, *In Computer Aided Chemical Engineerin*., 25: 163-168 (2008).

[5] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, *Washington*., *DC, USA.*, 2012.

Investigation of the Effect of Four Process and Operational Variables on the Removal Efficiency of Carbon, Nitrogen and Phosphorus from Soft Drink Wastewater in a Bioreactor

Sahar Moradi, AliAkbar Zinatizadeh*, Sirus Zinadini

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

Abstract*:*

Soft drink wastewater contains high concentration of organic and nutrient material which result in negative effects on environment. Therefore, soft drink wastewater must be treated before discharging in to accepted water. In this study, CNP removal from soft drink wastewater in a jet loop-air lift bioreactor using response surface methodology of design expert software, was modeled and optimized. For this reason, effects of four independent variables including hydraulic retention time (HRT), anaerobic volume to total working volume ratio (V_{An}/V_T), air flow rate (AFR), and influent nitrogen concentration in the range of 8-16h, 0.04-0.12, 3.5-5.5 l/min, and 150-300 mg/l, respectively, were evaluated on biological process performance. With regards to the results obtained, HRT and AFR directly enhanced the biological CNP removal while a decreasing effect for V_{An}/V_T was observed. COD and TP removal efficiencies were not affected by influent nitrogen concentration while TN removal efficiency was negatively affected. Overall, chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (TN), and total phosphorus (TP) removal efficiencies obtained at optimum conditions (HRT: 14h, V_{An}/V_T: 0.06, AFR: 5.5 l/min, and influent nitrogen: 225 mg/l) were 97%, 63%, and 81%, respectively, proving the reactor's potential to remove CNP efficiently. The maximum COD, TN, TP removal efficiencies were 97, 99.9, 81%, respectively.

Keywords: Wastewater treatment; Soft drink wastewater; Jet loop-air lift bioreactor; CNP removal.

*Corresponding author: zinatizadeh@razi.ac.ir, zinatizadeh@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۴۵

تهیه فیلتر بیولوژیک از تفاله نیشکر(باگاس)جهت حذف کدورت آب شهر اهواز

ریحانه ساداتی *[۱]، روحان رخشائی [۲]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- دانشیار گروه شیمی کاربردی ، دانشکده علوم پایه ، دانشگاه گیلان ، رشت ، ایران

چکیده: *باگاس ماده‌ای فیبری است که پس از استخراج شکر از نیشکر به صورت قطعات ریز تراشه چوب بدست می‌آید و این پسماند حاوی مقدار زیادی کربن فعال می‌باشد که می‌تواند به عنوان یک جاذب فعال در جذب آلاینده‌ها بکار برده شود. این مقاله با هدف بررسی اثر باگاس نیشکر به عنوان جاذب در کاهش کدورت ، از آب رودخانه (آب خام) صورت پذیرفت. این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از دستگاه جارتست در تصفیه خانه آب اهواز انجام شد. سه شکل مختلف باگاس خام تهیه شد. پس از شناسایی بهترین شکل باگاس ، آزمایشاتی برای ارزیابی حذف کدورت انجام شد. آزمایش‌ها بر مبنای متغیرهایی چون دوز جاذب ، pH، زمان تماس جاذب و اثر دما صورت پذیرفت. شرایط بهینه برای حداکثر جذب مورد مطالعه قرار گرفت. مدلهای ایزوترم مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل تابع خطا نشان داد که ایزوترم تمکین مناسبترین مدل است. pH بهینه برای حذف کدورت ، در pH برابر ۹ مشاهده گردید. دوز بهینه‌ی باگاس نیشکر ۲ گرم بر لیتر بدست آمد. دمای بهینه برای حذف کدورت ، $^{\circ}C$ ۲۵ مشاهده گردید و بالاترین میزان جذب در زمان تماس min ۵۰مشاهده گردید. در شرایط بهینه کدورت محاسبه شده از مقدار ۷۷ NTUبه ۳۰.۲ NTU که حدود ٪ ۶۰ است کاهش پیدا کرد. نتایج تحقیق بیانگر کارایی خوب باگاس نیشکر به عنوان جاذب طبیعی در حذف کدورت از آب رودخانه کارون است.*

واژه های کلیدی: *باگاس نیشکر ، جاذب طبیعی ، کدورت ، تصفیه آب*

مقدمه

آب خالص و غیر آلوده نیاز اساسی همه‌ی موجودات زنده است. هدف از تصفیه آب ، تامین آبی است که از نظر میکروبی و شیمیایی سالم باشد. آب مورد استفاده در منزل بایستی از لحاظ زیبایی شناختی (کدورت ، رنگ ، بو و طعم) قابل قبول باشد. در این راستا کدورت بدلیل مشکلات زیبایی شناختی و نیز ایجاد اختلال در امر گندزدایی آب باید حذف گردد. عوامل ایجاد کننده کدورت شامل ترکیبات رنگی ، ذرات رس ، ارگانیسمهای میکروسکوپی ، مواد آلی حاصل از فساد مواد گیاهی یا مواد زاید شهری می باشد. این ذرات کلوئید نامیده می‌شوند که بخش عمده‌ای از ذرات غیرقابل ته نشین را تشکیل می‌دهند[۱]. درحال حاضر ، تکنیک‌های مختلفی برای حذف کدورت و الاینده‌های خطرناک وجود دارد. تکنیک‌هایی مانند لخته‌شدن، انعقاد ، بارندگی شیمیایی ، تبادل یونی ، اسمز معکوس ، الکتروشیمی ، فرایندهای پیشرفته‌ی اکسیداسیون ، اولترافیلتراسیون و روش‌های بیولوژیکی است[۲]. برخی از اشکالاتی که در این روش‌ها وجود دارند عبارتند از: بازده پایین حذف ، تولید زیاد لجن فاضلاب ، تولید محصولات جانبی سمی و همچنین افزودن مواد شیمیایی

*www.reyhane.sadati76@gmail.com

بالقوه سمی به محیط[۳]. طی سالیان اخیر، تحقیقات زیادی در مورد استفاده از جاذب‌های مختلف برای تصفیه فاضلاب انجام شده‌است. روش جذب بدلیل کارایی بالا و ارزان بودن، موثرترین و مقرون به صرفه‌ترین روش شناخته شده‌است[۴]. ضایعات کشاورزی به عنوان جاذب لیگنوسلولوزیک نام‌گذاری می‌شوند. ماده لیگنوسلولزیک توسط الیاف طبیعی تشکیل می‌شود. بیشتر ساختار آن عمدتا توسط ساختارهای پلیمری طبیعی لیگنین، سلولز و همی‌سلولز تشکیل شده‌است. پوست موز، پوست بادام و زردآلو، پوست اکالیپتوس، پوسته نارگیل، الیاف نیشکر و پوست کاج جاذب‌های مختلف لیگنوسلولزیک هستند و مشخصات و نوارهای جذب مشترکی دارند[۵,۶]. تفاله نیشکر جاذبی طبیعی است که محصول جانبی صنعت نیشکر است که پس از استخراج شکر از نیشکر بصورت قطعات ریز تراشهٔ چوب و به رنگ زرد کاهی بدست آمده‌است. اصطلاحا (SCB) یا همان باگاس نامیده میشود[۷]. باگاس حاوی مقادیر زیادی کربن فعال می‌باشد که می‌تواند به عنوان جایگزین کربن فعال (AC) باشد. کربن فعال (AC) ماده‌ای شیمیایی است که دارای سطح بسیار بالا و انواع مختلفی از گروه‌های فعال‌کننده سطح (هیدروکسیل، اسید کربوکسیلیک، کربنیک و غیره) است. بنابراین، با توجه به سطح بالا، ساختار متخلخل، ظرفیت جذب بالا AC به عنوان ماده منحصر به فردی برای جذب آلاینده در نظر گرفته می‌شود[۸]. محققان همیشه بدنبال جایگزینی مناسب برای AC بوده‌اند. که غیر خطرناک، ارزان و سازگار با محیط زیست باشد[۹]. باگاس نیشکر (SCB) به دلیل داشتن سایت‌های جذب مانند گروه‌های کربوکسیلیک، کربونیل، آمین و هیدروکسیل، می‌تواند آلاینده‌های موجود در آب را جذب کند[۱۰]. این پسماند میتواند برای تولید مواد با ارزش مختلفی از قبیل کمپوست، بیواتانول، نئوپان، علوفه دام، تولید کاغذ، نانوسلولز، کربن فعال، حذف رنگها و آلودگیها و سایر موارد به کار برده‌شود. هدف از مطالعه‌ی حاضر بررسی کارایی جاذب باگاس نیشکر در حذف کدورت آب رودخانه است. اثرات پارامترهای مختلف مانند دوز جاذب، pH، زمان تماس و اثر دما مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای بدست‌اوردن حداکثر جذب تعیین شد.

بخش تجربی

در این تحقیق از باگاس نیشکر، باقی مانده‌ی محصول شکر از شرکت کشت و صنعت نیشکر خوزستان، آب جاری رودخانه کارون، خاک رس حاصل از گل و لای رودخانه کارون، هیدروکلریک اسید ۱N، سود ۱N، آسیاب برقی خانگی، استیرر، pH متر مدل Wtw، دستگاه جارتست مدل Laviband، دستگاه کدورت سنج HACH مدل ۲۱۰۰N استفاده شد.

باگاس نیشکر با آب تصفیه‌شده شستشو داده شد، سپس به مدت ۴۸ ساعت در هوای ازاد قرار گرفت تا خشک شد سپس قسمتی از باگاس خشک شده با استفاده از آسیاب برقی خانگی خرد و پودر الک شده تا اندازه ذرات مورد نظر (۰,۶۵ تا ۱۲,۲۵ میلی متر) بدست آمد. محلول‌هایی با کدورت ۱۰۰NTU و ۳۰۰NTU و ۷۰۰NTU با ترکیب خاک رس و آب تصفیه شده ساخته شدند.

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از دستگاه جارتست در تصفیه‌خانه آب اهواز صورت پذیرفت. در هر مورد آزمایش از بشرهای ۱ لیتری استاندارد حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه آب مورد نظر استفاده شد و سپس آزمایش‌های لازم صورت پذیرفت. به منظور بررسی شکل جاذب و غلظت اولیه جذب شونده آزمایش جار برروی نمونه‌های محلول آب و خاک رس با کدورت‌های ساختگی ۱۰۰NTU و ۳۰۰NTU و ۷۰۰NTU و با شکل‌های مختلف باگاس (سالم با قطر(۱۲/۲۵ تا ۸/۲۵) میلی‌متر و خرد با قطر(۲/۵ تا ۱/۹) میلی‌متر و پودر با قطر (۰/۸۵ تا ۰/۶۸) میلی‌متر) انجام گرفت. و بالاترین جذب در حالت خرد شده باگاس صورت پذیرفت. در مابقی آزمایش‌ها مبنا، محلولی با کدورت ۱۰۰NTU در نظر گرفته‌شد. به منظور تعیین دوز بهینه جاذب، دوزهای مختلفی از باگاس (۱g/l و g/l ۲ و ۳g/l و ۴g/l) به نمونه‌های محلول به کدورت ۱۰۰NTU اضافه شد و آزمایش جار برروی نمونه‌ها انجام گرفت. پس از تعیین دوز جاذب بهینه، به منظور تعیین pH از سود و هیدرو کلریدریک با غلظت ۱N استفاده شد. سپس آزمایش جار برروی نمونه‌های محلول با pHهای مختلف ۹-۷-۵/۸ صورت پذیرفت.

برای بررسی زمان تماس بهینه، نمونه‌های محلول با مقدار بهینه جاذب و در pH بهینه تحت فرایند اختلاط سریع با سرعت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه، طی زمان یک دقیقه قرار گرفتند. سپس طی مرحله‌ی اختلاط کند، سرعت اختلاط به ۴۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه کاهش یافت. سپس محلول‌ها در زمان‌های ۱۵ دقیقه و ۳۰ دقیقه و ۵۰ دقیقه استراحت داده شدند. برای بررسی اثر دما، نمونه‌های محلول با مقدار بهینه جاذب و زمان تماس بهینه و در pH بهینه تحت فرایند اخلاط سریع با سرعت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه، طی زمان یک دقیقه قرار گرفتند. سپس طی مرحله‌ی اختلاط کند، سرعت اختلاط به ۴۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه کاهش یافت. سپس یک محلول در دمای ۲۵°C به مدت ۳۰ دقیقه استراحت داده شد و دو محلول دیگر توسط استیرر در زمان ۳۰ دقیقه با دماهای ۳۵°C و ۴۵ °C استراحت داده شدند. (هر پارامتر با تغییر پارامترهای مورد مطالعه و ثابت نگه‌داشتن دیگر پارامترها انجام شد. پس از پایان یافتن آزمایش‌ها نمونه‌برداری برای تعیین کدورت، از ۵ سانتی متری زیر سطح آب توسط پیپت انجام شد.

نتایج و بحث

عملکرد یک جاذب بستگی به عواملی نظیر ساختار فیزیکی جاذب، ساختار شیمیایی جاذب،گروههای عاملی روی سطح جاذب، شیمی ماده جذب شونده و نهایتاً شرایط مختلفی مانندpH، دما، زمان تماس و غلظت محلول جذب شونده دارد. لذا در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و جهت بررسی میزان کاربردی بودن روش از آب رودخانه به عنوان محیط حقیقی استفاده شده است.

در این بخش، نتایج به دست آمده در رابطه با تعیین دوز جاذب بهینه، تعیین دمای بهینه، تعیین زمان تماس بهینه و تعیین pH بهینه ارائه شده است. برای بررسی جامع تر، برخی از نتایج این تحقیق با داده‌های سایر محققین مقایسه گردید.

۱- بررسی غلظت محلول جذب شونده و اثر قطر ذرات جاذب

آزمایشاتی برای بررسی میزان جذب با قطرهای مختلف ذرات جاذب، در غلظت‌های مختلف محلول، با کدورت‌های مختلف صورت پذیرفت (جدول۱). بابررسی نتایج حاصل از این مرحله از آزمایشات مشاهده شد که جاذب در کدورت‌های بالاتر عملکرد بهتری خواهد داشت. در مقاله‌ای مشاهده شد که میزان جذب با افزایش غلظت اولیه افزایش می یابد و این ممکن است به دلیل افزایش نیروی انتقال جرم باشد که اجازه می دهد که مولکول‌های الاینده موجود در محلول بیشتری روی سطح جاذب جذب شوند[۱۱]. در فرایند جذب هرچه اندازه مولکول ماده جذب شونده کوچکتر باشد، راحتتر و سریعتر وارد خلل وفرج جاذب می‌شود، نکته قابل ذکر در مورد ماده جاذب این است که از آنجایی که هرچه اندازه خلل و فرج بزرگتر باشد، مولکولهای بزرگتر نیز جذب می‌شوند و هرچه اندازه خلل و فرج کوچکتر باشد، میزان مولکول‌های ریزتر بیشتر خواهد بود. نوع ماده جاذب بایستی متناسب با مولکول‌های جذب شونده انتخاب شود[۱۲]. اندازه ذرات و سطح جسم جاذب، مهمترین خصوصیت ماده جاذب مورد استفاده است. معمولا مواد جاذب دارای خلل و فرج زیادی در سطح خود می‌باشند و دانه‌های آنها نیز به شکل کروی و یا اشکال نامنظم می‌باشد. به طور کلی با کاهش اندازه ذرات جاذب، میزان جذب افزایش می‌یابد، علت این امر افزایش سطح تماس جاذب با مواد جذب شونده است[۱۳]. طبق (جدول ۱)، ذرات جاذب با قطر (۲/۵ تا ۱/۹) میلی‌متر، بیشترین میزان ظرفیت جذب جاذب را از خود نشان داد و با افزایش قطر از۳ میلی‌متر به دلیل کاهش سطح ویژه جاذب مقدار جذب کاهش خواهد یافت. همچنین طبق (جدول ۱) مشاهده شد در قطر ۱میلی‌متر میزان ظرفیت جذب کمتر از حالت بهینه بوده است.

علت این رخداد را این گونه میتوان توجیه کرد که، با کاهش قطر ذرات جاذب از حالت بهینه به بعد، در اثر اختلاط ناشی از همزن و افزایش برخورد ذرات جاذب با یکدیگر، به سبب هم نامی بار الکتریکی یون‌های جذب شده بر روی جاذب، دفع میان یون‌های جذب شده نیرویی را اعمال می کند که موجب برگشت یون‌های جذب شونده به محلول می‌شوند[۱۴].

نتایج حاصل از بررسی قطرهای مختلف جاذب مشاهده شد که با باگاس خرد با قطر (۲/۵ تا ۱/۹) میلی‌متر، بهترین جذب صورت میگیرد. با بررسی (جدول ۱) مشاهده شد که راندمان حذف در کدورت ۷۰۰NTU حدود ۸۳٪، راندمان حذف در کدورت ۳۰۰NTU حدود ۵۶٪ و راندمان حذف در کدورت ۱۰۰NTU حدود ۳۳٪ است.

جدول ۱- بررسی غلظت جذب شونده و تغییرات قطر جاذب

کدورت ثانویه (NTU)	کدورت اولیه (NTU)	کدورت ثانویه (NTU)	کدورت اولیه (NTU)	کدورت ثانویه (NTU)	کدورت اولیه (NTU)	قطر جاذب mm
197	700	140	300	73	100	باگاس باقطر(۸/۲۵ تا ۱۲/۲۵)
120	700	133	300	67	100	باگاس با قطر(۱/۹ تا ۲/۵)
188	700	164	300	92	100	باگاس با قطر(۰/۶ تا ۰/۸)

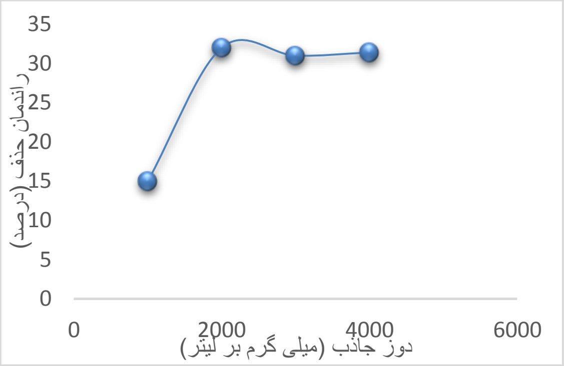
۲- دوز جاذب

به طور کلی، دوز جاذب بالا سایت‌های جذب کننده قابل تبادل بیشتری را فراهم می کند. با این حال، دوز بیش از حد جاذب همچنین می‌تواند میزان جذب را به دلیل تداخل ناشی از تعامل سایت‌های فعال جاذب کاهش دهد[۱۵]. (نمودار ۱) نشان داد که افزایش دوز باگاس از ۱ گرم بر لیتر به ۲ گرم بر لیتر منجر به افزایش حذف کدورت از ۱۵ درصد به ۳۲ درصد می‌شود. با این حال، افزایش بیشتر در دوز جاذب افزایش معنی داری در راندمان حذف نداشت. این به دلیل اتصال تقریباً تمام ذرات ناخالصی به سطح جاذب است که به حالت تعادل می‌رسد[۱۶].

(نمودار ۱) اثرات دوز جاذب در حذف کدورت با استفاده از جاذب SCB را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در بهترین حالت یعنی هنگامی که غلظت باگاس ۲ گرم بر لیتر بود، حذف کدورت معادل ۳۲ درصد حاصل شد. در فرایند تصفیه آب استفاده از ۲ گرم دوز جاذب نسبت به ۴ گرم، صرفه اقتصادی داشته و هزینه عملیاتی را کاهش خواهد داد.

جدول۲-بررسی اثر دوز جاذب

کدورت ثانویه (NTU)	کدورت اولیه (NTU)	مقدار جاذب (g/l)
85.0	100	1
68.0	100	2
69.0	100	3
68.6	100	4



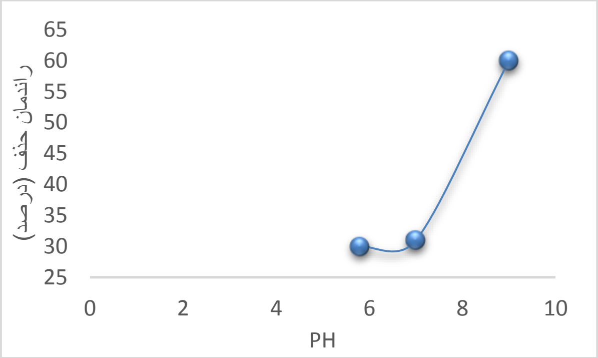
نمودار ۱- تاثیر دوز جاذب بر راندمان حذف

۳- pH

درجه یونیزاسیون جاذب توسط pH محلول به دلیل وجود اسید ضعیف یا باز ضعیف تعیین می‌شود[۱۷]. SCB بازدهی متفاوتی را برای حذف کدورت و ناخالصی‌ها در محدوده وسیعی از pH نشان دهد. همانطور که در (نمودار ۲) برای جذب کدورت مورد مطالعه به عنوان تابعی از pH نشان داده شد، واضح است که در مقادیر pH پایین (pH< ۵/۰) باگاس تمایل بسیار کمی برای جذب کدورت و کلیه ناخالصی‌ها دارد و این به دلیل پروتون شدن گروههای عملکردی جاذب یا رقابت H+ با یونهای محلول در محلهای اتصال است[۱۹,۱۸]. به عبارت دیگر در مقادیر(pH< ۵/۰) حضور بیش از حد یون‌های هیدروژن در محلول اسیدی، محل‌های اتصال جاذب را احاطه کرده و جذب را کاهش می دهد[۲۰]. این مقادیر جذب با افزایش pH از ۵،۰ به ۹،۰ افزایش یافت. ظرفیت جذب در حدود pH ۹،۰ به حداکثر مقادیر خود رسیده و تقریباً ثابت مانده است. افزایش pH>۹ همچنین باعث کاهش جذب ناخالصی به دلیل بارش یون‌های هیدروکسید و نیروی دافعه بین آنیونهای موجود در محلول و بارهای OH در سطح جاذب می‌شود[۲۱].

جدول ۳-بررسی اثر pH

کدورت ثانویه (NTU)	کدورت اولیه (NTU)	pH
70	100	pH 5.8
69	100	pH 7
40	100	pH 9



نمودار ۲- تاثیر pH بر راندمان حذف

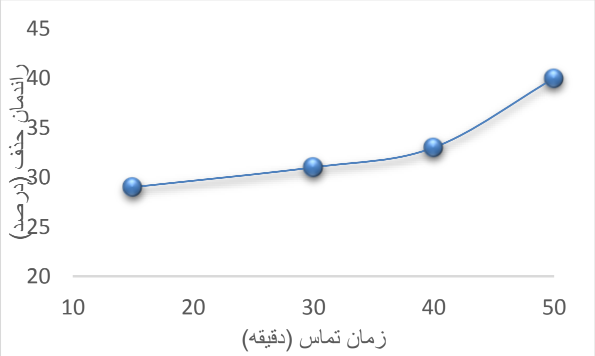
(مقدار باگاس=۲g/l)

۴- اثر زمان تماس بر میزان حذف

با افزایش زمان تماس، مقدار جذب بدلیل تماس بیشتر مواد جذب شونده با جاذب افزایش می‌یابد[۲۲]. حذف کدورت توسط باگاس (نمودار۳) با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. راندمان حذف در طول ۷۰دقیقه را می توان ناشی از در دسترس بودن مکانهای فعال آزاد در سطوح جاذب دانست[۲۳,۱۷]. اگر زمان تماس و مخلوط کردن در حد مناسبی باشد سرعت جذب افزایش یافته و انتشار درون خلل و فرج‌ها به خوبی انجام می‌شود. اما اگر تلاطم کمی بین جاذب و سیال برقرار باشد، چون لایه سطحی مایع اطراف ذره نازک بوده فرایند جذب به خوبی انجام نمی‌شود[۲۵,۲۴]. با افزایش بیشتر زمان تماس کاهش جذب اتفاق می‌افتد زیرا مکان‌های اتصال اشغال می‌شوند و بدلیل کاهش دردسترس بودن مکان‌های فعال آزاد، سرعت جذب کند خواهد شد[۲۶].

جدول٤- بررسی اثر زمان تماس

کدورت ثانویه (NTU)	کدورت اولیه (NTU)	زمان تماس (min)
71	100	15
69	100	30
66	100	40
60	100	50



نمودار۳- تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف

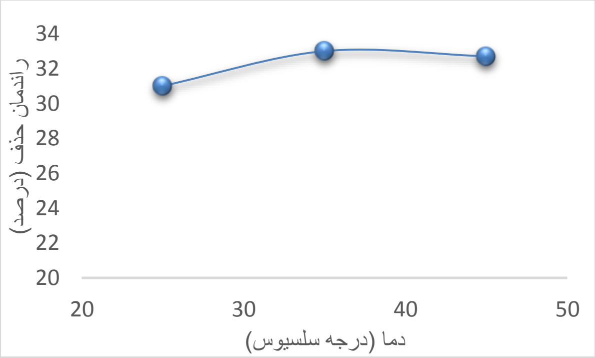
(مقدار باگاس g/l ۲ و pH ۹)

۵- اثر دما

با بررسی (جدول ۵) و (نمودار ۴) مشاهده می‌شود که افزایش دما تاثیری بر افزایش جذب نداشته و با در نظر گرفتن هزینه‌های عملیاتی فرایند تصفیه آب، دمای ۲۵ $^{\circ}C$ به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شد.

جدول۵- بررسی اثر دما

کدورت ثانویه (NTU)	کدورت اولیه (NTU)	دما (°c)
69.0	100	25
67.0	100	35
67.3	100	45



نمودار٤- تاثیر دما بر راندمان حذف

(مقدار باگاس g/l ۲ و pH ۹ و زمان تماس min ۵۰)

دما عامل دیگری در روند جذب است که برآورد پارامترهای ترمودینامیکی را فراهم می‌کند. بر اساس پارامترهای ترمودینامیکی، می‌توان مکانیسم جذب فیزیکی یا شیمیایی را پیش بینی کرد و دامنه دمایی را که در آن جذب کننده نویدبخش است یا خیر، بررسی کرد. مقدار مثبت ΔH° نشانگر ماهیت گرمایی است که در اثر درجه حرارت بالاتر ایجاد می‌شود، که روند جذب را افزایش می‌دهد. در مقابل، مقدار منفی ΔH°ماهیت گرمازایی را نشان می‌دهد، که در آن ظرفیت جذب در دمای بالاتر کاهش می‌یابد [۲۷]. از معادله وانت هاف معمولاً در مطالعات جذب برای محاسبه ΔG° استفاده می‌شود همانطور که در معادله نشان داده شده است: (۱) و (۲) و (۳) و (۴)

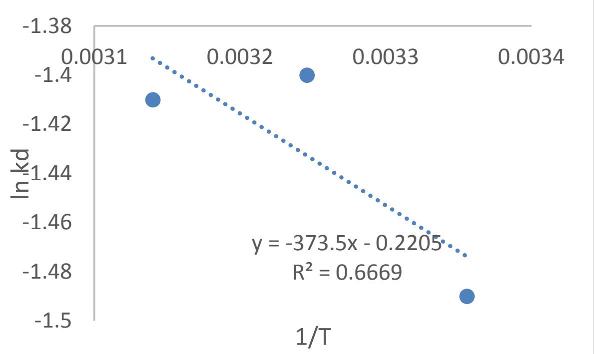
$$k_d = q_e/c_e \quad (۱)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (۲)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (۳)$$

$$\ln k_d = \Delta S^{\circ}/R - \Delta H^{\circ}/RT \quad (۴)$$

ΔG° تغییر انرژی گیبس است، ΔH° تغییر آنتالپی است، ΔS° تغییر آنتروپی است، ثابت R ثابت جهانی گاز است ۸/۳۱۴(J/K.mol) و T دمای مطلق کلوین و K ثابت تعادل ترمودینامیک است.



نمودار۵- منحنی مقادیر 1/T در مقابل $\ln k_d$ به منظور بدست آوردن پارامتر های ترمودینامیکی

مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب $(-\Delta H^{\circ}/R)$ و عرض از مبدا $(\Delta S^{\circ}/R)$ نمودار $\ln k_d$ برروی 1/T محاسبه شده است. مقادیر منفی تغیر انرژی آزاد نشان می‌دهد در طبیعت امکان پذیر و

مطلوب است . همچنین مقادیر مثبت آنتالپی نشان دهندهی طبیعت گرماگیر فرآیند جذب در محدوده دمایی مورد مطالعه است. مقادیر مثبت آنتروپی نشان می‌دهد که در طول واکنش جذب بی‌نظمی مولکول‌های آلاینده و جاذب در محلول افزایش می‌یابد(جدول۶)[۲۸].

جدول٦- پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب کدورت روی باگاس در دماهای مختلف

T(K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/K.mol)	R^2
298				
308	-1366.8	3105.28	15.007	0.667
318				

۶-ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی برای توصیف برهم‌کنش مولکولهای جذب شونده و جاذب مطرح می‌شود و نشان می‌دهد که در هنگامی که فرآیند جذب سطحی به حالت تعادل رسیده، مولکول‌های جذب شده بین فاز مایع و جامد چگونه پخش می‌شوند. در این تحقیق، ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ و تمکین برای بررسی رفتار جذب سطحی مورد مطالعه قرار گرفته شد. این ایزوترمها در شرایط بهینه انجام شد و با استفاده از معادله(۵) و (۶) مقدار q_e (mg/gr) بدست آمد[۲۹].

$$q_e = (C_o - C_e)V/w \qquad (۵)$$

$$1mg/l\ (ppm) = 3NTU \qquad (۶)$$

C_o= غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول (mg/L)

C_e= غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول (mg/L)

V= حجم محلول آنالیت بر حسب لیتر (L)

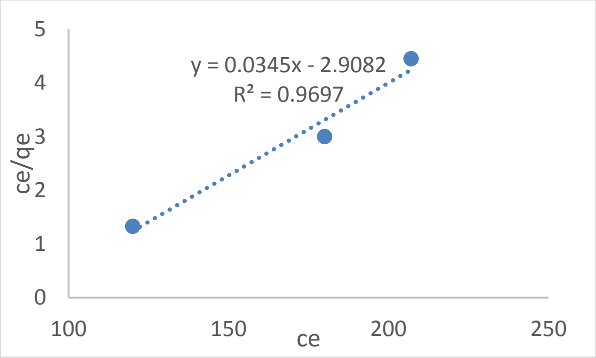
w= وزن جاذب بر حسب گرم (g)

۱-۶-ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر براین فرض استوار است که بر روی سطح جاذب تعداد مکان‌های معینی جهت جذب سطحی، با انرژی خاص وجود دارد. در صورت وجود پیوندهای فیزیکی و یا شیمیایی قوی در مکان‌های جذب سطحی به طوری که از جابجایی مولکولهای جذب سطحی شده در طول سطح جاذب جلوگیری کند یک جذب سطحی تک لایه بوجود می‌آید. مولکول‌های جذب سطحی شده هیچ‌گونه برهم‌کنشی با یکدیگر ندارند. معادله کلی این ایزوترم[۲۹]:

$$C_e/q_e = 1/q_{max} K_L + C_e/q_{max} \qquad (۷)$$

برای ایزوترم لانگمویر ابتدا مقادیر C_e، q_e، C_e/q_e محاسبه و سپس نمودار C_e/q_e در برابر C_e رسم می‌شود. نتایج در (جدول۷) و (نمودار۶) آورده شده است. از روی نمودار مقدار R^2 و خطی بودن نمودار مورد بررسی قرار می گیرد.



نمودار ۶- مدل ایزوترم جذب لانگمویر

(شرایط:حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر، pH=۹، مقدار جاذب ۲ گرم، زمان تماس ۵۰ دقیقه)

مقادیر K_L(ثابت لانگمویر برحسب لیتر بر میلی گرم)با توجه به عرض از مبدا نمودارها و q_m(بر حسب میلی گرم بر گرم)با استفاده از شیب محاسبه می‌شود.

جدول۷- پارامترهای مربوط به ایزوترم لانگمویر

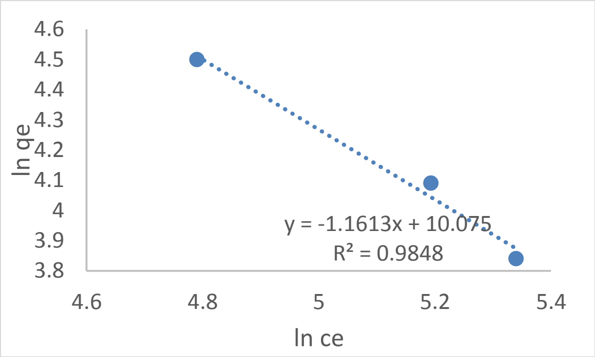
Qmax	K_L(L/mg)	R^2
28.98	-0.012	0.9697

با توجه به مقدار R^2 و خطی بودن نمودار مشخص گردید که فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.

۲-۶- ایزوترم فروندلیچ

یکی دیگر از مدل‌های ایزوترمی مهم در جذب سطحی، ایزوترم فروندلیچ است که با استفاده از معادله(۸) بدست می آید، که K_f ثابت فروندلیچ بوده و بستگی به ظرفیت جذب جاذب دارد و $1/n$ نشان دهنده جذب سطحی مطلوب است.برای این ایزوترم $\log q_e$ نسبت به $\log C_e$ رسم می‌شود. نتایج حاصل از این تحقیق در (جدول۸) و (نمودار۷) آورده شده است[13].

$$\text{Log } q_e = \text{Log}K_F + 1/n \text{ Log}C_e \qquad (۸)$$



نمودار۷- مدل ایزوترم جذب فروندلیچ

(شرایط:حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر، pH=۹، مقدار جاذب ۲ گرم، زمان تماس ۵۰ دقیقه)

مقادیر K_f(ثابت فروندلیچ برحسب لیتر بر میلی گرم) با توجه به عرض از مبدا نمودار و n با استفاده از شیب محاسبه می‌شود.

جدول ۸- پارامترهای مربوط به ایزوترم فروندلیچ

n	K_F(L/mg)	R^2
-0.86	0.24×10^5	0.9848

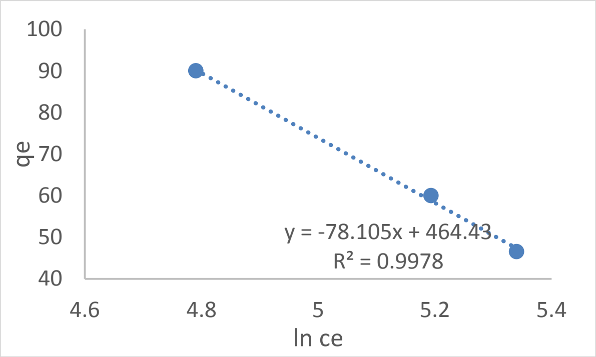
با توجه به مقدار R^2 و مقدار کمتر از یک برای n مشخص گردید که فرایند جذب از ایزوترم فروندلیچ نیز تبعیت می کند.

۳-۶- ایزوترم تمکین

ایزوترم تعادلی تمکین به بررسی اثرات برخی از برهمکنش‌های غیرمستقیم بین ماده جذب شونده و جاذب می‌پردازد. معادله خطی مدل ایزوترم تمکین در (معادله ۹) نشان داده شده است [۱۳].

$$q_e = B\ln k_T + B\ln(C_e) \qquad (۹)$$

در این معادله K_T ثابت پیوند تعادلی متناظر با حداکثر انرژی پیوند (L/g) و B ثابت تمکین $(B=RT/b_T)$ وابسته به گرمای جذب است که در آن R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K) وT درجه حرارت مطلق (K) هستند.



نمودار۸- مدل ایزوترم جذب تمکین

(شرایط:حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر، pH=۹، مقدار جاذب ۲ گرم، زمان تماس ۵۰ دقیقه)

مقادیر B و k_T از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی q_e در مقابل $\ln C_e$بدست می آیند.

جدول۹- پارامترهای مربوط به ایزوترم تمکین

B	k_T(L/g)	R^2
-78.48	2.6×10^{-3}	0.9978

با توجه به مقادیر مطلوب R^2و حالت خطی نمودار و k_T مناسب مشخص گردید که فرایند جذب از ایزوترم تمکین تبعیت می کند.

۷- مطالعه سینتیک جذب سطحی

۷-۱-مدل سینتیک شبه مرتبه اول

معادله سینتیکی شبه مرتبه اول طبق معادله (۱۰) بیان می‌شود.

$$Log (q_e- q_t)=Logq_e – (k_1/2.303)t \quad (۱۰)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب مقدار ماده جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم در هر واحد جرمی از جاذب به صورت تعادلی و در زمان است. که طبق معادله های (۱۲,۱۱) محاسبه می‌شوند.

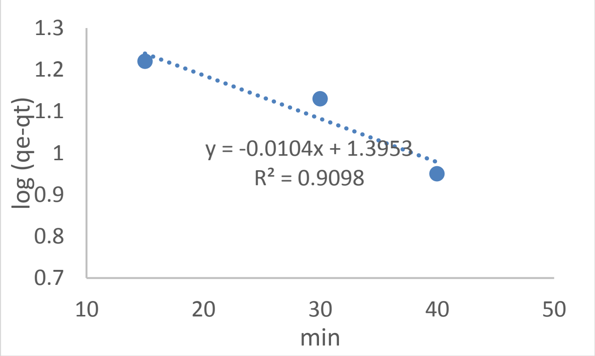
$$q_e=(C_o-C_e)v/w \quad (۱۱)$$

$$q_t=(C_o-C_t)v/w \quad (۱۲)$$

که C_t غلظت آنالیت در فاز محلول بر حسب زمان t است.

این مدل با رسم نمودار $Log (q_e- q_t)$ بر حسب t به دست می‌آید. K_1 ثابت سرعت بر حسب دقیقه از طریق شیب و q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم با استفاده از عرض از مبدا معادله(۱۰) بدست می آید[۳۰].

عرض از مبدأ= $Log q_e$ و شیب= k_1/۲/۳۰۳



نمودار۹- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مقادیر R^2، q_e و K_1 با توجه به معادلات خط محاسبه و در (جدول ۱۰) آمده‌است. مقدار R^2 مطلوب و مقادیر q_e محاسبه شده و q_e تجربی اصلا نزدیک به هم نمی‌باشند. پس می توان نتیجه گرفت که داده‌ها از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت نمی کنند.

جدول ۱۰-پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول

$K_1(min)$	$q_e(mg/g)$ محاسبه شده	$q_e(mg/g)$ تجربی	R^2
0.023	$10^{43.34}$	60	0.9098

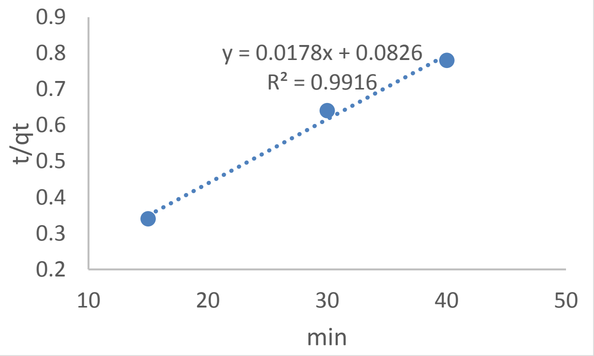
۷-۲-مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم طبق معادله (۱۳) بیان می‌شود.

$$t/q_t=(1/q_e)t+ (1/ k_2 q_e^2) \quad (۱۳)$$

این مدل با رسم نمودار t/q_t بر حسب t به دست می‌آید. k_2 ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برحسب گرم بر میلی‌گرم در دقیقه از طریق عرض از مبدا و q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم با استفاده از شیب معادله(۱۳) بدست می‌آید[۳۰].

عرض از مبدأ = $1/ k_2 q_e^2$ و شیب= $1/ q_e$



نمودار ۱۰- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

مقادیر R^2، q_e و K_1 با توجه به معادلات خط محاسبه و در (جدول ۱۱) آمده است. مقدار R^2 مطلوب و مقادیر q_e محاسبه شده و q_e تجربی تقریبا نزدیک به هم می‌باشند. پس می‌توان نتیجه گرفت که داده‌ها از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کنند.

جدول ۱۱- پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم

$K_2(g/mg.min)$	$q_e(mg/g)$ محاسبه شده	$q_e(mg/g)$ تجربی	R^2
3.79×10^{-3}	56.18	60	0.9916

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش می‌تواند به شرح زیر خلاصه شود: باگاس نیشکر با دارا بودن فوایدی از قبیل سازگاری با محیط زیست، کم هزینه بودن، فراوان بودن و عدم تولید لجن، به عنوان جاذبی مناسب در مقایسه با دیگر جاذب‌ها برای حذف آلودگی‌ها و کدورت از آب رودخانه و پساب است. در نتایج آزمایش‌ها مشاهده شد که بیشینه ظرفیت جذب این جاذب در شرایط بهینه جذب یعنی pH ۹، زمان تماس ۵۰ و دوز جاذب ۲ گرم برلیتر، ۲۸/۹۸ میلی گرم برگرم بوده است. داده‌های تجربی نشان دادند که تعادل جذب به وسیله‌ی مدل ایزوترم تمکین و لانگمویر و فرویندولیچ با ضریب همبستگی بیشتر از ۰/۹ قابل توصیف است. نتایج بررسی سینتیک نشان داد که سینتیک جذب از مدل‌های شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی بالا ۰/۹۹۱۶ پیروی می‌کند. پارامترهای ترمودینامیک اندازه‌گیری شده نشان داده‌اند که فرآیند جذب مورد نظر در طبیعت خود به خودی، مطلوب و گرماگیر می‌باشد و با افزایش بی‌نظمی همراه است. پس از بررسی شرایط بهینه آزمایش برروی نمونه‌ی واقعی انجام شد و کدورت محاسبه شده از مقدار ۷۷ NTU به ۳۰/۲ NTU کاهش یافت وراندمان حذف ۶۰٪ مشاهده شد و مشاهده شد که هرچه میزان کدورت و آلودگی بیشتر باشد عملکرد جاذب بهتر است. این مطالعه به وسیله محلول با کدورت مصنوعی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد.

منابع

[1] Singh NB., Nagpal G., Agrawal S. Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation.*, 11 187–240(2018).

[2]Harripersadtha Ch., Musongea P., Moisés I. The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions, *South African Journal of Chemical Engineering.*, 34: 142-150: (2020).

[3] Priyatharishini M., Mokhtar NM. Performance of jackfruit (Artocarpus heterophyllus) peel coagulant in turbidity reduction under different pH of wastewater, *Materialstoday:proceedings.*, 46(5): 1818-1823, (2021)

[4] Singh S., Wasewar KL., Kansal SK. Low-cost adsorbents for removal of inorganic impurities from wastewater, *Inorganic Pollutants in Water.*, Pages 173-203(2020).

[5]Abdolali A., Guo WS., Ngo HH., Chen SS., Nguyen NC., Tung KL. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review, *Bioresour Technol.*, 160: 57-66(2014).

[6] Neris JB., Luzardo FHM., Silva FGP. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review, *Chemical Engineering Journal.*, 357 404–420(2019).

[7] Solimana EM., Ahmed SA., Fadl AA. Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe(III) and heavy-metal ions from natural water samples, *Arabian Journal of Chemistry.*, 4(1): 63-70(2011).

[8] Othmani A., John J., Rajendran H. Biochar and activated carbon derivatives of lignocellulosic fibers towards adsorptive removal of pollutants from aqueous systems: Critical study and future insight, *Separation and Purification Technology.*, 274(1): 119062 (2021).

[9] Pollard SJT., Fowler GD., Sollars CJ., Perry R. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Science of The Total Environment.*, 116 (1–2, 1): 31-52 (1992).

[10] Khoramzadeh E., Nasernejad B., Halladj R. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, 44: 266-269 (2013).

[11] Duan C., Ma T., Wang J. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review, *Journal of Water Process Engineering.*, 37: 101339 (2020).

[12] Alipal J., Muhamad MS., Chuan L Te., Rudi NN., Omar S., Hamidon N.,Hamid NHA., Sunar NM., Ali R., Hrun H. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents, *Heliyon.*, 6: e0504926 (2017).

[13] Demiral H., Gunduzoglu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology Journal.*, 101:1675-1680(2010).

carbofuran from an aqueous solution, *New Carbon Materials.,* 29(1): 47-54 (2014).

[25] Abdelfattah I., Ismail AA., Sayed F Al, et al. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.,* 176-183 (2016).

[26] Al-Ghouti MA., RushdhaSalih N. Application of eggshell wastes for boron remediation from water, *Journal of Molecular Liquids.,* 256(15): 599-610 (2018).

[27] Sadeek SA., Negm NA., Hefni HHH. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures, *International Journal of Biological Macromolecules.,* 81: 400-409 (2015).

[28] MariamJacob M., Ponnuchamy M. Bagasse based biochar for the adsorptive removal of chlorpyrifos from contaminated water, *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8(4): 103904 (2020).

[29] Katal R., SharifzadehBaei M., TaherRahmati H. Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.,* 18(1): 295-302 (2012).

[30] Sarkar M., Majumdar P. Application of response surface methodology for optimization of heavy metal biosorption using surfactant modified chitosan bead, *Chemical Engineering Journal.,* 175: 376-387 (2011).

[14] Ali I., Asim M., Khan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management.,* 113 (30): 170-183 (2012).

[15] Ezeonuegbu BA., Machido DA., Whong CMZ. Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies, *Biotechnology Reports* ., 30: e00614 (2021)

[16] Esfandiara N., Nasernejad B., Ebadia T. Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.,* 20: 3726-3736 (2014).

[17] Hafshejani LD., Hooshmand A., Naseri AA. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcanebagasse biochar. *Ecological Engineering.,* 95 : 101–111(2016).

[18] Katha PS., Ahmed Z., Alam R., Saha B., Acharjee A., Rahman MS. Efficiency analysis of eggshell and tea waste as Low cost adsorbents for Cr removal from wastewater sample, *South African Journal of Chemical Engineering.,* 37: 186-195 (2021)

[19] Wang Y., Lin S. and Juang R. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of hazardous materials.,* 102(2-3): 291-302. (2003).

[20] Bhattacharjee C., Dutta S., K.Saxena V. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent, *Environmental Advances.,* 2: 100007(2020).

[21] Arshad N., Imran S. Indigenous waste plant materials: An easy and cost-effective approach for the removal of heavy metals from water, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry.,* 3: 100040 (2020).

[22] Menya E., Olupot PW. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review, *Chemical Engineering Research and Design.,* 129: 271-296 (2018).

[23] Anastopoulos I., Pashalidis I., Hosseini Bandegharaei A., et al. Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions., *J. Mol. Liq.,* 295 (2019)

[24] Chang KL., Chih ChCh., Lin JH. Rice strawderived activated carbons for the removal of

Preparation of Biological Filter from Sugarcane Pulp (Bagasse) to Remove Turbidity in Ahvaz City

Reyhaneh Sadati [a]*, Roohan Rakhshaee [b]

[a] *Master student of Applied Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Guilan, Guilan, Iran*

[b] *Associate Professor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Guilan, Guilan, Iran*

Abstract*:*

Bagasse is a fibrous substance that is extracted from sugarcane in the form of fine wood chips, and this waste contains a large amount of activated carbon that can be used as an active adsorbent to absorb pollutants. The aim of this paper was to investigate the effect of sugarcane bagasse as an adsorbent in reducing turbidity of river water (raw water). This research was performed on a laboratory scale using a jar test device in Ahvaz water treatment plant. Three different forms of raw bagasse were prepared. After identifying the best form of bagasse, experiments were performed to evaluate the removal of turbidity. The experiments were based on variables such as absorbent dose, pH, adsorbent contact time and temperature effect. Optimal conditions for maximum adsorption were studied. Isotherm models were evaluated and the results of error function analysis showed that the obedience isotherm is the most appropriate model. The optimum pH for turbidity removal was observed at pH 9. The optimal dose of sugarcane bagasse was 2 g / l. The optimum temperature for turbidity removal was 25 ° C and the highest adsorption rate was observed at 50 min. Under optimal conditions, the calculated turbidity decreased from 77 NTU to 30.2 NTU, which is about 60%. The research results indicate the good performance of sugarcane bagasse as a natural adsorbent in removing turbidity from Karun river water.

Keywords: Sugarcane bagasse; Natural sorbent; Turbidity; Water purifier

---

*Corresponding author: reyhane.sadati76@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۴۶

مطالعه و بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریایی عصاره متانولی گیاه *Euphorbia bungie* (فرفیون شاهرودی) در منطقه مهنان واقع در خراسان شمالی

مجید حلیمی خلیل آباد[۱*]، صدیقه پیرایش[۲]،محبت نداف[۳]

۱-استادیار،دانشگاه کوثر بجنورد، دانشکده فنی مهندسی وعلوم پایه،گروه شیمی
۲- دانشجو،دانشگاه آزاد اسلامی واحد بجنورد، گروه شیمی
۳-استادیار،دانشکده علوم پایه،گروه زیست شناسی،دانشگاه پیام نور،تهران ،ایران

چکیده: *در این پژوهش، به بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریایی عصاره متانولی گیاه Euphorbia bungie (فرفیون شاهرودی) در منطقه مهنان واقع در خراسان شمالی پرداخته شده است. پس از تهیه عصاره متانولی با روش خیساندن، ویژگی‌های آنتی اکسیدانی آنها توسط روش‌های دی فنیل پیکریل هیدرازیل (DPPH)اندازه‌گیری شد و با IC_{50}عصاره متانولی گیاه فرفیون شاهرودی با غلظت های ۱، ۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱۲۵، ۰/۰۶۲۵ ، ۰/۰۳۱۲۵بدست آمده و با IC_{50} BHT و Vit C مقایسه گردید ومقدار IC_{50}عصاره متانولی برابر ۵/۰۴ میاشد. همچنین اندازه گیری میزان خاصیت آنتی باکتریال به روش چاهک های آگار انجام شد که با توجه به هاله عدم رشد عصاره متانولی که ۸ میلی متر اندازه گیری شد در مقایسه با کنترل مثبت (جنتامایسین) این گیاه نمی تواند به عنوان یک آنتی باکتریال بر روی این سویه از باکتریها اثر داشته باشد و خاصیت آنتی باکتری بر روی این سویه از باکتریها قابل ملاحظه نمی باشد.*

واژه های کلیدی: *آنتی‌اکسیدان، آنتی باکتریال، Euphorbia bungie.، عصاره متانولی، DPPH*

مقدمه

طی سالیان متمادی داروهای طبیعی خصوصاً گیاهان دارویی، اساس و حتی در برخی موارد تنها طریق درمان محسوب می‌شد و در عین حال مواد اولیه موجود در آنها در صنعت داروسازی مورد استفاده قرار می‌گرفت. در اوایل قرن حاضر، پیشرفت علم شیمی و کشف سیستم‌های پیچیده سنتز آلی منجر به توسعه صنعت داروسازی و جایگزینی شیمی درمانی شد. بدین طریق پزشکی مدرن توانست بسیاری از بیماری‌های غیر قابل علاج و غالباً مرگ‌آور را درمان کند. این مسئله خصوصاً در رابطه با بیماری‌های عفونی که به وسیله سولفامیدها، آنتی‌بیوتیکها و دیگر ترکیبات شیمیایی مداوا شده‌اند، بیشتر صدق می‌کند.

کشف گیاهان جدید از نمونه‌های آورده شده از سرزمین‌های دور، دستیابی به کاربردهای نوین به عنوان داروهای کمکی در درمان‌های شیمیایی یا آنتی‌بیوتیکی، پی بردن به ارزش بهداشتی گیاهان و بالاخره کشف مواد جدیدی نظیر ویتامین‌ها، هورمون‌ها، مواد ضدمیکروبی، ضدویروسی، ضدتوموری در میان گیاهان شناخته شده و یا گیاهانی که به تازگی کشف شده‌اند، بار دیگر در پیشرفت طب گیاهی کمک شایانی کردند [۱].

واژه گیاهان دارویی تنها به تسکین دهنده آلام مردم اطلاق نمی‌شود، بلکه این گیاهان در زیر گروه غذا به عنوان طعم دهنده-ها، نوشیدنی‌ها، شیرین کننده‌ها، رنگ طبیعی و حشره کش‌ها و

*majid_halimi@kub.ac.ir

همچنین به عنوان ماده اولیه محصولات آرایشی و بهداشتی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

کشت گیاهان دارویی در حال حاضر به عنوان شاخه مهمی از کشاورزی مطرح است که برای استخراج و تولید مواد اولیه‌ای که در ساخت داروهای موجود به کار می‌روند، صورت می‌گیرد. با توجه به موارد مذکور مشاهده می‌شود که در هیچ دوره‌ای توجه به گیاهان دارویی و اثرات کاربرد و طریقه استفاده از آنها کاملاً قطع نشده است.[۳]

مسئله و دغدغه در درمان آنتی‌بیوتیکی، مقاومت دارویی و پس ازآن عوارض جانبی می‌باشد. بر این اساس پس از انجام تحقیقات برروی اثرات گیاهان، بشر اقدام به بهره‌گیری از آنها در این مورد نموده است. مسئله دیگر نیاز بدن به ترکیبات آنتی‌اکسیدان است، زیرا آنتی‌اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که مانع فعالیت رادیکال‌های آزاد شده و یا سبب حذف آنها می‌شوند و سلول‌های بدن را از اثرات مخرب این ترکیبات در امان نگاه می‌دارند، از این رو با روند پیری و ابتلا به بیماری‌های مختلف مبارزه می‌کنند. در حقیقت آنتی‌اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که برای پیشگیری و یا کند نمودن آسیب‌های ناشی از واکنش‌های اکسیداسیون در بدن به کار می‌روند و به عنوان خنثی کننده رادیکال‌های آزاد عمل نموده و از این رو باعث پیشگیری از آسیب ناشی از این ترکیبات در بدن می‌شوند. از کارهای پژوهشی که بر روی این گیاه(Ephorbia Bungei) صورت گرفته است میتوان به کار پژوهشی آقای شکوهی‌نیا و همکارانش در سال ۲۰۱۱ و همچنین آقای عمرانی و همکارانشان در سال ۲۰۱۲ اشاره نمود.شکوهی نیا و همکارانش دو مشتق جاتروفان جدید و یک جاتروفان دی‌ترپنوئید شناخته شده از عصاره استونی قسمت‌های هوایی *Euphorbia bungei* را جدا نمودند همچنین یک دی‌ترپن لاتیران جدید از این گیاه را شناسایی کردند[۳] .عمرانی و همکارانش اثر عصاره دی کلرومتان، استون، اتیل استات و عصاره متانولی *E.bungei* رابر روی سلول‌های سرطانی HeLa و HT29بررسی کردند و رابطه معنی داری با کاهش قابلیت زندگی سلول یافتند[۴]. در این کار تحقیقی تلاش شده است تا اثرات آنتی اکسیدان و انتی باکتریال گیاه Euphorbia bungei جمع آوری شده از روستای مهنان از توابع استان خراسان شمالی مورد مطالعه قرار بگیرد.

بخش تجربی

عصاره گیری

گیاه *Euphorbia bungei* (فرفیون شاهرودی) در فصل گلدهی در تاریخ ۱۳۹۶/۶/۹ از مهنان از توابع استان خراسان شمالی جمع‌آوری شد و طی دو هفته در سایه خشک گردید. ۵۰ گرم ساقه، گل و میوه گیاه خشک شده پس از خرد شدن به ارلن منتقل و حلال متانول حداقل تا یک سانتیمتر بالای سطح گیاه ریخته شد. بعد از ۷۲ ساعت صاف (به روش خیساندن) و این عمل سه بار تکرار گردید و سپس توسط دستگاه تبخیر کننده مدور حلال زدایی گردید. عصاره حاصل برای انجام ازمایشات بعدی در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره متانولی

در این روش ابتدا ۰/۲ میلی‌گرم از عصاره متانولی نمونه مورد نظر در ۱۵سی سی متانول ۸۰ درصد حل شدند و سپس از عصاره آماده شده به مقدار ۲۰۰ میکرولیتر با سمپلر در لوله آزمایش اول ریخته شد و ۲۰۰ میکرولیتر متانول ۸۰ درصد می‌افزاییم که به عنوان شاهد از آن استفاده شد از لوله شاهد ۲۰۰ میکرولیتر برداشته و به لوله دوم منتقل شد و ۲۰۰میکرولیتر متانول افزوده شد و با تکرار پنج محلول با غلظت‌های $\frac{1}{32},\frac{1}{16},\frac{1}{8},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$ به دست آمد و سپس به آن ۳/۹ میلی‌لیتر محلول متانولی DPPH اضافه گردید (۰/۰۰۴ گرم از DPPH در ۱۰۰ میلی لیتر حلال متانول و در محیط تاریک نگهداری گردید).

محتویات هر لوله توسط ورتکس کاملاً مخلوط و پس از گذشت ۳۰ دقیقه، در دمای اتاق و در تاریکی جذب آن‌ها در طول موج ۵۱۷ نانومتر با استفاده از طیف سنج نوری UV/VIS در

جدول ۱ : مقادیر جذب و درصد مهار اکسیداسیون DPPH توسط عصاره متانولی گیاه *Euphorbia bungei*

غلظت (میلی‌گرم بر میلی لیتر	جذب در ۵۱۷ نانومتر			میانگین جذب سه تکرار	درصد مهار اکسیداسیون			میانگین درصد مهار سه تکرار
	تکرار اول	تکرار دوم	تکرار سوم		تکرار اول	تکرار دوم	تکرار سوم	
۱	۰/۵۳۴	۰/۲۵۵	۰/۲۸۰	۰/۳۵۶ ± ۰/۱۲۶	۷۰/۲	۸۱/۳۱	۷۸/۷۸	۷۶,۷۶
۰/۵	۰/۶۴۱	۰/۲۷۰	۰/۲۷۷	۰/۳۹۶ ± ۰/۱۷۳	۶۴/۲۲	۸۰/۲۱	۷۹	۷۴/۴۷
۰/۲۵	۰/۶۷۷	۰/۲۸۶	۰/۲۹۹	۰/۴۲۱ ± ۰/۱۸۱	۶۲/۲۲	۷۹	۷۷/۳۴	۷۲/۸۵
۰/۱۲۵	۰/۶۷۷	۰/۳۰۰	۰/۲۹۰	۰/۴۲۲ ± ۰/۱۸۰	۶۲/۲۲	۷۸/۰۲	۷۸/۰۳	۷۲/۷۵
۰/۰۶۲۵	۰/۶۷۵	۰/۳۰۳	۰/۳۰۴	۰/۴۲۷ ± ۰/۱۷۵	۶۲/۳۳	۷۷/۸	۷۶/۹۶	۷۲/۳۶
۰/۰۳۱۲۵	۰/۶۳۷	۰/۳۰۸	۰/۳۰۵	۰/۴۲۹ ± ۰/۱۷۳	۶۴/۴۵	۷۷/۴۳	۷۶/۸۹	۷۲/۹۴
DPPH	۱/۷۹۲	۱/۳۶۵	۱/۳۲۰	۱/۴۹۲ ± ۰/۲۱۳	-	-	-	-

برابر شاهد حاوی متانول خوانده شد [۵]. نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است.

محاسبه میزان خاصیت آنتی‌اکسیدانی

درصد مهار اکسیداسیون هر نمونه به وسیله معادله زیر قابل محاسبه است.

$$\%AI = (A_{control} - A_{sample}) / A_{control} \times 100$$

AI %: درصد مهار
$A_{control}$: جذب محلول کنترل در ۵۱۷ نانومتر
A_{sample}: جذب نمونه در ۵۱۷ نانومتر

با رسم منحنی AI ٪ در مقابل غلظت‌های مختلف عصاره، مقدار IC_{50} برای هر عصاره تعیین گردید.

بررسی خاصیت آنتی باکتریال

سویه‌های میکروبی به صورت آمپول لیوفلیزه محصولی از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران کلکسیون قارچ‌ها و باکتری های ایران تهیه گردید. در جدول ۲ مشخصات هر میکروارگانیسم آمده است.

آماده سازی محیط کشت

برای آماده سازی محیط کشت مولر هینتون آگار، مقدار ۳/۸ گرم از پودر محیط کشت را برداشته و در ۱۰۰سی‌سی آب مقطر حل کرده و حرارت می‌دهیم تا به جوش آید سپس از روی حرارت برداشته و پس از کمی خنک شدن درون لوله های آزمایش ریخته سپس درب لوله‌ها را بسته و به مدت ۱ الی ۱/۵ ساعت درون اتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه سانتیگراد گذا شته تا استریل شود.

تهیه استاندارد نیم مک فارلند

برای تهیه استاندارد نیم مک فارلند طبق دستور العمل، ابتدا ۱/۷۵ گرم باریم کلراید جامد را درون بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ سی سی ر سانده، سپس ۰/۵ سی سی از محلول باریم کلراید را در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و با استفاده از اسید سولفوریک یک درصد به حجم ۱۰۰

سی سی رساندیم. محلول بدست آمده، استاندارد نیم مک فارلند نامیده می‌شـــود. که با اســـپکتروفتومتر، جذب آن در طول موج ۶۲۵ نانومتر ۰/۰۸ تا ۰/۱۳ می‌باشد. سوسپانسیون سولفات باریم به مقدار ۶-۴ میلی متر در لوله‌های در پیچ دار هم اندازه با لوله‌های سوسپانسیون باکتریایی ریخته می شود و قبل از هر بار استفاده به شدت هم زده شود تا کدورت یکنواخت ایجاد شود [۶].

جدول۲: مشخصات سویه‌های میکروبی

شماره PTCC	نام میکروارگانیسم
1533	*Esherichi coli*
1023	*Bacillus subtilis*
1110	*Micrococcus luteus*

تهیه سوسپانسیون میکروبی نیم مک فارلند از کشت مادر

پس از تهیه کشت مادر، سوسپانسیون میکروبی طبق روش نیم مک فارلند تهیه گردید. برای این کار از کشـــت خالص باکتری با استفاده از سواپ استریل مقداری از باکتری‌های فعال شده را برداشته استریل (سرم فیزیولوژی) می‌باشد قرار داده و هم می‌زنیم تا در محلول اســتریل حل گردد، ســوســپانســیون بدســت آمده با استاندارد نیم مک فارلند مقایسه شد (غلظت سوسپانسیون باکتری، با اضافه کردن باکتری و یا محلول استریل بیشتر تنظیم می شود) اگر سوسپانسیون رقیق باشد قطر هاله عدم رشد بزرگ تر و اگر غلیظ تر از استاندار باشد هاله عدم رشد کمتری خواهیم دید. به این ترتیب سوسپانسیون میکروبی باکتری‌ها تهیه شد [۷].

تهیه رقت‌های متوالی از عصاره‌ها

برای این کار از میکروپلیت ۹۶ خانه‌ای و حلال DMSO (حلال بی اثر) استفاده گردید. در مرحله اول ۵۰ میکرو لیتر از حلال در تمامی چاهک‌های میکروپلیت ریخته شد سپس در چاهک شماره یک هر ردیف افقی ۱۵۰ میکرولیتر از عصاره ریخته شد و توسط سمپلر با چند بار پروخالی کردن، حلال و عصاره کاملاً با هم مخلوط شد. پس از مخلوط کردن رقیق سازی انجام گرفت. رقیق سازی در میکروپلیت به این صورت است که ۱۵۰ میکرولیتر از چاهک اول به چاهک دوم انتقال داده و از چاهک دوم ۱۵۰ میکرولیتر به چاهک سوم تا چاهک شماره ۶ این کار را ادامه داده، توسط این عمل غلظت مرتباً به نصف کاهش می‌یابد در نهایت عصاره در پنج غلظت ۱، ۰/۵، ۰/۲۵ ، ۰/۱۲۵ تهیه گردید[۵].

در ادامه با یک سواپ استریل از باکتری رقیق شده که کدورت آن با استاندارد نیم مک فارلند مقایسه شده بود، روی پلیت حاوی محیط کشت مولر هینتون آگار کشت سطحی چمنی داده شد[۶].

پس از تهیه رقت‌های متوالی از اسانس، بر روی پلیت حاوی محیط کشت مولر هینتون آگار حفره‌هایی ایجاد می کنیم سپس به وسیله سواپ استریل آغشته به باکتری، بر روی پلیت کشت چمنی داده، مرحله بعد هر یک از حفره ها از ۵۰ میکرولیتر عصاره با غلظت‌های متفاوت و حفره آخر از ۵۰ میکرولیتر حلال DMSO به عنوان کنترل منفی پر می‌شود. دیسک حاوی جنتامایسین هم به عنوان کنترل مثبت در وسط پلیت قرار داده می‌شود. مرحله آخر پلیت حاوی عصاره و باکتری‌های اشرشیاکلی، باسیلوس سابتیلس و میکروکوکوس لوتئوس در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت درانکوباتور قرار داده شد[۶]. قطر هاله‌های عدم رشد توسط خط کش اندازه گیری شد و برحسب میلی‌متر گزارش گردید. تمامی آزمایشات در سه تکرار انجام شد و نتایج به صورت میانگین گزارش گردید[۷].

جدول ۳: قطر هاله‌های تشکیل شده عصاره متانولی *Euphorbia bungei* بر حسب میلی متر

C(mg/ml) / Bacteria	1	0/5	0/25	0/125	0/0625
Esherichi coli (G^-)	6mm	*	*	*	*
Bacillus subtilis (G^+)	5mm	*	*	*	*
Micrococcus luteus (G^+)	8mm	7mm	*	*	*

(ستاره‌ها به معنای آن است که هیچ قطری از هاله عدم رشد مشاهده نشده است

اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره متانولی *E.bungei* به‌روش DPPH

در این روش مهار اکسیداسیون رادیکال پایدار DPPH در محیط متانولی مورد بررسی قرار گرفت. ویتامین C و BHT دو آنتی‌اکسیدان مورد استفاده در این روش به عنوان کنترل مثبت هستند. جهت مقایسه اثرات آنتی‌اکسیدان عصاره متانولی *E.bungei* در DPPH از پارامتر دیگری به نام IC_{50} استفاده شد. IC_{50} عصاره، غلظتی از آن می باشد که باعث ۵۰٪ مهار اکسیداسیون شود. هر چه اثر آنتی‌اکسیدان عصاره بیشتر باشد میزان IC_{50} کمتر می‌باشد زیرا اکسیداسیون را با غلظت کمتری مهار می‌نماید. نتایج حاصل در جدول ۴ مندرج گردیده است.

جدول٤: مقادیر حاصل از محاسبه IC_{50} برای عصاره‌های گیاه با روش DPPH

نمونه مورد بررسی	IC_{50} (mg/ml)
عصاره متانولی *E.bungie*	۵/۰۴
BHT	۰/۱۳
ویتامین C	۰/۰۹

همانطور که ازشکل ۲مشاهده می‌شود، میزان IC_{50} در ویتامین C و BHT (به عنوان کنترل مثبت عمل می کنند) نسبت به عصاره متانولی *E.bungie* کمتر می‌باشد، در نتیجه عصاره متانولی از خاصیت آنتی‌اکسیدانی کمتری برخوردار هستند و نمی‌توانند به عنوان جایگزینی جهت آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی محسوب شود.

نتیجه گیری

در خصوص بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی گیاه *E.bungie*؛ در حلال متانول شایان ذکر می‌باشد که عصاره خاصیت آنتی-اکسیدانی از خود نشان داده است و مقدار IC_{50} آن از ویتامین C و BHT کمتر می باشد. در خصوص بررسی خاصیت آنتی باکتریایی عصاره چربی‌زدایی شده و چربی زدایی نشده گیاه *E.bungie* بر روی باکتری‌های اشرشیاکلی، باسیلوس سابتیلوس و میکروکوکوس لوتئوس شایان ذکر می‌باشد که عصاره چربی زدایی نشده نسبت به عصاره چربی زدایی شده اثر بیشتری را از خود نشان می‌دهد، لیکن در مقایسه با کنترل مثبت (جنتامایسین) این گیاه نمی‌تواند به عنوان یک آنتی باکتریال بر روی این سویه از باکتری‌ها اثر داشته باشد و خاصیت آنتی باکتری بر روی این سویه از باکتری‌ها قابل ملاحظه نمی‌باشد.

منابع

[۱] آذرنیوند، حسین. جزوه درسی شناسایی گیاهان مرتعی. دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران. (۱۳۶۴).

[۲] امیدبیگی، رضا. تولید و فرآوری گیاهان دارویی. انتشارات آستان قدس رضوی (۱۳۷۶).

[۳] آذرنیوند، حسین. یاهان دارویی صنعتی و سمی مراتع ایران جزوه درسی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران. (۱۳۸۴).

[4] Haraguchi, H., Antioxidative plant constituents. In: Bioactive Compounds from Natural Sources. Ed. Tringali, C London: Taylor & Francis. 1th ed. 337- 378 (2001).

[5] Burt S., Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *Int. J. Food Microbiol. 94*(3): 223-253 (2004).

[۶] سلیم پور، فهیمه. مازوجی، علی. مظهر، سیده فور. برزین، گیتی. مقایسه خواص ضد باکتریایی اسانس چهار گونه گیاه دارویی مریم گلی (salvia). مجله پژوهش دانشکده پزشکی. دوره ۳۷ شماره ۴، ۲۱-۲۵ (۱۳۹۱).

[۷] سنچولی، نرگس. غفاری، مصطفی. قرایی، احمد. اثرات ضد باکتری چند گونه گیاهی بر باکتری‌های ویبریو آلجینو لیتیکوس، لیستریا مونو سیتوژنز و اشر شیاکلی. پاتوبیولوژیکی مقایسه ای، علمی- پژوهشی، سال نهم شماره ۳، ۷۵۴ - ۷۴۹ (۱۳۹۱).

Study of Antioxidant and Antibacterial Activity of Methanolic Extract of *Euphorbia bungei* (Ferfion Shahroudi) in Mehnan Region Located in North Khorasan

Majid Halimi Khalilabad [a*], Sedigheh Pirayesh [b*], Mohabat Nadaf [c]

[a] *Kosar University of Bojnord, Department of chemistry*

[b] *Azad University of Bojnord, Department of chemistry*

[c] *Department of biology Payam Noor University, P.O.BOX 19395-3697 Tehran, Iran*

Abstract

The oxidation process is critical for the survival of living organisms to generate energy for biological processes. But the balance of oxidants and antioxidants important to maintain a balance between optimal physiological conditions in the body. Reserves antioxidant effective in reducing free radical production disruptions caused by the increase in play. In this study, the antioxidant and antibacterial activity of methanol extract of the plant Euphorbia Shahroudi (in Mehnan located in Northern Khorasan) has been paid. After methanol extraction plant with a soaking method, their antioxidant properties by methods Diphenyl-picrylhydrazyl ((DPPH was measured with methanol extract of the plant *Euphorbia bungei* IC_{50} concentrations 1-0.5- 0.25-0.125-0.0625 -0.03125 and the results were compared with the IC_{50} BHT and Vit c،, methanolic extract don’t show antioxidant properties. Also measure the antibacterial properties of the agar well diffusion method was performed. Due to the inhibition of the extract degreasing, not the 8 mm measured relative to the extract of defatted that the inhibition of no greater effect than the show itself, but compared to the positive control (gentamicin) plant not be used as an anti-bacterial effect on strains of bacteria have antibacterial properties on the strain of bacteria is not significant.

Keywords: Antioxidants; Antibacterial; Euphorbia bungie; Methanol Extract; DPPH

---

*Corresponding author: majid_halimi@kub.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۴۷

حذف کروم از آب‌های آلوده توسط باکتری‌های جداشده از پساب صنایع چرمسازی

رومینا سرشار[۱]، حبیب مهری‌زاده[۱]*، نیما شیخ بیگلو [۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران
۲- گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: *با گسترش صنایع شیمیایی و افزایش فعالیت‌های انسانی، آلاینده‌های سمی متنوعی وارد محیط زیست می‌شود که سلامت انسان‌ها و سایر موجودات را به خطر انداخته‌است. کروم یکی از فلزات سنگین پرمصرف می‌باشد که اثرات زیست محیطی مخربی را دارد. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف کروم از پساب‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌است که امروزه استفاده از روش‌های بیولوژیکی به علت دوست‌دار محیط‌زیست بودن، عدم‌تولید آلودگی ثانویه مورد توجه می‌باشد. در این کار پژوهشی سویه‌های باکتریایی مقاوم به کروم ازپساب صنایع چرمسازی جداسازی و امکان استفاده از آن‌ها در جهت زیست‌پالایی کروم موجود در پساب مورد بررسی قرار گرفت. با انجام آزمایش PCR روی DNA باکتری‌های استخراج شده،سویه موردنظر، قطعه مورد انتظار ۱۵۰۰ جفت بازی در ژل آگارز مشاهده گردید و با آنالیز BLAST مشخص شد که توالی به دست آمده متعلق به جنس Proteus می‌باشد. اثر پارامترهای عملیاتی از قبیل غلظت اولیه کروم، pH، غلظت اولیه باکتری بر روی راندمان حذف بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفتند. بیشترین راندمان حذف بیولوژیکی کروم به میزان ۹۵٪ در غلظت ۲۰ ppm کروم با حضور ۳۰ میلی‌لیتر از باکتری‌ها در دمای ۳۵°C و pH=۲٫۵ در مدت زمان ۸ ساعت حاصل گردید.*

واژه های کلیدی: *تصفیه بیولوژیکی، پساب صنایع چرمسازی، فلزات سنگین، باکتری، کروم*

مقدمه

در دهه‌های اخیر گسترش سریع صنایع و افزایش جمعیت در سرتاسر جهان باعث بر هم خوردن تعادل اکوسیستم و آلودگی محیط زیست گشته که نتایج این آلودگی‌ها، ورود فلزات سمی و سنگین به محیط‌زیست بوده‌است [۱]. در اثر تخلیه بی‌رویه پساب‌های حاوی فلزات سنگین به محیط زیست، این فلزات در چرخه غذایی ذخیره شده و سبب بروز بیماری‌های مهلک می‌گردد [۲]. در بین فلزات سنگین کروم به عنوان فلزی با سمیت بالا شناخته‌شده که یکی از جدی‌ترین مشکلات برای محیط‌زیست و انسان‌ها به حساب می‌آید. کروم فلزی سخت، براق، خاکستری رنگ و جلاپذیر بوده که در صنایع گوناگونی مانند تهیه آلیاژکرومی، آبکاری کروم، عکاسی، دباغی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. پساب‌های تولیدی حاصل از این صنایع به علت حلالیت بالایی که دارند سریعا وارد محیط زیست شده به سرعت به سایر مناطق منتقل می‌شود. سالانه حدود ۱۷۰۰۰۰ تن از پساب‌های این فلز، به محیط سرازیر شده و براساس

*h_mehrizade@yahoo.com

گزارشات DOE، ۰٫۰۰۸-۱۷۳میکرومول در آبهای زیرزمینی، ۹۸ نانومولار در خاک و ۷۶ میلی‌مولار در رسوبات یافت می‌شود [۴،۵]. کروم طیف وسیعی از حالت های اکسیداسیون را از ۴- تا ۶+ نشان می‌دهد که معمولی‌ترین و پایدارترین حالت‌های اکسیداسیونی کروم ۳+ و ۶+ می‌باشد.کروم۶+ عامل اکسیدکننده‌ی قوی بوده که در اغلب محلول‌ها به صورت یون هیدروکرومات، دی‌کرومات و کرومات وجود دارد و به علت شباهت ساختاری به یون سولفات از طریق کانال‌های انتقال دهنده سولفات به داخل سلول منتقل شده و از طریق فرایندهای آنزیمی و غیر آنزیمی احیا شده و با تولید رادیکال‌های آزاد و گونه‌های فعال اکسیژن باعث تخریب DNA می‌شود. انحلال‌پذیری، تحرک و پتانسیل اکسایش بالای کروم۶+، آن را به ترکیبی بسیار سمی و خطرناک برای سیستم‌های بیولوژیکی تبدیل نمود به طوری که تجمع کروم باعث ایجاد اختلال در عملکردکبد، کلیه و ریه می‌گردد به طوری که طبق گزارش مرکز جهانی تحقیقات سرطان (IARC) کروم ۶+ یک ماده سرطان‌زای انسانی در گروه یک می‌باشد. در مقابل کروم ۳+ نسبت به کروم ۶+ انحلال‌پذیری کمتری داشته و به عنوان ریز مغذی‌ها و مکمل‌های غذایی استفاده شده و می‌تواند ساختار پروتئین‌ها و ترکیبات RNA و DNA سلول را پایدارتر کند. به علت سمیت بالای کروم و تاثیرات آن بر محیط زیست لازم است قبل از تخلیه کروم بر محیط‌زیست پساب حاوی کروم تصفیه گردد [۳،۵،۶]. روش‌های زیست‌پالایی و شیمیایی گوناگونی برای حذف و یا کم کردن مقدار کروم از فاضلاب‌ها و پساب‌ها مورد استفاده قرار گرفته، که امروزه روش‌های زیست‌پالایی به علت دوست‌دار محیط‌زیست بودن، عدم‌تولید آلودگی ثانویه، توجه به اهمیت شیمی سبز و ارزان قیمت بودن جایگزین روش‌های شیمیایی مرسوم شده و بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌است [۷]. زیست‌پالایی فرایندکلی در جهت رفع آلودگی‌های محیط زیست به وسیله فرآیندهای زیستی مانند حذف زیستی، جذب زیستی، احیا و... می‌باشد که توسط باکتری‌ها، مخمر و قارچ‌ها درخاک و آب‌های آلوده انجام می‌شود. در بین میکروارگانیسم‌های ذکر شده باکتری‌ها به علت مقاوت و رشد در شرایط گوناگون از اهمیت بسیاری برخوردار هستند [۸،۹]. شمار زیادی از باکتری‌های مقاوم به کروم از جمله گونه‌های *سودوموناس*، *باسیلوس و*... در شرایط هوازی و بی هوازی می‌توانند در این فرایند استفاده شوند [۱۰]. در این مطالعه باکتری‌های مقاوم به کروم از پساب دباغی جداسازی شده و با استفاده از آنالیز مولکولی مورد شناسایی قرار گرفتند و در ادامه تاثیر پارمترهای عملیاتی موثر در حذف زیست‌پالایی کروم مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

محیط‌کشت جامد BHA، محیط‌کشت مایع BHB، استون و شناساگر دی‌فنیل کاربازید (DPC) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

نمونه‌برداری پساب آلوده و جداسازی و خالص‌سازی باکتری‌های مقاوم به کروم

نمونه مورد نظر از پساب خروجی شهرک چرم شهر تبریز جمع آوری گردید. پساب جمع‌آوری شده تا رسیدن به آزمایشگاه در یک محفظه سرد نگهداری شده و سپس نمونه مورد نظر در آزمایشگاه برای تجزیه و تحلیل بیشتر در دمای °C ۵ و داخل یخچال نگهداری می‌شود. برای جداسازی باکتری‌ها، پساب نمونه برداری شده به محیط کشت مایع از تلقیح گردید. سپس با افزودن غلظت معین از کروم به صورت هوازی به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتوردر دمای°C ۳۶ قرار گرفت. بعد از گذشت ۲۴ ساعت باکتری‌های رشدکرده از طریق کشت چمنی، به محیط کشت جامد حاوی کروم منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور در دمای°C ۳۶ قرار داده شدند. پس از رشد باکتری‌ها، برای انجام خالص‌سازی در محیط‌های کشت جامد، باکتری‌ها به صورت جداگانه و به طور متناوب و پلکانی در غلظت‌های گوناگون ازکروم به طور خطی کشت داده شدند. پس از اتمام کشت پلیت‌ها، داخل انکوباتور به مدت ۲۴ ساعت و در دمای °C ۳۶ گرمادهی شدند.

شناسایی گونه‌های جدا شده با استفاده از روش آنالیز ژن 16SrDNA

بعد از کشت شبانه باکتری مورد نظر در محیط کشت BHA، DNA باکتری با استفاده از روش جوشاندن استخراج گردید. جهت انجام واکنش زنجیره‌ای پلیمراز (PCR)سویه مورد نظر با استفاده از آنزیم Smar Taq DNA Polymerase (سیناژن، ایران) و پرایمرهای یونیورسال 27F (-5′ AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3′)و1492R (-5′ GGTTACCTTGTTACGACTT-3′) طراحی شده برای ژن 16S rRNA که بوسیله شرکت Macrogen کره جنوبی ساخته شده بودند، جهت شناسایی مورد استفاده قرار گرفتند. برنامه حرارتی واکنش بصورت دناتورسیون آغازی در دمای°C ۹۴ به مدت ۵ دقیقه، ۴۰ دوره تکثیر شامل دوره‌های دناتوره[1]شدن، الحاق و طویل شدنبه ترتیب، در °C ۹۴ به مدت ۳۰ ثانیه، در°C ۵۵ به مدت ۳۰ ثانیه و در °C ۷۲ به مدت ۳۰ ثانیه و یک دوره طویل شدن نهایی در °C ۷۲ به مدت ۷ دقیقه بود. در مرحله‌ی بعد جهت اطمینان از تکثیر قطعه مورد نظر ۴ میکرولیتر از محصول PCR الکتروفروز گردید.

شناسایی کروم و محاسبه حذف بیولوژیکی کروم

به منظور شناسایی کروم موجود در محلول، از مشخصات جذب اسپکتروفتومتری کروم ۶+ در حضور شناساگر۵و۱ دی فنیل کاربازید استفاده شد. منحنی استاندارد کروم با استفاده از معرف DPC به روش اسپکتروفتومتری رسم شد. کروم ۶+ با شناساگر ۱،۵دی فنیل کاربازید تشکیل کمپلکس بنفش رنگ با طول موج ماکزیمم جذب در nm ۵۴۰ دارد. برای اندازه‌گیری میزان حذف، محیط کشت مایعی در حجم ۱۰۰میلی‌لیتر تهیه گشته و غلظت کروم داخل محلول را به ppm ۱۰–۵۰ رسانده شد و سپس ۲۵ میلی‌لیتر از باکتری به محیط کشت تلقیح گردید. پس از گذشت ۲۴ ساعت و رشد باکتری‌ها در تمام مراحل آزمایش ۱۰ میلی لیتر از محلول مورد نظر را برداشته و داخل سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه و در دور rpm ۳۰۰۰ سانتریفیوژ شد. ۲ میلی لیتر از سوبسترا جدا شده و ۱ میلی‌لیتر محلول ۵و۱دی فنیل کاربازید اضافه گردید و پس از گذشت ۱۰ دقیقه جذب محلول در ۵۴۰nm قرائت شد. با مقایسه جذب نمونه با مقدار اولیه کروم درصد حذف به دست آمد. عملکرد حذف بیولوژیکی با محاسبه-ی میزان کارایی حذف کروم به عنوان تابعی از زمان مطابق با معادله‌ی (۱) مورد بررسی قرار گرفت.

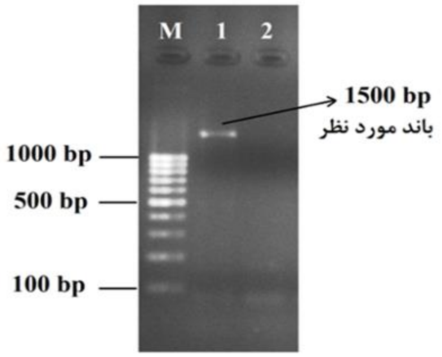
$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

C_0 غلظت اولیه‌ی کروم، C_t غلظت باقیمانده‌ی کروم در محلول در زمان‌های مختلف و R درصد راندمان حذف بیولوژیکی می‌باشد.

نتایج و بحث

شناسایی مولکولی باکتری احیا کننده کروم با استفاده از روش آنالیز 16S rDNA

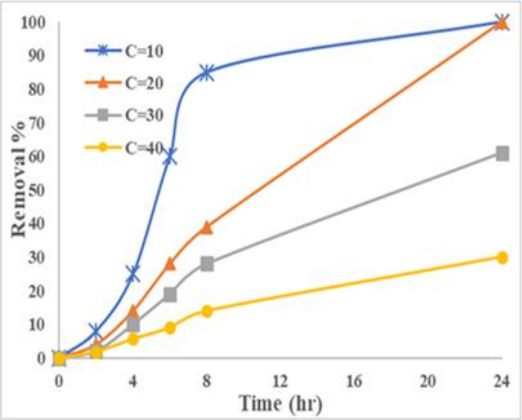
با انجام آزمایش PCR روی DNA استخراج شده سویه موردنظر با استفاده از پرایمرهای F 27 و R 1492و سپس الکتروفورز فراورده PCR، قطعه مورد انتظار ۱۵۰۰ جفت بازی در ژل آگارز مشاهده گردید(شکل۱). در ادامه، نمونه‌ی تعیین توالی شده توسط سرویس آنالیز BLAST گردید و مشخص شد که توالی به دست آمده متعلق به جنس *Proteus* می‌باشد.



شکل۱- نتیجه حاصل از PCR مربوط به باکتری حذف کننده کروم

بررسی پارامترهای عملیاتی موثر در راندمان حذف بیولوژیکی کروم

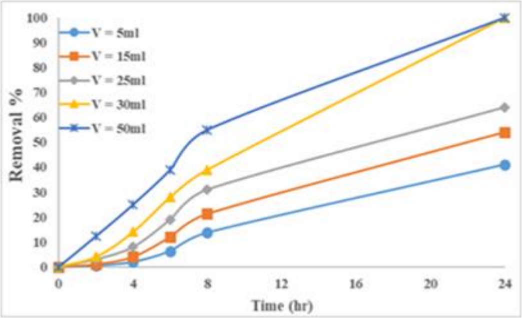
جهت بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف کروم بر روی راندمان حذف بیولوژیکی کروم، غلظت‌های اولیه کروم در داخل محلول به ۴۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر رسانده شدند. شکل ۲، تاثیرغلظت‌های اولیه مختلف بر روی راندمان حذف بیولوژیکی را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲ با افزایش غلظت کروم، راندمان حذف بیولوژیکی کاهش یافته است. نتایج نشان‌دهنده‌ی آن است که غلظت اولیه کروم به دلیل سمی بودن تاثیر منفی بر رشد باکتری‌ها داشته در نتیجه باعث کاهش راندمان حذف می‌شود [۱۱].



شکل۲- تاثیرغلظت‌های اولیه مختلف کروم بر راندمان حذف بیولوژیکی کروم

شرایط عملیاتی: [pH]=۶،۶ ، [T]=۳۵ °C ، [V_B]= ۳۰ml

برای بررسی تاثیر مقدار اولیه مختلف باکتری‌ها بر راندمان حذف بیولوژیکی، حجم‌های ۵۰-۵ میلی لیتر از باکتری به محیط کشت تلقیح گردید. شکل ۳، تاثیر مقادیر مختلف باکتری بر روی راندمان حذف بیولوژیکی محلول ۲۰ppm کروم را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳، متناسب با افزایش حجم باکتری تلقیح شده، راندمان حذف بیولوژیکی کروم افزایش یافته است. دلیل افزایش راندمان حذف بیولوژیکی کروم با افزایش میزان باکتری، افزایش تولید آنزیم‌های احیا کننده کروم می باشد [۱۲].



شکل۳- تاثیرمقادیر اولیه مختلف باکتری برراندمان حذف بیولوژیکی کروم

شرایط عملیاتی: [Cr]=۲۰ ppm [pH]=۶،۶ ، [T]=۳۵ °C

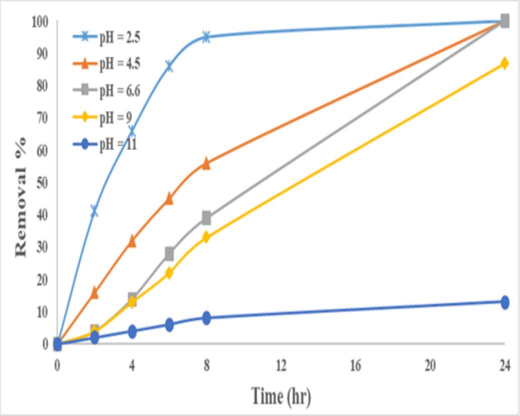
برای بررسی تاثیر pH بر راندمان حذف بیولوژیکی کروم، pH محیط در مقادیر ۱۱-۲.۵ تنظیم گردید. مطابق شکل۴، نتایج نشان دهنده‌ی آن است که در محدوده pH ۶.۶- ۲.۵ میزان حذف کروم در بالاترین حد ممکن می‌باشد اما با افزایش pH میزان حذف به شدت کاهش می‌یابد. با توجه به واکنش‌های احیای کروم+۶ ذکر شده در معادلات ۵-۲، تولید پروتون برای افزایش سرعت واکنش احیا کروم ضروری می‌باشد. لذا با کاهش pH به علت وجود پروتون‌های کافی در ناحیه‌ی اسیدی مقدار حذف افزایش می‌یابد [۱۳].

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 7H_2O + 2Cr^{3+} \quad (۱)$$

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O \quad (۲)$$

$$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O \quad (۳)$$

$$H_2CrO_4 + 6H^+ + 3e \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O \quad (۴)$$



شکل٤- مطالعه اثر pH محلول در راندمان حذف بیولوژیکی کروم

شرایط عملیاتی: $[Cr]=۲۰$ ppm ، $[T]=۳۵$ °C ، $[V_B]= ۳۰$ ml

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی باکتری‌های جداسازی شده از پساب صنایع چرمسازی که حاوی مقادیر زیادی از کروم بود خالص سازی شده و تحت آنالیز قرار گرفتند. پتانسیل حذف باکتری‌های جداسازی شده بر روی راندمان حذف بیولوژیکی کروم مورد بررسی قرار گرفت که راندمان حذف قابل قبول توسط باکتری-های جداسازی شده مشاهده گردید. اثر پارامترهای عملیاتی از قبیل غلظت کروم، میزان باکتری، pH مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که راندمان حذف کروم توسط باکتری‌های جداسازی شده متاثر از پارامترهای مذکور می‌باشد. بطوریکه افزایش میزان غلظت اولیه کروم باعث کاهش راندمان، افزایش میزان باکتری باعث افزایش راندمان حذف و نهایتاً اثر pH در شرایط اسیدی به مراتب بهتر از شرایط قلیایی در حذف بیولوژیکی کروم بود.

منابع

[1] Sarker B.C., Baten A., Haque ME., Hossain A., Hasan MZ. Heavy Metals' Concentration in Textile and Garments ndustries' Wastewater of Bhaluka Industrial Area, Mymensingh, Bangladesh, *Current World Environment.*, *10*(1): 61-66 (2015).

[2] Ahluwalia, SS. Microbial removal of hexavalent chromium and scale up potential, *Current Microbiology and Applied Sciences.*, *3*(6): 383-398 (2014).

[3] Lunk, H.-J. Discovery, properties and applications of chromium and its compounds, *ChemTexts.*, *1*(1): p. 1-17 (2015).

[4] Ackerley DF., Gonzalez CF., Park.C, Blake.R., Keyhan.M., Mathin.A. Chromate reducing properties of soluble flavoproteins from *Pseudomonas putida* and *Escherichia coli*, *Applied and Environmental Microbiology.*, *70*(2): 873-882 (2004).

[۵] ذوالفقاری، محمدرضا، سلیمانی، محمد، مسعودیخواه، توسط آن احیای و کرومات به مقاومت معصومه، بررسی پتانسیل بالقوه با قم استان صنایع پساب از شده جدا باکتری‌های سبز، زیست فناوری میکروبی، (۳)۸: ۱۳تا۲۲ پاکسازی در (۱۳۹۰)

[6] Fang Z., Zhao M., Zhen H., Chen L., Shi P., Huang Z. Genotoxicity of Tri- and Hexavalent Chromium Compounds In Vivo and Their Modes of Action on DNA Damage In Vitro, *PLoS ONE.*, *9*(8): e103194 (2014).

[7] Leung, M. Bioremediation: techniques for cleaning up a mess, *BioTeach Journal*, *2*: 18-22 (2004).

[8] Venil, C., Mohan V., Lakshmanaperumalsamy P., Yerima M. B. Optimization of chromium removal by the indigenous bacterium Bacillus spp. REP02 using the response surface methodology, *ISRN microbiology.*, (1):951694 (2011).

[9] Dash H.R., Mangwani N, Chakraborty J., Kumari S., Das Surajit . Marine bacteria: potential candidates for enhanced bioremediation, *Applied microbiology and biotechnology.*, *97*(2): 561-571(2013).

[10] Narayani M., Vidya Shetty K. Chromium-Resistant Bacteria and Their Environmental Condition for Hexavalent Chromium Removal, *Environmental Science and Technology.*, *43*:9, 955-1009 (2012).

[11] Fernández P.M., Martorell MM., Fariña J., Figueroa L. Removal efficiency of Cr6+ by indigenous Pichia sp. isolated from textile factory effluent, *The Scientific World Journal.*, (6):708213 (2012).

[12] Qu, Y., Zhang X., Xu J. Removal of hexavalent chromium from wastewater using magnetotactic bacteria, *Separation and Purification Technology*., 136: 10-17 (2014).

[13] Silva B., Figueiredo H., Correia Neves I., Tavares T. The role of pH on Cr (VI) reduction and removal by Arthrobacter viscosus, *international Journal of Chemical and Biological Engineering*., 2:2 (2009).

Removal of Chromium from Contaminated Water by Bacteria Isolated from Tannery Effluent

Roomina Sarshar, Habib Mehrizadeh*, Nima Shaykh-Baygloo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

Department of Biology, Faculty of Science, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract:

With the development of the chemical industries and the increase in human activities, a variety of toxic pollutant discharge in the environment that endanger the health of humans and other organisms. Chromium is one of the most widely used heavy metals with detrimental environmental effects. So far, various methods have been investigated in the removal of chromium from effluents, and today, the application of biological methods due to its compatibility with the environment, the non-production of secondary pollution is considered. In this study, chromium-resistant bacterial strains were isolated from tannery industry effluents and the possibility of using them for bioremediation of chromium in the effluents was investigated. By performing PCR test on the DNA that extracted from isolated bacteria, the desired strain of the expected fragment was observed with a pair of agarose at 1500 bp and by BLAST analysis, it was determined that the obtained sequence belongs to the genus *Proteus*. The effect of operational parameters such as initial chromium concentration, pH, and initial bacterial concentration on the biological removal efficiency of chromium was investigated. The highest biological removal efficiency of 95% was obtained with a concentration of 20 ppm chromium in the presence of 30 ml of bacteria at 35 °C and pH = 2.5 in 8 hours.

Keywords: Biological treatmentt; Tannery effluent; Heavy metals; Bacteria; Chromium.

---

*Corresponding author’s: h_mehrizade@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۴۸

سنتز نانوذرات پروسکیتی $ZnTiO_3$ و مطالعه حذف فتوکاتالیزوری علف‌کش پاراکوات از آب‌های آلوده کشاورزی

محیا کراری، حبیب مهری‌زاده*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: *حذف سموم پرمصرف کشاورزی از آب‌های آلوده یکی از اولویت‌های مهم در مسائل زیست محیطی می‌باشد. در این کار پژوهشی حذف فتوکاتالیزوری علف‌کش پاراکوات به عنوان مدلی از سموم کشاورزی توسط نانوذرات $ZnTiO_3$ مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات $ZnTiO_3$ به روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز و در دمای ۸۰۰^oC کلسینه شدند. خصوصیات نانو ذرات به روش پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) تعیین گردید. الگوی XRD نانوذرات سنتزی نشان داد که ساختار پروسکیت $ZnTiO_3$ به صورت نانوبلورهای رمبوهدرال با اندازه تقریبی ۳۲nm می‌باشند. همچنین تصویر FE-SEM ذرات سنتزی را در مقیاس نانو همراه با تجمع یافتگی نشان داد. نانوذرات سنتزی توانایی قابل قبولی در حذف فتوکاتالیزوری علف‌کش پارکوات نشان داد. نتایج نشان داد که افزایش دوز فتوکاتالیست تا میزان ۰٫۱ gL^{-1} موجب افزایش راندمان حذف فتوکاتالیزوری و بعد از آن باعث کاهش راندمان می‌شود. همچنین با افزایش غلظت اولیه پاراکوات، کاهش راندمان حذف فتوکاتالیزوری پاراکوات مشاهده شد.*

واژه های کلیدی: *زینک تیتانات، اکسید فلزی مختلط، سموم کشاورزی، فرآیندهای اکسایش پیشرفته، سنتز خوداحتراقی محلول*

مقدمه

در قرن حاضر به دلیل رشد روزافزون جوامع بشری و توسعه صنایع مختلفی شیمیایی و کشاورزی، اثرات مخربی بر محیطزیست وارد شده است. بخشی از این آثار مخرب موجب آلودگی آب های در دسترس، کمبود منابع آبی و غیر شده و نسل‌های آینده را درگیر مشکلاتی خواهد کرد [۱]. یکی از عواملی که بعد از استفاده از آن‌ها به علت پایداری زیاد و ساختار پیچیده وارد آب های سطحی و زیرزمینی می‌شوند سموم کشاورزی می‌باشد که در مواردی هم وارد اتمسفر و هوا شده و از طریق بارندگی باعث آلودگی منابع آب می‌شوند. سموم کشاورزی می‌توانند هم آب‌های سطحی و هم آب‌های زیرزمینی را تحت تاثیر قرار داده و آلوده کنند. همچنین سموم کشاورزی سمی هستند و تحریک‌پذیری بالایی دارند [۲]. پاراکوات که نمونه‌ای از سموم کشاورزی می‌باشد به عنوان یک علف‌کش تجاری از آن استفاده می‌شود، بسیار سمی بوده و حتی در دوز پایین هم می‌تونند از لایه‌های رسوبی عبور کرده و به آب‌های زیر-زمینی برسد و به راحتی در آب حل شود [۴،۳]. تاکنون روش‌های مختلفی جهت حذف آلاینده‌های آلی بکار رفته از جمله این روش‌ها می‌توان به کلریناسیون، ازوناسیون، کربن‌فعال، اسمز و اسمز معکوس و تجزیه بیولوژیکی اشاره کرد [۵]. هر کدام از این روش‌ها دارای معایبی هستند که در صورت استفاده به صورت

*h_mehrizade@yahoo.com

جداگانه اثربخشی کمتری دارند. بنابراین در دهه‌های اخیر روش-های جدیدتری مانند فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. روش‌هایی از قبیل فرآیند فنتون، اکسایش کاتالیستی ناهمگن و ... برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود که شامل فرایندهایی است که طی آن رادیکال هیدروکسیل در واکنش تولید شده و آلاینده‌ها را به H_2O و CO_2که مواد بی‌ضرر هستند تبدیل می کند [۶]. فرایندهای فتوکاتالیزوری ناهمگن بعنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته توانایی حذف آلاینده‌های آلیاژ محیط آبی و تبدیل آلاینده‌ها به دی‌اکسید کربن و آب را دارد. از مزایای فتوکاتالیزورهای ناهمگن می‌توان به جداسازی آسان‌تر به روش-هایی همچون صاف کردن یا سانتریفیوژ اشاره کرد. در سال‌های اخیر مطالعاتی برای استفاده از نانوذرات نیم‌رسانا $ZnTiO_3$ به عنوان فتوکاتالیست جهت تجزیه آلاینده‌های آلی از محیط آبی انجام شده است که دلیل آن کارایی بالای حذف و قابلیت اصلاح آن توسط سایر عناصر می‌باشد [۷]. با توجه به اهمیت کاربرد فرآیندهای فتوکاتالیزوری در تصفیه آلاینده‌های آلی خطرناک از پساب‌ها، پژوهش در زمینه سنتز فتوکاتالیزورهای دارای فعالیت بالا از جمله اولویت‌های اصلی در پژوهش‌های کاربردی می‌باشد. در این بررسی نانوذرات رمبوهدرالی $ZnTiO_3$ به روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شد و برای حذف فتوکاتالیزوری پارکوات مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر دزهای مختلف فتوکاتالیزوری و نیز غلظت های مختلف پارکوات بر رئی راندمان حذف فتوکاتالیزوری مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل نیترات‌روی، تیتانیوم بوتوکساید، سیتریک‌اسید از شرکت Scharlau مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Visible، برای اندازه گیری جذب و غلظت استفاده شد. لامپ فرابنفش 8W برای مطالعات فرآیند حذف فتوکاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز و شناسایی نانوذرات $ZnTiO_3$

برای سنتز نانو ذرات $ZnTiO_3$ از روش سل-ژل خوداحتراقی استفاده گردید. به این ترتیب که محلول نیترات روی با نسبت مولی ۱ به ۱ با تیتانیوم بوتوکساید به دمای ۶۰ °C رسانده شد و در ادامه سیتریک اسید به محلول فوق اضافه و در دمای ۸۰°C هم زده شد تا حلال تبخیر شده و ژل تشکیل شود. بعد از تشکیل ژل دما به ۲۰۰°C افزایش یافت تا ژل به خاکستر تبدیل شود. پودرهای تشکیل شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰۰°C داخل کوره کلسینه شدند تا پودرهای سفید رنگ حاصل گردد. از روش پراش اشعه ایکس برای تعیین اندازه و فاز بلوری نانوذرات $ZnTiO_3$ سنتز شده استفاده شد. همچنین مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات نیز به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) تعیین گردید.

فرایند حذف فتوکاتالیزوری پاراکوات

برای مطالعه حذف فتوکاتالیزوری پاراکوات ابتدا مقدار مشخصی از آلاینده پاراکوات با غلظت معلوم به فتوراکتور منتقل و مقدار معینی از کاتالیست $ZnTiO_3$ سنتز شده به محلول فوق افزوده شد. در ادامه سوسپانسیون حاصل بمدت ۳۰ دقیقه در تاریکی داخل فتوراکتور همزده شد تا به تعادل جذبی برسد. سپس لامپ فرابنفش ۸w روشن شد و سوسپانسیون پارکوات و فتوکاتالیست $ZnTiO_3$ تحت تابش نور UV قرار گرفت و در زمان‌های مشخص از سوسپانسیون، نمونه‌برداری شد و با سانتریفیوژ فتوکاتالیست را جداسازی نموده و غلظت محلول ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۸nm تعیین شد. درصد راندمان حذف فتوکاتالیزوری R% برای هر یک از نمونه ها در زمان‌های مختلف بر اساس مقادیر جذب قرائت شده مطابق رابطه (۱) محاسبه شد.

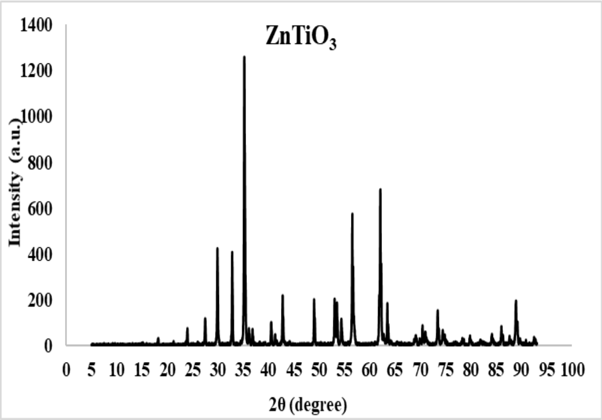
$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

C_0 بیانگر غلظت اولیه آلاینده پاراکوات، C_t غلظت باقی مانده پارکوات در زمان‌های مختلف و R% نیز درصد راندمان حذف فتوکاتالیزوری می‌باشد.

نتایج و بحث

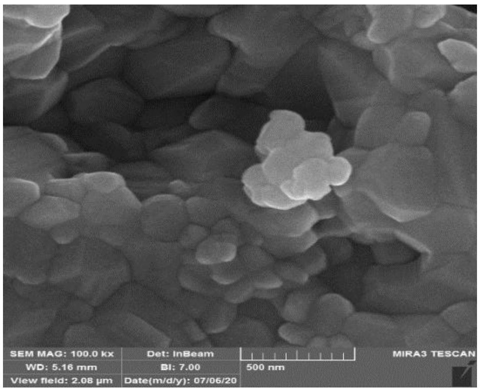
الگوی XRD و تصویر FE-SEM نانوذرات $ZnTiO_3$ سنتزی

شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات $ZnTiO_3$ سنتزی را نشان می‌دهد. وجود پیک های شارپ در ۶۲،۰۵، ۵۶،۵۰، ۳۵،۱۹، ۲۹،۸۶ $= 2\theta$ در الگوی XRD نانوذرات سنتزی، بیانگر تشکیل پروسکیت $ZnTiO_3$ با ساختاری رمبوهدرال می‌باشد که این الگو با مقادیر $\theta 2$ استاندارد موجود در مقالات مطابق می‌باشد [۸]. همچنین معادله دبای شرر برای محاسبه اندازه میانگین بلورهای نانوذرات سنتزی $ZnTiO_3$ بر اساس XRD استفاده شد. محاسبات، میانگین اندازه‌های بلوری ذرات سنتزی را در حدود ۳۲ نانومتر نشان داد.



شکل ۱- الگوی XRD نانوذرات زینک تیتانات سنتزی

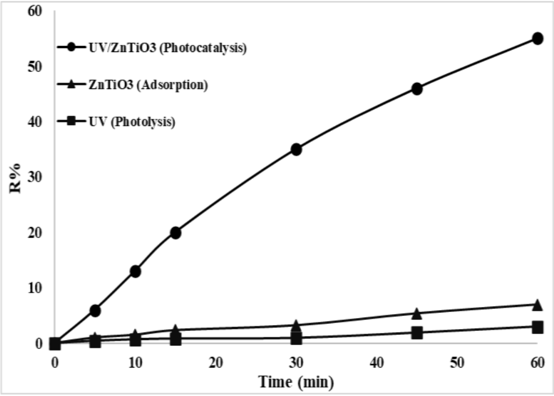
شکل ۲ تصویر FE-SEM ذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل، ذرات زینک تیتانات سنتزی در مقیاس نانو همراه با تجمع یافتگی می‌باشد. تجمع یافتگی کم و ساختار متخلخل نانوذرات سنتزی باعث بهبود جذب نور توسط نانوذرات سنتزی می‌شود [۸].



شکل ۲- تصویر FE-SEM ذرات $ZnTiO_3$ سنتزی

اثر نانوذرات $ZnTiO_3$ و تابش روی حذف فتوکاتالیزوری پاراکوات

شکل ۳ اثر همزمان و جداگانه نور UV و فتوکاتالیست $ZnTiO_3$ را بر روی حذف فتوکاتالیزوری سم پاراکوات نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳ اثر هرکدام از عوامل یعنی کاتالیست و نور UV به تنهایی بسیار ناچیز است و قرار گرفتن این دوعامل در کنار هم باعث حذف فتوکاتالیزوری با راندمان بالا می‌شود. بازده حذف فتوکاتالیستی بالا درفرآیند حذف $UV/ZnTiO_3$ عمدتاً به دلیل فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات $ZnTiO_3$ می‌باشد. در حضور نور UV برای فتوکاتالیست انرژی کافی برای تحریک الکترون Tبه وجود می‌آید که به طبع آن باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و حفره‌های مثبت می‌شود که موجب تخریب آلاینده‌ی مورد نظر می‌شود [۹].

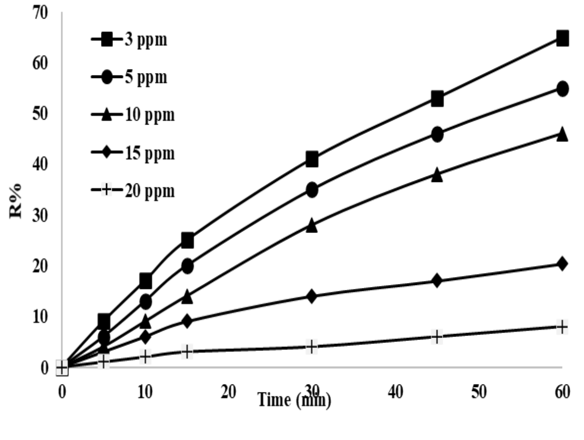


شکل ۳- اثر نور تابشی و نانوذرات $ZnTiO_3$ در حذف فتوکاتالیستی پاراکوات

UV8W ،pH=٦ ، [$ZnTiO_3$] = ۰/۱ gL^{-1} ، [Paraquat] =۵ ppm

اثر غلظت اولیه محلول پاراکوات بر روی راندمان حذف فتوکاتالیزوری

میزان غلظت محلول پاراکوات تأثیر بسزایی بر بازده فرآیند فتوکاتالیزوری دارد. اثر مقادیر مختلف غلظت پاراکوات در راندمان حذف فتوکاتالیزوری در شکل ۴ نشان داده شده است. بدین این منظور مجموعه‌ای از آزمایش‌ها با تغییر غلظت اولیه محلول پاراکوات در ppm ۲۰-۳ و ثابت نگه داشتن سایر شرایط انجام شد. مطابق شکل ۴ عملکرد فوتوکاتالیزوری در غلظت‌های پایین بهتر بود و با افزایش غلظت، راندمان حذف کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر بدلیل افزایش غلظت پاراکوات و اشغال سایت‌های فعال به وسیله‌ی آلاینده پاراکوات که مانع جذب نور شده و باعث کاهش شدیدتر راندمان حذف می‌شود. همچنین با افزایش غلظت محلول پاراکوات، تعداد مولکول‌های موجود در یک حجم مشخص بیشتر می‌باشد که نیاز به مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی بیشتری دارد ولی بدلیل اشغال سایت‌های فعال کاتالیست امکان تولید رادیکال‌های بیشترOH° وجود ندارد [۱۰-۱۲].

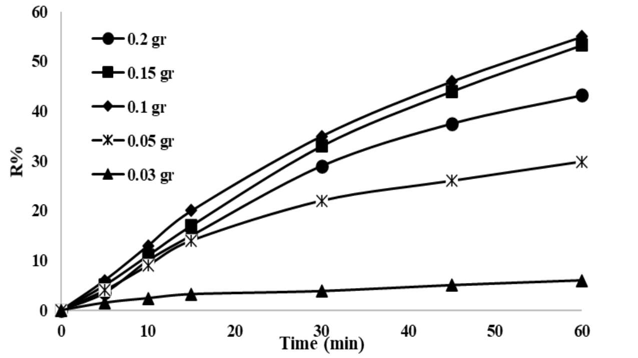


شکل ٤- تاثیر غلظت پاراکوات در حذف فتوکاتالیستی پاراکوات

UV 8W ،[pH] =٦ ،[$ZnTiO_3$] =٠/١ gl^{-1} ،[Paraquat] =٢٠-٥ ppm

بررسی اثر مقادیر مختلف کاتالیست بر روی راندمان حذف فتوکاتالیزوری پاراکوات

شکل ۵ اثر مقادیر مختلف کاتالیست $ZnTiO_3$ بر روی راندمان حذف فتوکاتالیزوری پاراکوات را نشان می‌دهد. به این ترتیب که مجموعه‌ای از آزمایش‌ها با تغییر مقدار کاتالیست در محدوده‌ی gL^{-1} ۰,۲-۰,۰۳ و ثابت نگه داشتن سایر شرایط انجام شد. مطابق نتایج حاصل از شکل ۵، با افزایش دوز کاتالیست تا gL^{-1} ۰,۱، راندمان حذف فتوکاتالیزوری پارکوات افزایش می‌یابد ولی با افزایش بیشتر دوز کاتالیست، راندمان حذف فتوکاتالیزوری پارکوات کاهش می‌یابد. از آن جایی که مقدار کاتالیست نقش مهمی در فعال‌سازی سایت‌های واکنش ایفا می‌کند لذا سرعت واکنش‌های فتوکاتالیستی با افزایش دز فتوکاتالیست و به دنبال آن زیاد شدن تعداد رادیکال OH° افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش دوز فتوکاتالیست، مولکول‌های آلاینده‌ی بیشتری در سطح کاتالیزور جذب می‌شود. البته زمانی که میزان فتوکاتالیست، بیش از حد باشد، به علت افزایش کدورت محلول و افزایش پراکنده شدن نور تابشی توسط نانوذرات، نفوذ نور به داخل محلول کاهش می‌یابد که این خود منجر به کاهش تخریب فتوکاتالیستی می‌شود [۱۳-۱۵].



شکل ۵- بررسی تاثیر دز کاتالیست در حذف فتوکاتالیستی پاراکوات

UV ،[pH] =٦ ،[$ZnTiO_3$] =٠,٢-٠,٠٣ gL^{-1} ،[Paraquat] =٥ ppm 8W

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی نانوذرات همگن $ZnTiO_3$ با ساختار رمبوهدرالی به روش سل-ژل خوداحتراقی با موفقیت سنتز شد. ذرات سنتزی در مقیاس نانو و با تجمع یافتگی کم بودند و میانگین اندازه بلوری نانوذرات زینک تیتانات سنتزی از روی معادله

دبای-شرر ۳۲ نانومتر محاسبه گردید. نانوذرات سنتزی توانایی حذف فتوکاتالیزوری سم کشاورزی پاراکوات را نشان داد. مطالعات پارامتری مشخص کرد که با افزایش غلظت اولیه پاراکوات راندمان حذف فتوکاتالیزوری به دلیل افزایش جذب نور توسط مولکول‌های پاراکوات و نیز ثابت بودن رادیکال-های هیدروکسیل، کاهش پیدا کرد. در مورد دوزهای مختلف فتوکاتالیزور، نتایج نشان داد که یک دوز بهینه در $۰٫۱ gL^{-1}$ وجود داشت و با افزایش بیش از این اندازه دوز کاتالیست بدلیل افزایش کدورت محلول، راندمان حذف فتوکاتالیزوری کاهش یافت.

منابع

[1] Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chemical Society Reviews*, 48(2): p. 463-487 (2019).

[2] Dhaouadi A., Adhoum N. Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 637(1-2): p. 33-42 (2009).

[3]Moctezuma E., et al. Photocatalytic degradation of the herbicide “paraquat”. *Chemosphere.*, 39(3): 511-517 (1999).

[4]Atheba P., et al. Design and study of a cost-effective solar photoreactor for pesticide removal from water. *Water Science and Technology.*, 60(8): 2187-2193 (2009).

[5]Kumari P., et al. Efficient system for encapsulation and removal of paraquat and diquat from aqueous solution: 4-Sulfonatocalix [n] arenes and its magnetite modified nanomaterials. *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, 7(3): 103130 (2019).

[6] Oturan M, Brillas E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochimica Acta.*, 25(1): 1-18 (2007).

[7]Wattanawikkam C., Kansa-ard T., Pecharapa W. X-ray absorption spectroscopy analysis and photocatalytic behavior of $ZnTiO_3$ nanoparticles doped with Co and Mn synthesized by sonochemical method. *Applied Surface Science.*, 474: 169-176 (2019).

[8]Mofokeng S., Noto L., Dhlamini M. Photoluminescence properties of $ZnTiO_3:Eu^{3+}$ phosphor with enhanced red emission by Al3+ charge compensation. *Journal of Luminescence.*, 228: 1175 (2020).

[9]Salavati-Niasari M., et al. Synthesis, characterization, and morphological control of $ZnTiO_3$ nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application. *Advanced Powder Technology.*, 27(5): 2066-2075 (2016).

[10]Khataee A, et al. Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO_2 nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach. *Desalination.*, 268(1-3): 126-133 (2011).

[11]Tang C., Chen V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO_2/UV in an annular photoreactor. *Water Research.,*. 38(1): 2775-2781 (2004).

[12]Lee J M., et al. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO_2. *Dyes and Pigments.*, 56(1): 59-67 (2003).

[13]Rauf M., Meetani M., Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals. *Desalination.*, 276(1-3): 13-27 (2011).

[14]Zhang D., Zeng F. Visible light-activated cadmium-doped ZnO nanostructured photocatalyst for the treatment of methylene blue dye .*Journal of Materials Science.*, 47(5): 2155-2161 (2012).

[15]Gogate P.R., Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research.*, 8(3-4): 551-501 (2004).

Synthesize of $ZnTiO_3$ Perovskite Nanoparticles and Study of the Photocatalytic Removal of Parquet from Agricultural Contaminated Waters

Mahya Karrari, **Habib Mehrizadeh***

Department of Applied chemistry, Faculty of chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract*:*

Removal of high-consumption agricultural pesticides from contaminated water is one of the important environmental problems. In this research, the photocatalytic removal of paraquat, as a model of agricultural pesticides was studied by $ZnTiO_3$ nanoparticles. $ZnTiO_3$ nanoparticles were synthesized by auto-combustion sol-gel process and calcinated at 800 □. The properties of prepared $ZnTiO_3$ nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (Fe-SEM). According to the XRD pattern, the synthesized nanoparticles were crystallized in the rhombohedral structure and the average size of nanocrystals was about 32nm. Also Fe-SEM image showed that the synthesized particles were in the nano scale with accumulation. The synthesized nanoparticles showed the acceptable ability in the photocatalytic removal of paraquat herbicide. The results showed that the photocatalytic removal efficiency was increased with increasing the amount of photocatalyst until 0.1 gL^{-1}, and more increasing causes to decrease the removal efficiency. Also with increasing the initial concentrations of paraquat, decreasing the photocatalytic removal efficiency were observed.

Keywords: Zinc titanate; Mixed metal oxide; Agricultural pesticides; Advanced oxidation process; Solution auto-Combustion synthesize

---

*Corresponding author’s: h_mehrizade@yahoo.com

مقاله ۱۰۴۹

بررسی ترکیبات فیتوشیمیایی و فعالیت بیولوژیکی گیاه هفت بند دوزیست با عصاره گیری در حلال های مختلف

محمدرضا فتحی [۱]، النازسادات سالم پور*[۲]، محمدمحمودی سورستانی [۳]، حسین معتمدی[۴]

۱- دانشیار، شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران
۲- کارشناسی ارشد، فیتوشیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران
۳- دانشیار، گیاهان دارویی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران
۴- استاد، میکروبیولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

چکیده: *گیاه هفت بند دوزیست با نام علمی Persicaria amphibia می باشد. بخش های مختلف این گیاه به عنوان داروهای درمانی و گاهی به عنوان غذا استفاده می شود. در این پژوهش پس از جمع آوری و خشک کردن گیاه، عصاره های مختلف اتانولی، اتیل استاتی و هگزانی با استفاده از دو روش خیساندن و اولتراسونیک بدست آمد و راندمان استخراج محاسبه شد. میزان ترکیبات فنل، فلاونوئید و فلاونول با استفاده از روش های اسپکتروفتومتری و عملکرد آنتی اکسیدانی عصاره ها به روش DPPH و خاصیت ضدباکتری با روش انتشار دیسک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین درصد راندمان استخراج به روش خیساندن به کمک حلال اتانول نمونه برگ گیاه(۱۵٫۴٪)بود. همچنین بیشترین محتوای فلاونوئید و فلاونولی مربوط به عصاره اتیل استاتی برگ به روش خیساندن به ترتیب ۶۳٫۸۲ و ۳۴٫۸۰ میلی گرم کوئرستین در یک گرم پودر خشک گیاه، بیشترین محتوای فنلی مربوط به عصاره اتانولی برگ به روش خیساندن ۶۸۵٫۵۷ میلی گرم گالیک اسید در یک گرم پودر خشک گیاه می باشد. در ارزیابی پتانسیل آنتی اکسیدانی به روش DPPH عصاره اتانولی برگ به روش خیساندن ۱۳۲۸٫۴۱ $\mu g\ ml^{-1}$ بیشترین قدرت مهارکنندگی و کمترین میزان IC_{50} می باشد. باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا با بالاترین هاله عدم رشد(16mm) به عنوان حساس ترین باکتری مشاهده گردید به طوریکه عصاره ها اثر قابل توجه ای بر روی باکتری گرم مثبت باسیلوس سابتیلیس نداشتند.*

واژه های کلیدی: *گیاه هفت بند دوزیست، ترکیبات فیتوشیمیایی، عصاره گیری، اولتراسونیک*

مقدمه

گیاهان منبعی غنی از داروها بوده اند زیرا مولکول های فعال زیستی زیادی تولید می کنند، که بیشتر آنها احتمالاً به عنوان دفاع شیمیایی در برابر عوامل محیطی تکامل یافته اند. تخمین زده می شود که فقط یک درصد از ۲۶۵۰۰۰گیاه گلدار روی زمین برای ترکیبات شیمیایی و پتانسیل آنها به عنوان ارزش دارویی به طور کامل مورد مطالعه قرار گرفته است. در بسیاری از کشورهای در حال توسعه، طب سنتی یکی از سیستم های مراقبت های بهداشتی اولیه است. ارزیابی مقیاس وسیعی از گیاهان محلی مورد استفاده در طب سنتی برای فعالیت های مختلف بیولوژیکی، اولین قدم ضروری در جداسازی و شناسایی ترکیبات فعال و منجر به تولید دارو است [۱].

گیاه هفت بند دوزیست با نام علمی Persicaria amphibia در آبهای کم عمق در امتداد دریاچه-سواحل، خلیج آب شور،

* Elnazsalempour2018@gmail.com

رودخانه ها، خندق ها، کنار جاده ها می روید. زمان گلدهی آن در مرداد ماه است و ارتفاع این گیاه بین ۱۰تا ۱۵۰ سانتی متر است. این گیاه در اروپا، اسیا، شمال امریکا و مناطق معتدله امریکا یافت شده و درایران اصولا در نواحی باتلاقی و در دریاچه های کم عمق در استان های اذربایجان، کردستان، کرمانشاه، اراک، لرستان، اصفهان، فارس وخوزستان می روید[۲].

هفت بند دوزیست آبی خاکی چند ساله است،که می تواند هم در آب و هم در زمین خشک رشد کند. گیاه هفت بند دوزیست آبی خاکی درعمق ۲/۵ متری هم رشد می کند. در روسیه و آسیای مرکزی هفت بند دوزیست آبی خاکی به عنوان علوفه و موارد پزشکی استفاده می شود. کلیه اندامهای گیاه مدر است و برای درمان سنگ کلیه نیز استفاده می شود[۳]. از دم کرده ی برگ و ساقه برای درمان دردهای معده ی کودکان مبتلا به اسهال استفاده شده است. بخش های مختلف این گیاه توسط مردم بومی آمریکا به عنوان داروهای درمانی و گاهی به عنوان غذا استفاده می شود و از ریشه گیاه به صورت دم کرده یا تازه برای ذات الریه استفاده می شود[۴].

سه ماده اصلی مواد شیمیایی گیاهی شامل ترپنوئیدها، ترکیبات فنلی و آلکالوئیدهاست. در میان این سه گروه، ترکیبات فنلی مهمترین مورد برای صنعت دارو و غذایی و بیشترین تحقیقات در مورد آنها صورت گرفته است. ترکیبات فنلی از گیاهان، میوه ها و سبزیجات در برابر آسیب اکسیداتیو محافظت می کنند و به عنوان آنتی اکسیدان توسط انسان استفاده شده است. بررسی فیتوشیمیایی یکی از روش هایی است که برای کشف ترکیبات آنتی اکسیدانی در گیاهان استفاده شده است. تکنیک های زیادی برای بازیابی آنتی اکسیدان ها از گیاهان وجود دارد، استخراج با روش خیساندن و استخراج با کمک اولتراسونیک نمونه هایی از روش های عصاره گیری می باشد.

عملکرد استخراج و فعالیت آنتی اکسیدانی و ترکیبات پلی فنولی نه تنها به روش استخراج بلکه به حلال مورد استفاده برای استخراج بستگی دارد. وجود ترکیبات مختلف در عصاره با مشخصات شیمیایی و قطبیت های مختلف ممکن است در یک حلال خاص محلول باشد یا نباشد، از حلال های قطبی اغلب برای بازیابی پلی فنل ها از عصاره های گیاهی استفاده می شود. مناسب ترین حلال ها مخلوط های آبی حاوی اتانول، متانول، استون و اتیل استات هستند. اتانول به عنوان حلال خوبی برای استخراج پلی فنل شناخته شده و برای مصرف انسان بی خطر است [۵].

واکنش های اکسیداسیون به دلیل تولید رادیکال های آزاد سلامت انسان را به مخاطره می اندازند. آنتی اکسیدان ها میتوانند استرس اکسیداتیو در سلول ها را کاهش داده و قادر به مهار رادیکال های آزاد، جلوگیری از اکسیداسیون، تقویت دستگاه ایمنی دارای اثرات ضدمیکروبی، ضدسرطانی و کاهش علایم آسیب های مغزی، کاتاراکت، رتینوپاتی و دیابت هستند. ترکیبات فنلی دسته ای از ترکیبات فیتوشیمیایی هستند که انتشار وسیعی در گیاهان دارند و فعالیت بیولوژیکی متنوع این ترکیبات از جمله فعالیت های زیاد آنتی اکسیدانی، ضد میکروبی، ضدالتهاب آنها در بسیاری از بررسی ها گزارش شده است این دسته از ترکیبات با داشتن خواص بیولوژیکی می توانند نقش مهمی در نگهداری محصولات غذایی و حفظ سلامتی انسان ایفا کنند[۶].

در این مقاله به بررسی و مقایسه دو روش عصاره گیری به روش اولتراسونیک و خیساندن و همچنین بررسی اثرات سه حلال اتانول ، اتیل استات و هگزان بر روی میزان ترکیبات فنلی ، فلاونوئیدی و فلاونولی عصاره ها پرداخته شده و فعالیت ضد باکتری و آنتی اکسیدانی آن ها مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

تهیه و آماده سازی نمونه های گیاهی

پس از جمع آوری گیاه هفت بند دوزیست از نزدیکی شهر اهواز و شناسایی آن توسط دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز، نمونه با آب مقطر به خوبی شست و شو داده شد، ساقه و برگ های گیاه جدا شدند و در دمای محیط خشک شد، نمونه با استفاده از آسیاب خانگی، آسیاب گردید و از الک با مش ۲۵۰ میکرون عبورداده شد.

عصاره گیری

برای مقایسه و تعیین بهترین حلال و روش عصاره گیری برای استخراج مواد موثره گیاه هفت بند دوزیست و محاسبه راندمان استخراج از حلال ها و روش های مختلف برای استخراج استفاده شد. عملیات عصاره گیری روی برگ و ساقه این گیاه به صورت جداگانه و به دو روش خیساندن و اولترا سونیک و به کمک سه حلال اتانول ۹۶٪، اتیل استات و هگزان مورد بررسی قرارگرفت. راندمان استخراج طبق معادله زیر محاسبه گردید.

$$\text{راندمان استخراج} = \frac{\text{وزن پودر خشک گیاه} - \text{وزن تفاله گیاه}}{\text{وزن پودر خشک گیاه}} \times 100$$

عصاره گیری به روش خیساندن

به منظور استخراج عصاره گیاه هفت بند دوزیست به روش خیساندن از سه حلال اتانول ۹۶٪، اتیل استات و هگزان استفاده شد. ۵ گرم از پودر برگ و ساقه گیاه به صورت جداگانه و به دقت وزن شد و سپس ۵۰ میلی لیتر از حلال مورد نظر به آن اضافه کرده، ابتدا به مدت ۲۰ دقیقه به کمک هم زن شیشه ایی سوسپانیسونی کاملا یکنواخت ایجاد کرده، سپس به مدت ۴۸ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط و در شرایط تاریکی، محلول هم زده شد. سوسپانسیون توسط کاغذ صافی، صاف و محلول زیر صافی جهت جلوگیری از تخریب شدن در ظروف غیرقابل نفوذ هوا در یخچال نگه داری شد.

عصاره گیری به روش اولتراسونیک

به منظور استخراج عصاره گیاه هفت بند دوزیست به روش اولتراسونیک از سه حلال اتانول ۹۶٪، اتیل استات و هگزان به صورت جداگانه استفاده شد. ۵ گرم از پودر برگ و ساقه گیاه به صورت جداگانه و به دقت وزن شد و سپس ۵۰ میلی لیتر از حلال مورد نظر به آن اضافه کرده، ابتدا به مدت ۲۰ دقیقه به کمک هم زن شیشه ایی سوسپانیسونی کاملا یکنواخت ایجاد کرده و به مدت ۱۵ دقیقه در معرض امواج فراصوت درون حمام اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ KHz قرار گرفت. سپس همانند روش قبل عصاره های بدست آمده صاف گردیده و در یخچال نگه داری شد.

راندمان استخراج

پس از اتمام عملیات عصاره گیری، عصاره ها را به صورت جداگانه به دستگاه تقطیرکننده دوار تحت خلا منتقل کرده و عصاره تغلیظ گردید و به مدت ۲۴ ساعت توسط دستگاه فریزدرایر به طور کامل خشک گردید. برای بالا بردن سطح اطمینان هر آزمایش سه بار تکرار شد. نتایج درصد بازده استخراج سه نوع حلال اتانول ۹۶٪، اتیل استات و هگزان و دو روش استخراج به روش خیساندن و امواج فراصوت بر روی نمونه برگ و ساقه گیاه به صورت جداگانه در نمودار۱ ارائه شده است.

اندازه گیری میزان فلاونوئید کل

برای محاسبه محتوای کل فلانوئید بر اساس روش چنگ و همکاران[7] با کمی تغییرات استفاده شد. در این روش ۰,۵

میلی لیتر از هر عصاره با غلظت ۱۰۰۰۰۰ (میکروگرم پودرخشک گیاه دریک میلی لیتر محلول) با ۱/۵ میلی لیتر اتانول، ۰/۱ میلی لیتر آلومینیوم کلرید ۱۰٪ (متانولی)، ۰/۱ میلی لیتر استات سدیم ۱ مولار و ۲/۸ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد. برای تهیه شاهد حلال مربوط به هر عصاره جایگزین عصاره شد. محلول حاصل ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده شد سپس جذب آن در طول موج ۴۳۳ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد. جهت رسم منحنی استاندارد از کوئرستین با غلظت های مختلف (۱۰ تا ۲۳۰)میکروگرم بر میلی لیتر استفاده شد.

اندازه گیری میزان فلاونول کل

برای محاسبه محتوای کل فلاونول از روش کوماران و همکاران [۸] استفاده شد، براین اساس که ۲ میلی لیتر از هر عصاره با غلظت ۱۰۰۰۰۰ (میکروگرم پودرخشک گیاه دریک میلی لیتر محلول) با ۲ میلی لیتر محلول اتانولی آلومینیوم کلرید ۲ درصد و ۳ میلی لیتر محلول آبی سدیم استات ۵۰ گرم بر لیتر مخلوط شد برای تهیه شاهد حلال هر نمونه جایگزین عصاره شد. محلول حاصل به مدت ۱۵۰ دقیقه در تاریکی قرار داده شد سپس جذب آن در طول موج ۴۴۰ نانومتر قرائت شد.

جهت رسم منحنی استاندارد از کوئرستین با غلظت های (۵ تا ۷۰) میکروگرم بر میلی لیتر به عنوان استاندارد استفاده شد.

اندازه گیری میزان فنل کل

برای محاسبه محتوای فنل کل از روش فولین سیوکالتیو[۹] استفاده شد بر این اساس که ۰,۲ میلی لیتر از هر عصاره با غلظت ۱۰۰۰۰۰ (میکروگرم پودرخشک گیاه دریک میلی لیتر محلول) با ۱/۵ میلی لیتر معرف فولین سیوکالتیو ۱۰ درصد مخلوط شد. پس از گذشت ۵ دقیقه ۱/۵ میلی لیتر سدیم کربنات ۵ درصد به آن اضافه شد و به مدت ۴۵ دقیقه روی دستگاه تکان دهنده در شرایط تاریکی قرار داده شد سپس جذب آن در طول موج ۷۶۰ نانومتر قرائت شد.

تعیین فعالیت ضد اکسیدانی از طریق ارزیابی میزان مهار رادیکالهای آزاد عصاره

برای اندازه گیری میزان خاصیت آنتی اکسیدانی از روش برند ویلیامست و همکاران[۱۰] استفاده شد. ۰,۱ میلی لیتر از عصاره های مختلف به همراه ۳,۹ میلی لیتر محلول اتانولی DPPH با غلظت ۰,۰۰۰۰۶ مولار مخلوط شد. پس از ۳۰ دقیقه و در شرایط تاریکی، جذب محلول در طول موج ۵۱۵ نانومتر خوانده شد و درصد مهارکنندگی رادیکال آزاد توسط رابطه زیر محاسبه شد.

$$\%inhibition=\frac{A_C-A_S}{A_C}\times 100$$

در این رابطه A_C جذب کنترل و A_S جذب نمونه می باشد.

محلول کنترل شامل ۰,۱ میلی لیتر از حلال هر عصاره به همراه ۳,۹ میلی لیتر محلول اتانولی DPPH با غلظت ۰,۰۰۰۰۶ مولار می باشد.

برای بررسی فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد، توانایی مهارکنندگی DPPH به صورت IC_{50} برحسب $\mu g\ ml^{-1}$ بیان گردید.

IC_{50}غلظت مهارکنندگی نمونه می باشد که در آن غلظت ۵۰ درصد از رادیکال های DPPH مهار می گردند.

بررسی فعالیت ضدباکتری به روش انتشار دیسک

در این روش از محیط کشت استاندارد مولرهینتون آگار و نوترینت براث استفاده شد[۱۱] گونه های باکتری استاندارد شامل گونه های گرم منفی اشریشیا کلی و سودوموناس آئروژینوزا، گونه های گرم مثبت مثل استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سابتیلیس در محیط مایع نوترینت براث

کشت داده شدند و پس از رسیدن کدورت آن ها به کدورت نیم مک فارلند، با استفاده از سوآپ استریل، روی محیط جامد مولر هینتون آگار، کشت چمنی انجام شد. سپس دیسک های کاغذی اشباع شده از عصاره ها با غلظت ۲۰۰۰۰۰ (میکروگرم پودرخشک گیاه دریک میلی لیتر محلول) بر روی پلیت های حاوی باکتری کشت داده شده قرار گرفتند. همچنین یک دیسک اشباع شده با هریک از حلال های اتانول، اتیل استات و هگزان به عنوان شاهد برای هر باکتری در نظر گرفته شد. در نهایت همه پلیت ها به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور در دمای ۳۷ در جه سانتی گراد قرار گرفتند و پس از آن ناحیه ی بازدارندگی حول هر دیسک بر حسب میلی متر اندازه گیری و مقادیر میانگین درجدول ۱ ثبت شد.

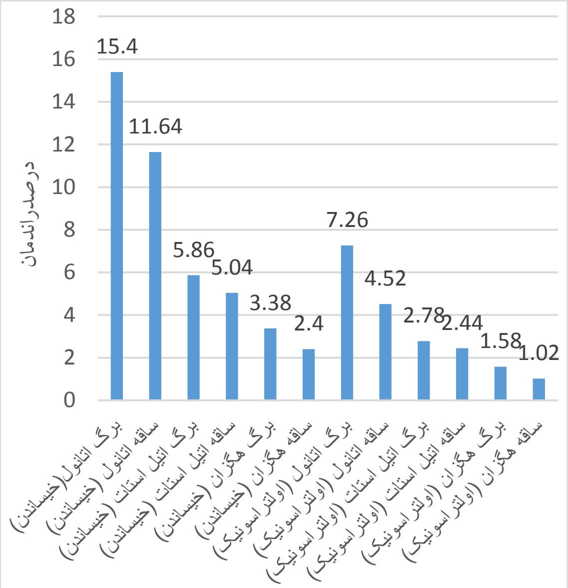
نتایج و بحث

در این تحقیق میزان فعالیت آنتی اکسیدانی و محتوای فلاونوئید، فلاونول و فنل و هم چنین فعالیت ضد باکتری ۱۲ عصاره مختلف گیاه هفت بند دوزیست مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین درصد راندمان استخراج (نمودار ۱) به روش خیساندن به کمک حلال اتانول نمونه برگ گیاه (۱۵,۴٪) بود. همچنین بیشترین محتوای فلاونوئید (نمودار۲) و فلاونولی (نمودار ۳) مربوط به عصاره اتیل استاتی برگ به روش خیساندن به ترتیب ۶۳,۸۲ و ۳۴,۸۰ میلی گرم کوئرستین در یک گرم پودر خشک گیاه، بیشترین محتوای فنلی (نمودار۴) مربوط به عصاره اتانولی برگ به روش خیساندن ۶۸۵,۵۷ میلی گرم گالیک اسید در یک گرم پودر خشک گیاه می باشد. برای محاسبه میزان IC_{50} ابتدا منحنی کالیبراسیون قدرت مهارکنندگی (IP%) بر حسب غلظت (µg/ml) رسم شد و معادله خط نمودار بدست آمد. غلظتی از عصاره ها که ۵۰ درصد مهاررادیکالی را منجر شددرنمودار ۵ آورده شده است. محدوده پتانسیل آنتی اکسیدانی به روش DPPH نشان داد که عصاره اتانولی برگ به روش خیساندن $\mu g\ ml^{-1}$۱۳۲۸,۴۱ بیشترین قدرت مهارکنندگی و کمترین میزان IC_{50} می باشد.

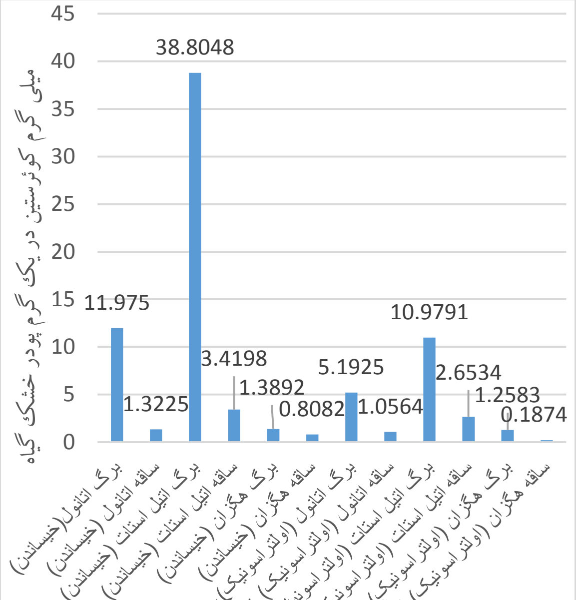
نتایج ثابت کرد عصاره های اتیل استاتی از مقادیر بیشتر ترکیبات فلاونوئیدی و فلاونولی برخوردار است هم چنین عصاره های اتانولی با دارا بودن مقادیر بیشتر ترکیبات فنلی، میزان فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتری دارد.

عصاره های هگزانی از مقادیر پایین متابولیت های ثانویه و هم چنین فعالیت آنتی اکسیدانی برخوردار است. در تمامی آزمایشات انجام شده عصاره هایی برگ گیاه نسبت به ساقه ی آن مقادیر بیشتری از ترکیبات متابولیت های ثانویه و هم چنین فعالیت آنتی اکسیدانی را داراست. همچنین عصاره های حاصل از استخراج به روش خیساندن بازده بالاتری نسبت به روش اولتراسونیک را دارا هستند.

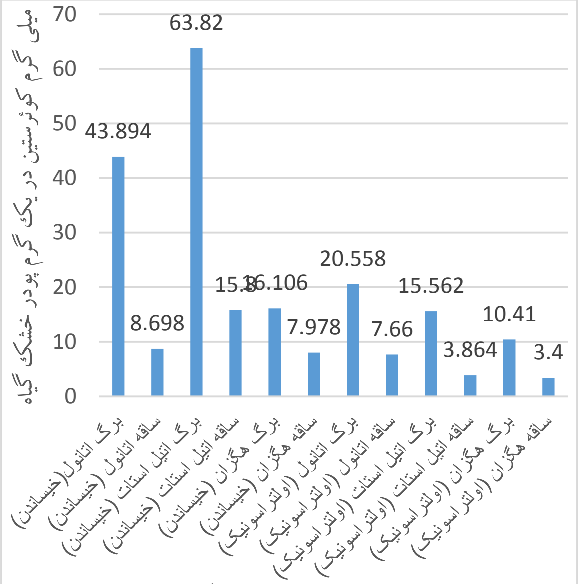
آثار ضدباکتریایی عصاره گیاه علف هفتبند دوزیست بر گونه های باکتریایی، گونه های گرم منفی اشریشیا کلی و سودوموناس آئروژینوزا ، گونه های گرم مثبت مثل استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سابتیلیس به وسیله ارزیابی قطر هاله ی عدم رشد سنجش شد. نتایج حاصل از فعالیت ضدباکتری عصاره ها در جدول ۱ ارائه شده است. در نتیجه باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا با بالاترین هاله عدم رشد (16mm) به عنوان حساس ترین باکتری مشاهده گردید به طوریکه عصاره ها اثر قابل توجه ای بر روی باکتری گرم مثبت باسیلوس سابتیلیس نداشتند.



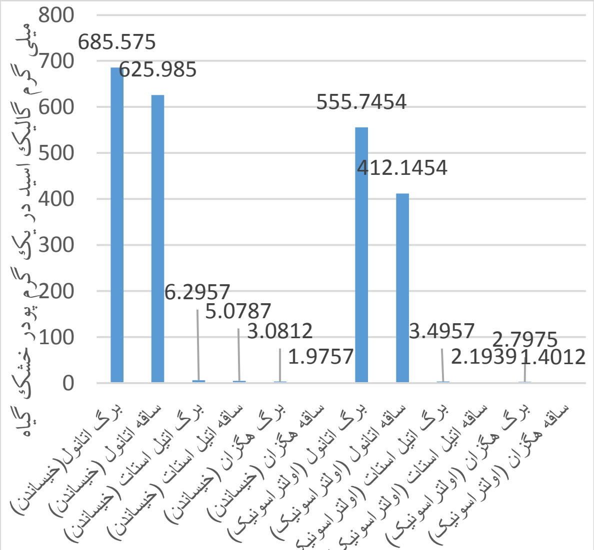
نمودار۱– درصد راندمان



نمودار۳–محتوای فلاونول کل



نمودار۲–محتوای فلاونوئید کل



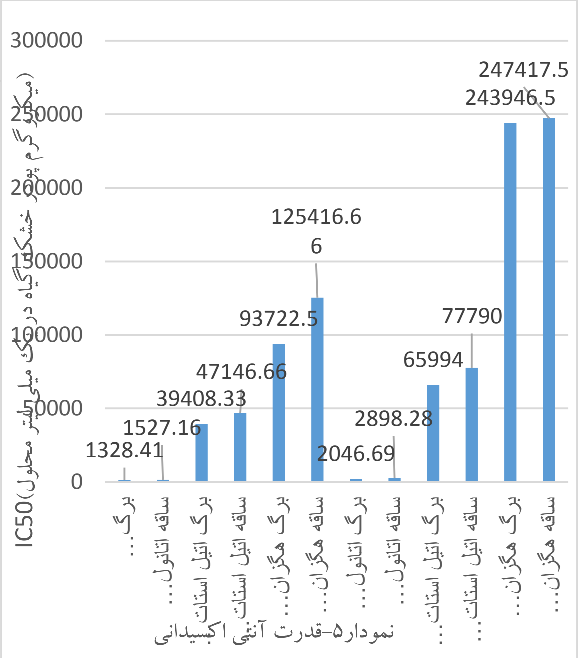
نمودار۴–محتوای فنل کل

جدول ۱-فعالیت ضدباکتری گیاه هفت بند دوزیست بر روی باکتری های مورد مطالعه به روش انتشاردیسک

قطر هاله عدم رشد (میلی متر)

	نمونه	*E.coli*	*P.aeruginosa*	*s.aureus*
	برگ اتانول ماسراسیون	13	15	-
	ساقه اتانول ماسراسیون	-	14	-
	برگ اتیل استات ماسراسیون	7	8	7
	ساقه اتیل استات ماسراسیون	7	7	7
	برگ هگزان ماسراسیون	12	-	-
	ساقه هگزان ماسراسیون	-	-	-
	برگ اتانول اولتراسونیک	-	8	-
8	ساقه اتانول اولتراسونیک	-	16	-
9	برگ اتیل استات اولتراسونیک	7	8	-
10	ساقه اتیل استات اولتراسونیک	-	-	7
11	برگ هگزان اولتراسونیک	-	-	-
12	ساقه هگزان اولتراسونیک	12	12	-

*(-)نشان دهنده عدم فعالیت ضدباکتری



نتیجه گیری

نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان می دهد که گیاه هفت بند دوزیست حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات فلاونوئیدی ، فلاونولی ، فنلی با خاصیت آنتی اکسیدانی و همچنین دارای فعالیت ضد باکتری می باشد که می تواند در صنعت دارو و غذا مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به اثرات نامطلوب ترکیبات شیمیایی بر سلامت انسان و نیز مقاومت سویه های باکتری به آنتی بیوتیک ها، مطالعات بیشتر در زمینه کاربرد این عصاره در سیستم های بیولوژیکی پیشنهاد میگردد.

تقدیر و تشکر

بدینو سیله از گروه شیمی دانشگاه شهید چمران تشکر و قدردانی به عمل می آید.

منابع

[1] Ripa FA, Nahar L, Haque M, Islam MM. Antibacterial, cytotoxic and antioxidant activity of crude extract of Marsilea quadrifolia. *Eur. J. Sci. Res. 33(1):*123-129 (2009).

[2] Mozaffarian V., A revision of Polygonum L. Sensu lato (Polygonaceae) in Iran. (2012).

[3] Partridge James W., Persicaria amphibia (L.) Gray (Polygonum amphibium L.). *J. Ecology*, 89.: 487-501 (2001).

[4] TURNER, Nancy J.; BOUCHARD, Randy; KENNEDY, Dorothy ID. *Ethnobotany of the Okanagan-Colville Indians of British Columbia and Washington*. 1980.

[5] Do Q.D., Angkawijaya A.E., Tran-Nguyen P.L., Huynh L.H., Soetaredjo F.E., Ismadji S., Ju Y.H., Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of Limnophila aromatica. *J. Food Drug Anal. 22*(3): 296-302. (2014).

[۶] صادقی، ولی زاده، جعفر، عزیزیان شرمه، امید، بررسی میزان فنل، فلاونوئید کل و فعالیت آنتی‌اکسیدانی صمغ گیاه Pistacia atlantica از منطقه سراوان (استان سیستان و بلوچستان). اکوفیتو شیمی گیاهان دارویی، دوره ۳ شماره ۲، صفحات ۲۷-۱۸، (۱۳۹۴).

[7] Chang C.C., Yang M.H., Wen H.M., Chern J.C., Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *J. Food Drug Anal.* 10(3): (2002).

[8] Sharma R.K., Chatterji S., Rai D.K., Mehta S., Rai, P.K., Singh R.K., Sharma B., Antioxidant activities and phenolic contents of the aqueous extracts of some Indian medicinal plants. *J. Med. Plants Res. 3*(11): 944-948 (2009).

[9] Hossain M.A., AL-Raqmi K.A., Al-Mijizy Z.H., Weli A.M., Al-Riyami Q., Study of total phenol, flavonoids contents and phytochemical screening of various leaves crude extracts of locally grown Thymus vulgaris. *Asian Pac. J. Trop. Biomed. 1;3(9):* 705-10 (2013).

[10] Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C.L.W.T., Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci. Technol. 28*(1): 25-30 (1995).

[11] Biemer J.J., Antimicrobial susceptibility testing by the Kirby-Bauer disc diffusion method. *Ann. Clin. Lab. Sci. 3(2):* 135-40 (1973).

Study of Phytochemical Compounds and Biological Activity of the Persicaria Amphibia Plant by Extraction in Different Solvents

Mohammad Reza Fathi [a], Elnazsadat Salempour [b*], Mohammad Mahmoodi Sourestani [c], Hossein Motamedi [d]

[a] *Associate Professor, Analytical Chemistry, Chemistry Department, College of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran*

[b] *M.Sc., Phytochemistry, Chemistry Department, College of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran*

[c] *Associate Professor, Medicinal Plants, Horticultural Science Department, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran*

[d] *Professor, Microbiology, Biology Department, College of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran*

Abstract*:*

Different parts of Persicaria amphibia are used as medicinal drugs and sometimes as food. In this study, after collecting and drying the plant, different extracts of ethanol, ethyl acetate and hexane were obtained using two methods of maceration and ultrasonic and the extraction efficiency was calculated. The amount of phenol, flavonoid and flavanol compounds was evaluated by spectrophotometric methods and the antioxidant activity of the extracts was evaluated by DPPH method and the antibacterial activity was evaluated by disk diffusion method. The results showed that the highest percentage of extraction efficiency by maceration with ethanol solvent extraction method was plant leaf sample (15.4%). Also, the highest flavonoid and flavanol content of ethyl acetate leaf extract by maceration method 63.82 and 34.80 mg quercetin in one gram of dry plant powder, respectively, the highest phenolic content of leaf ethanolic extract by maceration method 685.57 ml Gallic acid is in one gram of dry plant powder. In the evaluation of antioxidant activity by DPPH method, ethanolic leaf extract by maceration method 1328.41 $\mu g\ ml^{-1}$ has the highest inhibitory power and the lowest amount IC_{50}. Pseudomonas aeruginosa gram-negative bacterium with the highest growth inhibition zone (16 mm) was observed as the most sensitive bacterium so that the extracts had no significant effect on Gram-positive bacterium Bacillus subtilis.

Keywords: Persicaria amphibia plant; Phytochemical compounds; Extraction; Ultrasonic

*Corresponding author: Elnazsalempour2018@gmail.com

مقاله ۱۰۵۲ حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4

مریم حلمی*

دانشکده علوم پایه و فناوری‌های همگرا، واحد علوم تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: *پساب کارخانه‌های نساجی حاوی مقادیر بالایی رنگ است که پیامدهای جبران‌ناپذیری برای محیط‌زیست و سلامت انسان دارد. یکی از این رنگ‌های پرکاربرد متیلن‌بلو می‌باشد. در این مطالعه برای حذف رنگ متیلن‌بلو از جاذب مغناطیسی کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 استفاده شد. به منظور بررسی خواص ساختاری جاذب از آن آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپی الکترونیکی روبشی(FESEM) گرفته شد. غلظت رنگ متیلن‌بلو نیز در نمونه‌های مختلف با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۶۶nm اندازه گیری شد. اثر دو فاکتور مقدار جاذب و زمان تماس نیز بر روی فرآیند حذف رنگ بررسی گردید و در نهایت بالاترین مقدار جذب در غلظت ۷۰ ppm، pH= ۱۲، در حضور ۰/۶g جاذب و زمان ۹۰ min برابر با ۹۵٪ شد. از آنجا که جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 ماده‌ای ارزان قیمت است که دسترسی به آن بسیار راحت است و بدلیل اینکه جاذب خاصیت مغناطیسی دارد و با استفاده از آهنربا به راحتی از مخلوط واکنش جدا می‌گردد بنابراین پیشنهاد می‌شود که در فرآیندهای صنعتی نیز آن استفاده گردد.*

واژه های کلیدی: *جذب، رنگ میتیلن‌بلو، کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4، محلول آبی*

مقدمه

امروزه آلودگی‌های محیط‌زیست حاصل از انتشار پساب‌های صنایع مختلف مانند کاغذسازی، پلاستیک، نساجی و ... یکی از بزرگترین مشکلات جامعه امروزی است زیرا باعث آلودگی آب، خاک و ... می‌شود. آب یکی از مهمترین عوامل حیات در جهان است و زندگی بدون آن امکان‌پذیر نیست [۱]. در مناطق کم باران دنیا علی الخصوص کشور ایران، مساله آب اثر مهمی بر روی تصمیمات سیاسی، اجتماعی، فرهنگی و اقتصادی جامعه دارد. معمولا پساپ‌های نساجی حاوی مقادیر بالایی رنگ می‌باشند. رنگ‌ها به‌عنوان خطرناک‌ترین پساب صنعتی برای سلامت انسان و محیط‌زیست شناخته می‌شوند زیرا اکسیژن حل‌شده در محلول-های آبی را مصرف می‌کنند و در نهایت در بسیاری از فرآیندهای متابولیک از جمله فتوسنتز اختلال ایجاد می‌نمایند و سبب توقف این فرآیندها در آب می‌نمایند. همچنین رنگ‌ها برای سلامت انسان و موجودات زنده بسیار مضر هستند و باعث سوزش چشم، ایجاد آلرژی، تحریک پوستی، سرطان و حتی جهش‌های ژنتیکی می‌شوند. اگر فاضلاب‌های حاوی مواد رنگی بدون انجام هرگونه فرآیند تصفیه وارد آب‌های سطحی و زیر زمینی شوند از طریق

*maryam.helmi90@gmail.com

آبیاری می‌توانند خاک را آلوده کنند، و کیفیت آب زیر زمینی را به شدت کاهش دهند و صدمات جبران ناپذیری به محیط-زیست وارد نمایند [۲]. یکی از رنگهای مهمی که در صنایع نساجی، آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شود متیلن بلو می‌باشد. رنگ متیلن بلو دارای ساختمان آروماتیک هتروسیکل است که وزن مولکولی آن برابر با ۳۱۹/۸۵ می‌باشد. استنشاق رنگ متیلن بلو سبب اختلال در تنفس می‌شود اما اگر این ترکیب به‌صورت مستقیم با انسان و حیوان در تماس باشد باعث بروز آسیب دائمی به چشم، سوختگی دائمی، افزایش تعریق و اختلالات ذهنی می-شود. برای تصفیه رنگ‌های نساجی از جمله متیلن بلو از روش‌های تصفیه مختلفی مانند روشهای تصفیه فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی، شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می‌گردد. با اینکه این روش‌های بسیار کارآمد هستند اما ممکن است هر کدام از روشهای استفاده شده بسیار پیچیده و هزینه‌بر باشند [۳]. در سال‌های اخیر از روش جذب برای فرآیند رنگ‌زدایی استفاده می‌شود. روش جذب به دلیل کم هزینه بودن، طراحی ساده، دارا بودن بازده بالا برای حذف رنگ در غلظت زیاد و قابلیت احیا و استفاده مجدد از بهترین و کاربردی‌ترین روش‌های حذف رنگ محلول‌های آبی است [۴]. یکی از مزایایی استفاده جاذب‌ها قابلیت تبدیل مواد شیمیایی رنگ به فاز جامد است .

از جاذبهای مختلفی برای حذف رنگ استفاده می‌شود از جمله بیوچار فعال مغناطیسی [۵]، آلژینات/برنج مغناطیسی [۲]، نانو ذرات سیلیکا [۶]، تفاله قهوه [۷] و ... می‌شود. بعضی از این جاذب‌ها به‌دلیل اینکه فعالیت کمی دارند و گران قیمت هستند در بخش‌های صنعتی کاربرد زیادی ندارند لذا باید به دنبال جاذب فعالی بود که سطح مخصوص بالا، فعالیت زیاد و توانایی بازیابی و استفاده مجدد زیادی داشته باشد [۸]. در این تحقیق از کلینوپتیلولیت مغناطیسی به عنوان جاذب برای حذف رنگ متیلن-بلو استفاده شد.

کلینوپتیلولیت نوعی زئولیت طبیعی ارزان قیمت است که به وفور در تمام معادن جهان یافت می‌شود. دارای ساختمان کریستالی سه بعدی است [۹]. علاوه‌بر این، ساختمان معدنی آن دارای حفره‌ها و خلل و فرج زیادی است که در مقیاس نانو قرار دارند [۱۰]. ایراد مهمی که زئولیت کلینئپتیلولیت دارد بعد از فرآیند جذب جداسازی آن بسیار دشوار است لذا باید از نانو ذرات مغناطیسی آهن استفاده نمود. کلینوپتیلولیت مغناطیسی دارای مزایای زیادی است از جمله مساحت سطح بالا، نواحی فعال بالا و پایداری حرارتی بالایی دارد و با آهنربای مغناطیسی به راحتی از مخلوط واکنش جدا می‌شود.

در این مطالعه جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 سنتز شد و برای بررسی ویژگی‌های جاذب از آن آنالیز FTIR و FESEM گرفته شد سپس برای حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول آبی استفاده گردید.

بخش تجربی

سنتز نانو ذرات مغناطیسی کلینوپتیلولیت

سنتز نانو ذرات مغنطیسی کلینوپتیلولیت بر اساس گزارش رضاییان و همکاران [۱۱] انجام شد. بصورت خلاصه $FeCl_3$ و $FeCl_2$ به نسبت مولی ۲:۱ در ۲۰۰ mL آب مقطر در دمای ۷۰ C° حل شدند. سپس محلول ۵ مولار سدیم هیدروکسید بصورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه و به مدت ۳۰ min همزده شد. سپس کلینوپتیلولیت به نسبت (۳ به ۱ درصد وزنی) به مخلوط اضافه و h ۱ همزده شد. در پایان واکنش، جامد سیاه رنگی پدیدار گردید که نشان می‌دهد کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 تشکیل می‌شود. سپس جامد مغناطیسی با استفاده آهنربا جدا و به دفعات مکرر با آب مقطر شسته شد تا pH آن خنثی شود. در نهایت به مدت h ۱۲ در آون در دمای ۱۰۰ C° خشک و در کوره کلسینه گردید.

آماده سازی محلول متیلن بلو و روش اجرای آزمایش

در این مطالعه از رنگ متیلن بلو و آب دیونیز جهت تهیه محلول استوک ۱مولار استفاده شد و از آن محلولی با غلظت ۷۰ppm تهیه شد تا میزان جذب رنگ متیلن توسط جاذب سنتز شده بررسی گردد.

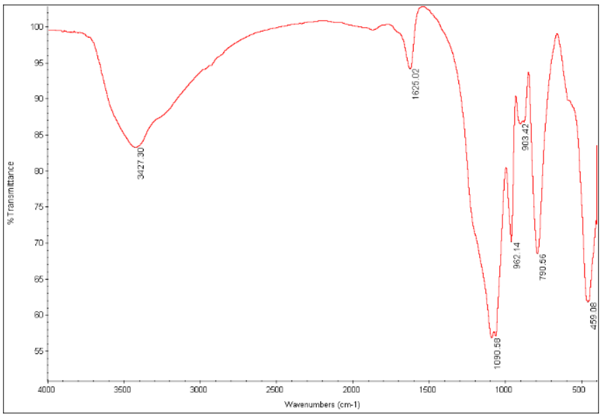
برای بررسی اثر جذب نانوجاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 بر روی رنگ متیلن بلو مقادیر زمان و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمایش‌ها با دستگاه اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش با لامپ جیوه ای ۴۲۲ وات درطول موج ۵۶۶ نانومتر انجام شد. آزمایشات باغلظت ۷۰ppm صورت گرفت سپس در مقادیر

مختلف جاذب و زمان های متفاوت آزمایش‌ها انجام و نمونه برداری مقدار جذب توسط اسپکتروفتومتر تعیین شد. میزان رنگ زدایی محلول رنگ از طریق کاهش جذب در طول موج ماکزیمم رنگ محاسبه شد.

نتایج و بحث

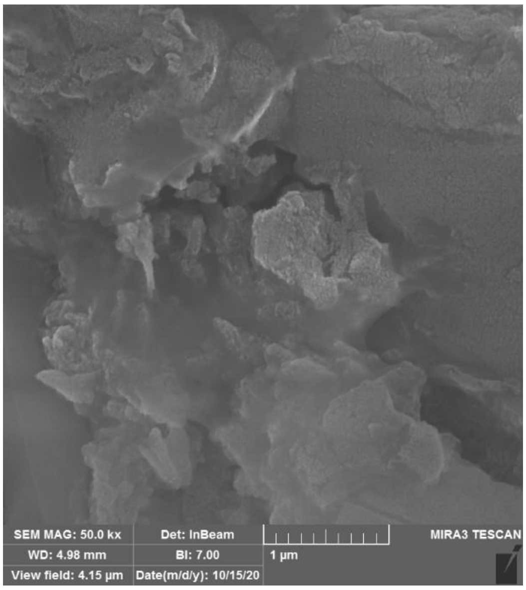
آنالیز FTIR و FESEM جاذب کلینوپتیلولیت–Fe_3O_4

برای شناسایی برهمکنش میان کلینوپتیلولیت و ذرات Fe_3O_4 از جاذب طیف FTIR گرفته شد (شکل ۱). پیکهایی که در ناحیه‌ی cm^{-1} ۴۵۹ و cm^{-1} ۷۵۹ وجود دارند مربوط به پیوند Fe-O در ترکیب Fe_3O_4 هستند. پیکی که در ناحیه cm^{-1} ۳۴۲۷ و ۱۶۲۵ مشاهده می‌شود به ترتیب مربوط به ارتعاش گروه OH– می‌باشد. پیکی که در ناحیه‌ی cm^{-1} ۱۰۹۰ و cm^{-1} ۷۹۰ است مربوط به پیوندهای Si-O-Si و Si-O هستند. پیکی که در ناحیه cm^{-1} ۶۰۷ است بدلیل ارتعاش خمشی Si-O-Si و Si-O-Al است. این پیکها وجود عناصر سیسلسیوم و آلومینیوم را تایید می کنند.



شکل ۱- آنالیز FTIR کلینوپتیلولیت–Fe_3O_4

شکل ۲ تصویر FESEM جاذب را نشان می‌دهد. کلینوپتیلولیت بر روی سطح خود دارای سنگدانه‌ها و ذرات کروی Fe_3O_4 است که به صورت نامنظم بر روی سطح کلینوپتیلولیت قرار گرفته‌اند. این نانوذرات باعث افزایش سطح جاذب شده‌اند.



شکل ۲- آنالیز FESEM کلینوپتیلولیت–Fe_3O_4

بررسی عوامل موثر بر میزان جذب متیلن بلو توسط جاذب کلینوپتیلولیت–Fe_3O_4

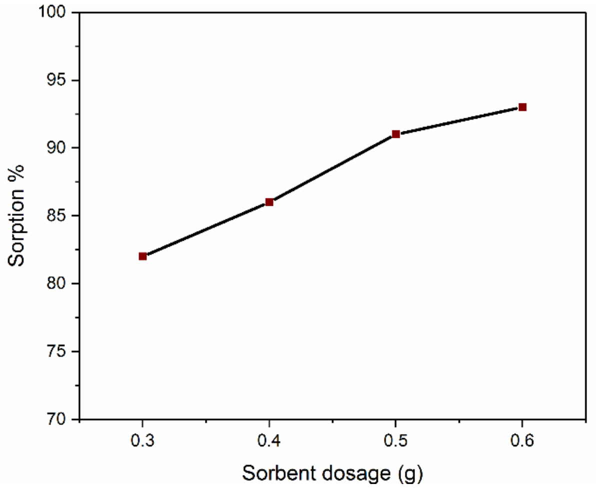
اثر مقدار جاذب بر میزان جذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب کلینوپتیلولیت–Fe_3O_4 بر روی فرآیند حذف متیلن‌بلو مقدار جاذب از g ۰/۶–۰/۳ در حجم یکسان mL ۵۰ محلول آبی متیلن بلو با غلظت ppm ۷۰ در pH=۱۲ و زمان min ۶۰ اضافه شد. سپس مخلوط واکنش با همزن مکانیکی همزده شد بعد از گذشت h ۱ جاذب با استفاده از آهنربای مغناطیسی جدا گردید، سپس غلظت متیلن‌بلو باقی‌مانده با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری بدست آمد. نتایج بدست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشخص است با افزایش مقدار جاذب، جذب یون متیلن‌بلو نیز افزایش یافته است. بنابر این مقدار g ۰/۶ به عنوان مقدار بهینه‌ی جاذب انتخاب شد.

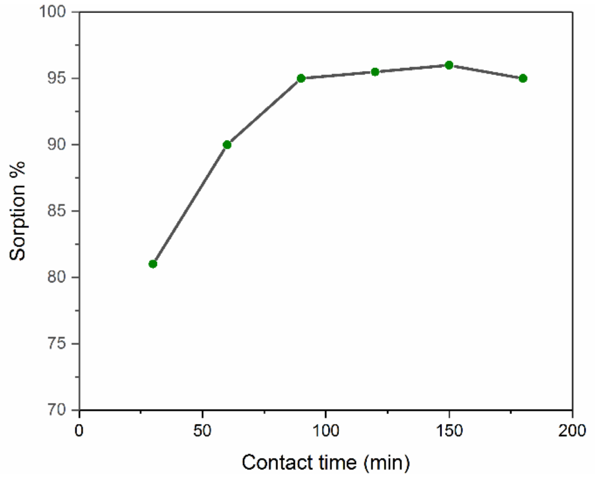
اثر زمان تماس بر میزان جذب

mL ۵۰ محلول متیلن‌بلو با غلظت ppm ۷۰ در pH=۱۲ با مقدار ثابت جاذب کلینوپتیلولیت–Fe_3O_4 در زمان‌های متفاوت (min ۳۰–۱۸۰) توسط همزن مکانیکی همزده شده‌اند. پس از گذشت مدت زمان تعیین شده برای واکنش، جاذب توسط آهنربا جدا شد، سپس غلظت متیلن‌بلو با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری

اندازه‌گیری شد. همانطور که نتایج آزمایشات در شکل ۴ مشخص شده است با افزایش زمان تماس تا ۹۰ min مقدار جذب متیلن‌بلو افزایش یافته است. علت افزایش مقدار جذب در ۹۰ min به این علت است که جاذب دارای خلل‌و فرج و مکانهای جذب خالی است که با افزایش زمان تماس این مکان‌های سطحی خالی با جذب رنگینه کاهش می‌یابند [۱۲]. با افزایش مدت زمان بیشتر از ۹۰ min مشاهده می‌شود که افزایش زمان تماس، تاثیر چندانی بر روی فرآیند حذف رنگ نداشته است. بنابراین مدت زمان min ۹۰ به عنوان زمان بهینه تماس انتخاب شد.



شکل ۳- اثر مقدار جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 بر میزان جذب رنگ متیلن‌بلو



شکل ٤- اثر مدت زمان تماس بر جذب متیلن‌بلو در حضور جاذب مغناطیسی کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 در غلظت ثابت ۷۰ ppm و pH=۱۲ انجام و بالاترین مقدار جذب در حضور ۰/٦ g جاذب مدت زمان min ۹۰

نتیجه گیری

در این مطالعه جاذب مغناطیسی کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 سنتز شد و برای حذف رنگ متیلن‌بلو استفاده گردید. آنالیز FTIR وجود نانو ذرات آهن را بر روی سطح کلینوپتیلولیت تایید می‌کند. با بررسی آنالیز FESEM نیز ذرات کروی بر روی سطح زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت کاملا قابل مشاهده است. سپس اثر دو فاکتور مقدار جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 و زمان تماس بر روی فرآیند حذف رنگ متیلن‌بلو بررسی گردید. تمام مراحل آزمایش در غلظت ثابت ۷۰ ppm و pH=۱۲ انجام و بالاترین مقدار جذب در حضور ۰/۶ g جاذب و زمان ۹۰ min برابر با ۹۵٪ شد. در پایان جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 چون کامپوزیت ارزان قیمت و در دسترسی است و جداسازی آن از محلول آبی با استفاده از آهنربا می‌باشد که روشی ارزان قیمت است همچنین عملکرد بالایی برای حذف رنگ متیلن‌بلو از خود نشان می‌دهد لذا پیشنهاد می‌شود از جاذب کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 در فرآیندهای صنعتی که دارای مقیاس بالاتر هستند استفاده گردد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از بخش آزمایشگاه واحد علوم تحقیقات جهت تامین مواد و وسایل تشکر می‌شود.

منابع

[1] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials.*, 177(1): 70-80 (2010).
[2] Alver E., Metin AÜ., Brouers F. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite, *International Journal of Biological Macromolecules.*, 154: 104-113(2020).
[3] Liu T., Li Y., Du Q., Sun J., Jiao Y., Yang G., Wang Z., Xia Y., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D., Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90: 197-203(2012).
[4] Wang Z., Gao M., Li X., Ning J., Zhou Z., Li G., Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins, *Materials Science and Engineering: C.*, 108: 110196 (2020).

[5] Yao X., Ji Li., Guo J., Ge S., Lu W., Cai L., Wang Y., Song W., Zhang H., Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its application in methylene blue adsorption, *Bioresource Technology.*, 302: 122842 (2020).
[6] Li Z., Sellaoui L., Gueddida S., Dotto GL., Ben Lamine A., Bonilla-Petriciolet A., Badawi M., Adsorption of methylene blue on silica nanoparticles: Modelling analysis of the adsorption mechanism via a double layer model, *Journal of Molecular Liquids.*, 319: 114348 (2020).
[7] Taleb F., Ammar M., Mosbah MB, Salem RB., Moussaoui Y., Chemical modification of lignin derived from spent coffee grounds for methylene blue adsorption, *Scientific Reports.*, 10(1): 11048(2020).
[8] Ghosh I., Kar S., Chatterjee T., Bar N., Das SK, Removal of methylene blue from aqueous solution using Lathyrus sativus husk: Adsorption study, MPR and ANN modelling, *Process Safety and Environmental Protection.*, 149: 345-361(2021).
[9] Bahrami M., Nezamzadeh-Ejhieh A., Effect of the supported ZnO on clinoptilolite nano-particles in the photodecolorization of semi-real sample bromothymol blue aqueous solution, *Materials Science in Semiconductor Processing.*, 30: 275-284 (2015).
[10] Bagherzadeh M., Hosseini H. Nanocluster polyoxomolybdate supported on natural zeolite: a green and recyclable catalyst for epoxidation of alkenes, *Journal of Coordination Chemistry.*, 70(13): 2212-2223(2017).
[11] Rezayan A., Taghizadeh M., Synthesis of magnetic mesoporous nanocrystalline KOH/ZSM-5-Fe3O4 for biodiesel production: Process optimization and kinetics study, *Process Safety and Environmental Protection.*, 117 711-721 (2018).
[۱۲] قادر، غنی زاده، قربان، عسگری، حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک با استفاده از خاکستر استخوان, سلامت و محیط زیست ۲(۲ (پی در پی ۴)) (۱۳۸).

Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Clinoptilolite-Fe_3O_4

Maryam Helmi

Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract*:*

The effluent of the textile factories contains high levels of dye which can cause non-compensable consequences on the environment and human health. Methylene blue is one of these dyes whose removal is investigated in this study with the help of Clinoptilolite-Fe_3O_4 magnetic adsorbent. To investigate the structural properties of the adsorbents, Fourier transforms IR spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (FESEM) was employed. The concentration of MB dye was also assessed at 566 nm using a spectrometer. The influences of the adsorbent content and contact time were tested on the dye removal process. Finally, the highest adsorption (95%) was obtained at a concentration of 70 ppm, pH=12 and the presence of 0.6 g adsorbent for 90 min. Clinoptilolite-Fe_3O_4 is an inexpensive, magnetic, and accessible adsorbent, moreover, it can be easily separated from the reaction mixture using a magnet, therefore, it is highly recommended to be employed in industrial processes.

Keywords: Adsorbent; Methylene blue; Clinoptilolite-Fe_3O_4; Aqueous solutions

*Corresponding author: maryam.helmi90@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۵۳

مطالعه و تعیین مقدار الکتروشیمیایی مقادیر کم داروی هیدروکسی زین و ستیریزین در نمونه های حقیقی

مجید کلاته بجدی[۱]*، مریم رحمانی مزرعچه[۱]، محمد بهبهانی[۲]

۱- خراسان جنوبی، بیرجند خیابان شهید آوینی، دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی

۲- خوزستان، دشت آزادگان، سوسنگرد، پردیس صنعتی دانشگاه شهید چمران اهواز

چکیده: *در این مطالعه اندازه گیری هیدروکسی زین و متابولیت فعال آن ستیریزین بر سطح الکترود کربن شیشه ای در حضور هیدروکینون به عنوان کاوشگر، با استفاده از تکنیک های ولتامتری چرخه ای و موج مربعی مورد بررسی قرار گرفت.شرایط بهینه برای اندازه گیری هیدروکینون در حضورستیریزین عبارت اند از:فرکانس=۱۰ هرتز، سرعت روبش= ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، دامنه پالس = ۲۵ میلی ولت، بازه پتانسیل از ۱- تا ۱ ولت، محدوده غلظتی از ۱ × 10^{-11} تا ۶× 10^{-6}، حساسیت ۰/۰۹، ضریب همبستگی ۰/۹۷و حد تشخیص ۰۳/۳× 10^{-12} مولار بدست آمد. اثر مواد تداخل کننده بر هیدروکینون مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که مواد تداخل کننده مزاحمت عمده ای در اندازه گیری داروها ایجاد نمی کنند. برای تعیین هیدروکسی زین و ستیریزین در قرص های تجاری و ادارار انسانی بدون آماده سازی قبلی، از روش موج مربعی استفاده شد. این روش برای سنجش هیدروکسی زین و ستیریزین در قرص ها و مایعات بیولوژیکی از دقت و حساسیت لازم برخوردار است.*

واژه های کلیدی: *الکترود کربن شیشه ای، هیدروکینون، ولتامتری چرخه ای، ولتامتری موج مربعی، هیدروکسی زین، ستیریزین*

مقدمه

هیستامین می تواند علائمی مانند عطسه، خارش و آبریزش چشم و بینی را ایجاد کند. برای درمان علائم سرماخوردگی یا حساسیت از آنتی هیستامین استفاده می شود[۱]. آنتی هیستامین ها یا آنتاگونیست های گیرنده های H_1 (به طور رقابتی هیستامین را در گیرنده های H_1 مسدود می کند) از آگونیست های معکوس گیرنده هیستامین، دسته ای از داروها هستند که اثر هیستامین را مهار می کنند و برای تسکین علائم مرتبط با واکنش های آلرژیک استفاده می شوند، آن ها همچنین عمل ضد کولینرژیک، ضد استفراغ، آدرنرژیکیا ضد حساسیت دارند[۲]. در حال حاضر، آنتی هیستامین های H_1 دومین نوع متداول داروها پس از آنتی بیوتیک ها هستند، که با بیش از ۴۰ نوع در سراسر جهان استفاده می شود[۳].

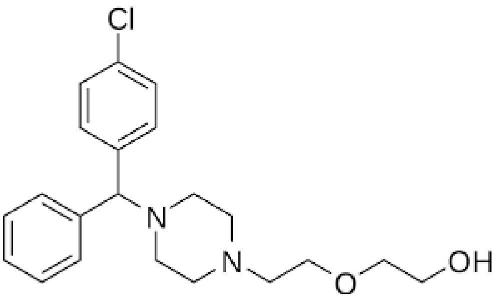
آنتی هیستامین ها را می توان به آنتی هیستامین های نسل اول(به عنوان مثال هیدروکسی زین) و آنتی هیستامین های نسل دوم(به عنوان مثال ستیریزین) تقسیم کرد[۴] شکل(۱). آنتی هیستامین های ستیریزین و هیدروکسی زین مشتقات پیپرازین هستند که بر اساس ساختار اتیلن دی آمین ساخته شده اند[۵].

*M.kalatebojdi@birjand.ac.ir

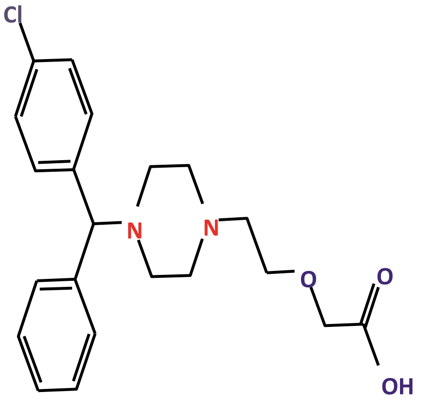
آنتی هیستامین های H_1 نسل دوم مثل ستیریزین(CTZ)، ا باستین(EBS)، کتوتیفن(KET)، لورا تادین(LOR) دارو های جدیدتری هستند که بر خلاف گیرنده های H_1 محیطی و گیرنده های کولینرژیک بسیار انتخابی تر هستند. دلیل انتخاب محیطی آن ها این است که اکثر این ترکیبات در pH فیزیولوژیکی در حدود (pH= 7.4) یون دو قطبی(zwitterionic) هستند. به همین ترتیب، بسیار قطبی هستند، به این معنی که آن ها از سد خون- مغز عبور نمی کنند و عمدتاً خارج از سیستم عصبی مرکزی عمل می کنند، به همین دلیل به طور قابل توجهی بروز واکنش های دارویی نامطلوب، مانند آرام بخشی را کاهش می دهد، در حالی که هنوز هم مسکن موثری برای شرایط آلرژیک هستند[۳]. یافته های جدیدی وجود دارد که نشان می دهد ارتباط آنتی هیستامین های نسل اول و افزایش خطر ابتلا به زوال عقل وجود دارد، بنابراین، تجویز آنتی هیستامین های نسل دوم نسبت به نسل اول در افراد باردار و غیر باردار ارجح است[۲۸،۲۹].

هیدروکسی زین، یک گیرنده آنتی هیستامین نسل اول (H_1) است [۱۴] که در فعالیت لیگاند درون زا، هیستامین تداخل ایجاد می کند، در نتیجه پاسخ های التهابی به آلرژن های مختلف را کاهش می دهد[۱۵] این دارو به عنوان یک آنتی هیستامین برای درمان آسم [۱۵] درمان اضطراب و تنش عصبی در بزرگسالان، به عنوان آرام بخش قبل از بیهوشی عمومی و در حین عمل، کنترل خارش های آلرژیک از جمله کهیر مزمن، کنترل تهوع، استفراغ و کنترل التهاب خون [۱۶] استفاده شده است. به عنوان یک آنتی هیستامین نسل اول، هیدروکسی زین دارای خواص آرام بخشی است که وقتی همزمان با سایر داروهای ضد افسردگی سیستم عصبی مرکزی (CNS) مانند الکل، خواب آورها، مواد مخدر و غیره تجویز می شود، تقویت می شود. بنابراین، عملکرد شناختی را مختل می کند و به طور جدی توانایی رانندگی و کار با ماشین آلات را تحت تأثیر قرار می دهد[۱۷].

ستیریزین (CTZ) یکی از دارو های NSAID متعلق به آنتی هیستامین های نسل دوم است (شکل ۲).



شکل ۱ ساختار شیمیایی هیدروکسی زین



شکل ۲ ساختار شیمیایی CTZ

CTZ، در تسکین علائم جسمی و برخی دیگر از اختلالات آلرژیک عمل می کند[۲۲] این دارو به صورت قرص، محلول (قطره و شربت) و کپسول در بازار یافت می شود و می‌تواند به سرعت از طریق تجویز خوراکی جذب شود[۲۳] توانایی ستیریزین جهت عبور از سد خونی- مغزی پایین بوده و همچنین تأثیر کمی روی سیستم عصبی مرکزی دارد[۲۴] اما مصرف بیش از حد آن منجر به خواب آلودگی، سردرد، خشکی دهان و خستگی می شود. از دیگر اثرات شدید آن می توان به نارسایی قلبی و ورم اشاره کرد[۲۳].

در مقالات منتشر شده روش‌های مختلف برای تعیین هیدروکسی زین و ستیرسزین وجود دارد که این روش ها تجزیه ای شامل کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۲۵] کروماتوگرافی گازی[۲۶] کروماتوگرافی لایه نازک، اسپکتروفتومتری، پتانسیومتری[۲۷] و کالریمتری [۲۷] الکتروفورز منطقه

مویینگی[۲۸] پتانسیومتری، تیتراسیون هدایت سنجی، نشانه گذاری مولوکولی و کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی [۱۸] گزارش شده است. بیشتر روش های گزارش شده نیاز به استخراج دارو آماده سازی نمونه، حلال های گران قیمت و نیز دستگاه های پر هزینه دارند در حالی که روشهای الکتروشیمیایی مزایای بهتری دارند زیرا به حداقل هزینه، حساسیت برتر و اثر ضد تداخل نیاز دارند[۲۹]، همچنین این تکنیک ها به دلیل کاربری آسان تکرارپذیری و زمان تجزیه ای کوتاه ترجیح داده می شوند[۱] حسگر های الکتروشیمیایی دارای پاسخ سریع، حساسیت بالا وهمچنین آماده سازی الکترود آسانی را دارند. نیاز به آماده سازی نمونه در آن ها کم، و برای اندازه گیری مولکول های آلی مواد دارویی در اندازه گیری های فار ماکولوژی و بیولوژیکی، مناسب هستند. الکترودهای کربن به خصوص کربن شیشه ای و خمیر کربن برای اندازه گیری الکتروشیمیایی ترکیبات مختلف از جمله ترکیبات آلی و مواد بیولوژیکی و دارویی استفاده زیادی دارند. هدف از کار حاضر، توسعه یک روش الکتروآنالیتیک مناسب و حساس برای تعیین داروهای ضد حساسیت براساس ویژگی های منحصر به فرد تکنیک های الکتروشیمیایی است.

هیدروکینون، نوعی ترکیب فنلی است که نقش مهمی را در تعداد زیادی از فعالیت‌های صنعتی و بیولوژیکی ایفا می‌کند. در همین حال، هیدروکینون(HQ) به طور گسترده ای درزباله های صنعتی مانند صنایع دارویی، سموم دفع آفات، رنگ و لوازم آرایشی بهداشتی وجود دارد، که به دلیل سمی بودن و خاصیت مقاوم در برابر تخریب در محیط زیست، آلاینده ی مهم محیطی محسوب می شود. در این تحقیق ما ازHQ به عنوان کاوشگر در حضور هیدروکسی زین و ستیریزین بهره بردیم.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

استون، متانول، اتانول، هیدروکلرید اسید، سدیم هیدروکساید، فسفریک اسید، پتاسیم فسفات، پتاسیم هیدروژن فسفات، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، هیدروکینون، پتاسیم کلر ید، پودر آلومینا، پتاسیم فری سیانید، پتاسیم هگزا سیانوفرات(II) سه هیدراته که همه ی آن ها ساخت شرکت مرک می باشند.همچنین از داروهای هیدروکسی زین ساخت شرکت پور سینا و ستیریزین ساخت شرکت رازک استفاده شد.

دستگاه های به کار رفته

در این پژوهش کل اندازه گیری های الکتروشیمیایی که شامل انواع تکنیک های ولتامتری می باشد از طریق دستگاه به صورت خودکار انجام و کنترل می شد. داده ها از طریق یک رایانه ی شخصی متصل به پتانسیواستات/گالوانو استات Ivium مدل Compactstat ساخت کشور هلند و با نرم افزار Ivium Soft بارگیری شدند. از دستگاه pH متر ISTE دارای الکترود شیشه مدل pH - 220 L جهت اندازه گیری pH های مختلف محلولهای بافری که قبل ازاندازه گیری کالیبره شد استفاده گردید جهت توزین مواد مورد استفاده در آزمایش از ترازوی دیجیتال تجزیه ای Precia مدل XB220A با دقت ۰/۰۰۰۱گرم ا ستفاده شد هم زدن محلول در سلول الکترو شیمی با ا ستفاده از همزن مغناطیسی Heidolph ساخت شرکت آلمان با آهنربای کپسولی شکل به منظور یکنواخت سازی محلول انجام شد تا انتقال همرفتی در مرحله ی پیش تغلیظ فراهم شود در این تحقیق، تمام روش های الکتروشیمیایی توسط یک سل سه الکترودی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش ها درون یک سل از جنس کوارتز که شامل، الکترود کالومل مدل IRI .2000-E به عنوان الکترود مرجع و الکترود پلاتین مدل IRI.2000-E به عنوان الکترود کمکی، الکترود کارGCE مدل IRI .2000-E که هر سه الکترود ساخت شرکت آذر الکترود می باشد برای اندازه گیری های الکتروشیمیایی استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی سطح الکترود

با تکنیک CV مساحت سطح الکترود با استفاده از 7×10^{-4} مولار $\{Fe(CN)_6\}^{-3/-4}$ در بافر فسفات ۰/۲ مولار به

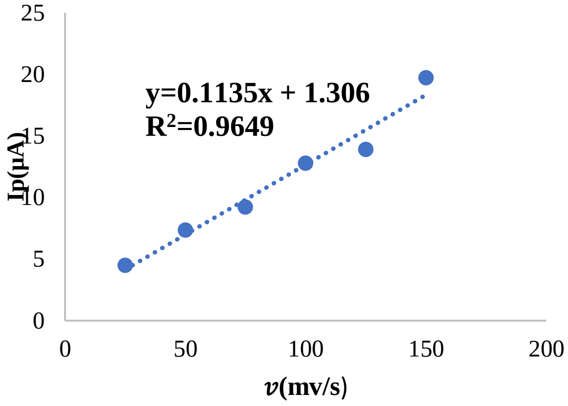
عنوان یک کاو شگر در سرعت پیمایش های ۲۵ تا ۷۵ به د ست آمد. از معادله Randles-sevcik برای یک واکنش برگشت پذیر در T= ۲۹۸ K استفاده گردید.

معادلۀ ۱ Randles-sevcik

$$Ip = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} \times v^{\frac{1}{2}} \times D^{\frac{1}{2}} \times Co^* \times A$$

Ip آندی به جریان پیک آندی اشاره می کند. n تعداد الکترون های منتقل شده است. A سطح الکترود، D ضریب انتشار، v سرعت روبش و C_o غلظت $\{Fe(CN)_6\}^{-3/-4}$است. برای 10^{-4} × ۷ مولار $\{Fe(CN)_6\}^{-3/-4}$ در بافر فسفات ۰/۲ مولار T= ۲۹۸ K

سپس از فرمول بالا استفاده کرده و سطح الکترود ۰/۰۳ cm^2 محاسبه گردید شکل (۳).



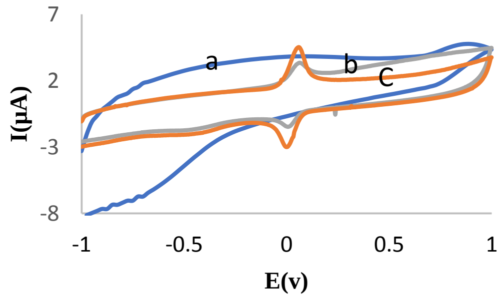
شکل ۳ منحنی جریان پیک بر حسب سرعت پیمایش در سطح الکترود GCE در محلول 10^{-4}×۷ مولار $\{Fe(CN)^6\}^{-3/-4}$ در بافر فسفات ۰/۲ مولار pH= ۷ الکترود مرجع کالومل اشباع، الکترود مقابل پلاتین

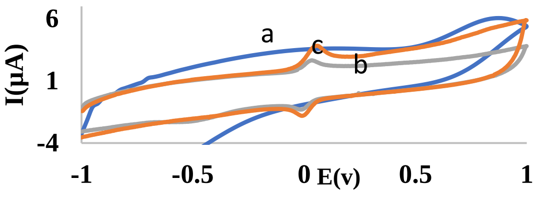
بررسی داروهای اندازه گیری شده

رفتار الکتروشیمیایی هیدروکینون در حضور داروی هیدروکسی‌زین و ستیریزین بر سطح الکترود

به منظور پی بردن به فعالیت الکتروشیمیایی هیدروکینون برسطح الکترود کربن شیشه ای در بافر فسفات به تنهایی وپاسخ های ولتامتری چرخه ای در حضور محلول 10^{-9} × ۱ مولار داروی هیدروکسی زین و همچنین در حضور محلول 10^{-9}×۳ مولار ستیریزین در بافر فسفات۰/۱ مولار با pH=7 سرعت mv/s ۱۰۰ و دامنه ی پتانسیل ۲۵ میلی ولت در نمودارهای زیر مورد بررسی قرار گرفت. شکل(۴) و شکل در این منحنی ها اگرچه واکنش الکتروشیمیایی هیدروکینون برگشت پذیر می باشد اما قسمت اکسایش آن مورد بررسی قرار می گیرد.

با توجه به شکل(۴) منحنی a پاسخ الکترود کربن شیشه ای در محلول حاوی آنالیت را نشان می دهد که فاقد پیک می باشد و در واقع الکترود نسبت به آن حساسیت بسیار پایینی دارد .منحنی b پاسخ الکترود کربن شیشه ای در محلول حاوی هیدروکینون و آنالیت را نشان می دهد همانطور که مشاهده می شود شدت جریان پیک نسبت به منحنی a بیشتر و نسبت به منحنی c کمتر بوده که بیانگر حساسیت بالای روش اندازه گیری غیر مستقیم می باشد. منحنی c پاسخ الکترود کربن شیشه ای در محلول حاوی هیدروکینون به تنهایی را نشان می دهد. پاسخ الکترود به هیدروکینون دارای پیک قابل توجهی بوده که بیانگر حساسیت بالای آن می باشد. در طول آزمایش ها هیچ گونه قله ای برای بافر فسفات مشاهده نشد.





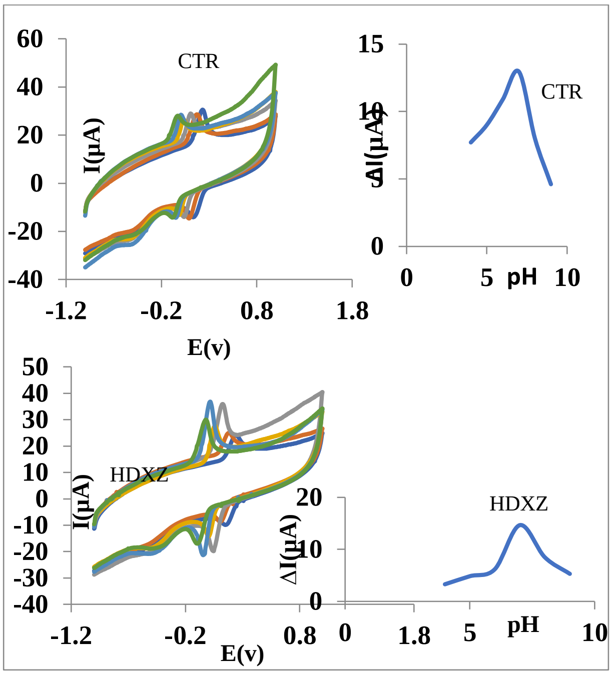
شکل ٤ ولتاموگرام چرخه ای هیدروکینون در حضور محلول هیدروکسی زین 10^{-9} × ۱ مولار و داروی CTR 10^{-9}×۳ مولار در بافر فسفات ۰/۱ مولارpH=7 بر سطح الکترود کربن شیشه ای الکترود مرجع کالومل اشباع، الکترود مقابل پلاتین با تکنیک CV در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه a: پاسخ الکترود کربن شیشه ای در محلول حاوی

انالیت b: پاسخ الکترود کربن شیشه ای در محلول حاوی هیدروکینون و انالیت c: پاسخ الکترود کربن شیشه ای در محلول حاوی هیدروکینون

داروی هیدروکسی زین و ستیریزین

با توجه به ساختار شیمیایی هیدروکینون و گروه های هیدروکسیل موجود در آن انتظار می رود پتانسیل اکسایشی این ترکیب وابسته به pH باشد پاسخ الکترو شیمیایی هیدروکینون در حضور هیدروکسی زین $۱۰^{-۹} \times ۱$ مولار و محلول ۳×۱۰^{-۹} مولار ستیریزین با استفاده از روش ولتامترچرخه ای در محدوده ی (۴-۹) در ۰/۱ مولار بافر فسفات مشاهده شد.

ولتاموگرام های هیدروکینون به خوبی یک پیک آندی کاملاً تعریف شده را در کل دامنه pH به نمایش می گذارند، که ممکن است به اکسیداسیون گروه هیدروکسیل مولکول نسبت داده شود. با افزایش pH، افزایش و کاهش جریان پیک های هیدروکینون قابل مشاهده است که دلیل این کار تسهیل فرآیند اکسایش و کاهش با افزایش pH می باشد شکل (۵) نکته قابل توجه دیگر این است که جابه جایی پیک های آندی و کاتدی با افزایش pH است. همچنین با افزایش pH در واکنش های هیدروکینون علاوه بر جابه جایی پیک ها احتمال انجام واکنش های جانبی مثل دیمر شدن و یا افزایش آب وجود دارد.



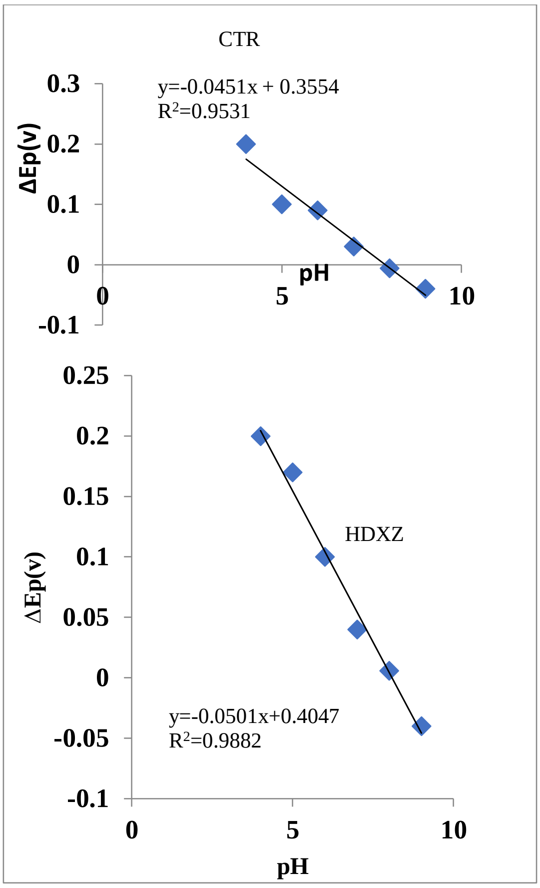
شکل ۵ ولتاموگرام چرخه ای و جریان پیک آندی هیدروکینون در حضور داروی HDXZ با غلظت $۱۰^{-۹} \times ۱$ و محلول CTR با غلظت ۳×۱۰^{-۹} در بافر فسفات ۰/۱در محدوده(۹-۴=pH) با سرعت روبش ۱۰۰ mv/s در سطح الکترود کربن شیشه ای، مرجع کالومل اشباع، الکترود مقابل پلاتین

با بهینه سازی شرایط pH می توان پاسخ خوبی همراه با حساسیت بالاتر را به دست آورد. با توجه به از دست دادن اندکی پروتون جزئی هیدروکسی زین در محلول های نمونه تاثیر زیادی در پاسخ حسگر مورد نظر نشان داده نشد. بنابراین با افزایش pH قله های آندی هیدروکینون به مقادیر مثبت کمتر منتقل شد که نشانگر دخالت پروتون ها در این فرآیند است. کمترین پیک جریان شناسایی شده برای هیدروکینون در حضور هیدروکسی زین pH=۴ و بالاترین پیک جریان شناسایی شدهpH=۷ است شکل(۵) و کمترین پیک جریان شناسایی شده برای هیدروکینون در حضور CTR pH=۹ و بالاترین جریان پیک شناسایی شده pH=۷ است شکل(۵). برای هیدروکسی زین از نمودار Ep به pH یک خط با شیب منفی از pH=۴ تا pH=۷ به دست آوردیم. رابطه ی خطی بین Ep و pH را می توان به صورت زیر بیان کرد:

R^2 =0.9882 y=-0.0501x+0.4047

شیب ۰/۰۵۰۱ میلی ولت در pH=۷ به دست آمده حاکی از وجود مقدار برابر پروتون و الکترون در الکترواکسیداسیون هیدروکینون است شکل(۶). برای ستیریزین از نمودار Ep به pH یک خط با شیب منفی از pH=۴ تا pH=۹ به دست آوردیم. رابطه ی خطی بین Ep و pH را می توان به صورت زیر بیان کرد شکل(۶).

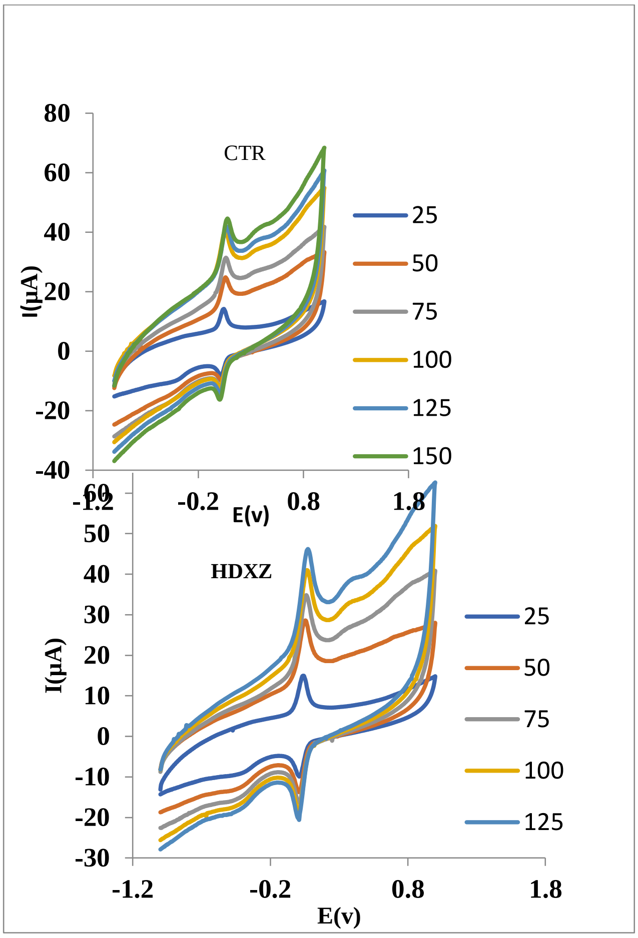
R^2 = 0.95 y=-0.0451x + 0.3554



شکل ٦ نمودار تغییرات پتانسیل پیک آندی هیدروکینون بر حسب pH در حضور داروی HDXZ ۱۰$^{-۹}$ × ۱ و محلول CTR ۱۰$^{-۹}$×۳ در بافر فسفات ۰/۱ در محدوده ی (pH=۹-٤) با سرعت روبش mv/s ۱۰۰ با تکنیک CV در سطح الکترود شیشه ای، الکترود کالومل اشباع، الکترود پلاتین

بررسی اثر سرعت روبش در فرایند اکسایش هیدروکینون در حضور هیدروکسی زین و ستیریزین:

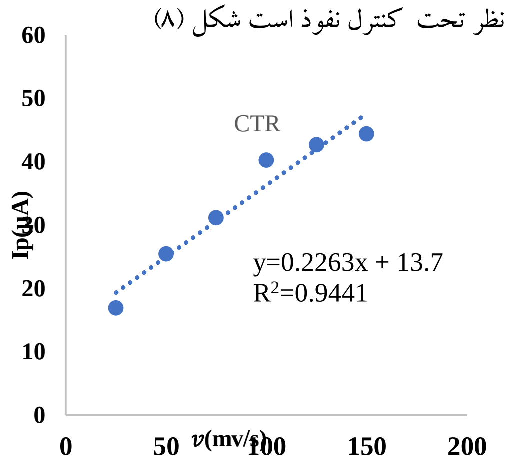
رابطه بین جریان پیک و سرعت روبش اطلاعات سازنده ای در مورد مکانیزم الکتروشیمیایی ارائه می دهد. در سرعت روبش های ۲۵ تا ۱۲۵ میلی ولت بر ثانیه، رفتار الکتروشیمیایی هیدروکینون روی الکترود کربن شیشه ای با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای ۱۰$^{-۹}$ × ۱ مولار محلول هیدروکسی زین شکل(۷) و در سرعت روبش های ۲۵ تا ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه محلول ستیریزین ۱۰$^{-۹}$×۳ مولار در ۰/۱ مولار بافر فسفات با pH=۷ مورد مطالعه قرار گرفت شکل(۷).

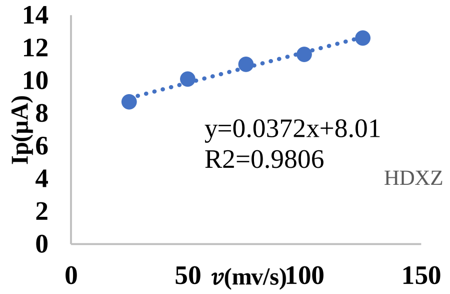


شکل ۷ ولتاموگرام چرخه ای هیدروکینون در حضور محلول HDXZ ۱۰$^{-۹}$ × ۱ مولار در سرعت روبش های ۲۵ تا ۱۲۵ میلی ولت بر ثانیه و محلول ۱۰$^{-۹}$×۳ CTR در سرعت روبش های ۲۵ تا ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار pH=۷ در سطح کربن شیشه ای الکترود مرجع کالومل اشباع، الکترود مقابل پلاتین

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

وابستگی خطی جریان پیک به میزان سرعت روبش برای ارزیابی اینکه آیا فرایند الکترود کربن شیشه ای تحت انتشار یا جذب کنترل شده است انجام شد. که در این تحقیق طبق شیب مورد نظر تحت کنترل نفوذ است شکل (۸)

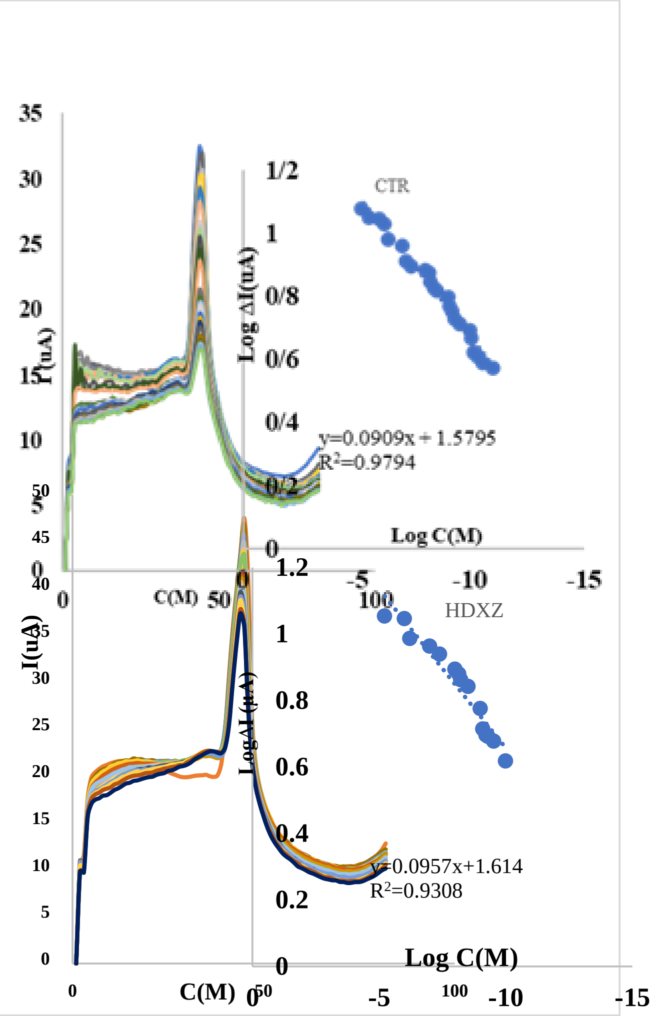




شکل ۸ نمودار تغییرات جریان پیک هیدروکینون بر حسب سرعت روبش در حضور محلول $۱۰^{-۹}$ × ۱ مولار HDXZ در سرعت روبش های ۲۵ تا ۱۲۵ میلی ولت بر ثانیه حلول $۱۰^{-۹}$×۳ مولار CTR در سرعت روبش های ۲۵ تا ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار(pH=۷) در سطح الکترود کربن شیشه ای ، الکترود کالومل اشباع، الکترود پلاتین

بررسی منحنی کالیبراسیون و ارقام شایستگی:

پس از بررسی عوامل موثر بر اندازه گیری هیدروکسی زین و بدست آوردن مقادیر بهینه، منحنی کالیبراسیون رسم گردید. به همین منظور محلول هایی با غلظت های متفاوت(محدوده $۱۰^{-۱۰}$×۱ تا $۱۰^{-۶}$×۶ مولار) از هیدروکسی زین و غلظت های متفاوت(محدوده $۱۰^{-۱۱}$×۱ تا $۱۰^{-۶}$×۶ مولار) از CTR در بافر ۰/۱ مولار فسفات در حضور هیدروکینون درpH=۷ تهیه و سپس به وسیله الکترود کربن شیشه ای با تکنیک ولتامتری موج مربعی در شرایط بهینه اندازه گیری شد. از آنجا که تکنیک ولتامتری موج مربعی، قله های واضح تر و کاملاً مشخصی را حتی در غلظت کم نمونه ایجاد می کند، این تکنیک ولتامتری برای تعیین هیدروکینون در حضور هیدروکسی زین و ستیریزین ترجیح داده می شود. به دلیل حساسیت بالای تکنیک SWV نسبت به ولتامتری چرخه ای، از آن برای تعیین حد تشخیص و همچنین گستره خطی استفاده شد با توجه به ولتاموگرام های بدست آمده در شکل (۹) وابستگی جریان پیک آندی به غلظت هیدروکسی زین قابل مشاهده می باشد که با افزایش غلظت آنالیت، جریان پیک کاهش می یابد. نمودار جریان پیک بر حسب غلظت دارو، رسم گردید که هیدروکینون در حضور هیدروکسی زین دارای حساسیت ۰/۰۹، ضریب همبستگی ۰/۹۳ و حد تشخیص $۱۰^{-۱۱}$×۰۳/۳ مولار شکل(۹) و در ستیریزین دارای حساسیت ۰/۰۹، ضریب همبستگی۰/۹۷ و حد تشخیص $۱۰^{-۱۲}$×۰۳/۳ مولار شکل(۹) بدست آمد.



شکل ۹ ولتاموگرام موج مربعی و منحنی کالیبراسیون خطی هیدروکینون در حضور محلول هیدروکسی زین در محدوده غلظتی $10^{-10}\times1$ تا $10^{-6}\times6$ مولار و در حضور ستیریزین در محدوده غلظتی $10^{-11}\times1$ تا $10^{-6}\times6$ مولار در محلول فسفات ۰/۱ مولار (pH=7) با فرکانس ۱۰هرتز در سطح الکترود کربن شیشه ای، الکترود کالومل و الکترود پلاتین

تکرار پذیری

به منظور بررسی تکرار پذیری الکترود GCE محلولی با غلظت $10^{-9}\times1$ مولار از HDXZ در حضور هیدروکینون و محلولی با غلظت $10^{-9}\times3$ مولار از CTZ تهیه و ۱۰ ولتاموگرام متوالی CV اخذ گردید و در نهایت با توجه به شدت جریان ها و پتانسیل محل اکسایش به دست آمده، انحراف استاندارد نسبی پاسخ الکترود محاسبه گردید. بنابراین RSD پاسخ الکترود در محلول $10^{-9}\times1$ مولار HDXZ نسبت به شدت جریان ۰/۵ درصد و برای محلول $10^{-9}\times3$ مولار CTZ ۰/۸ درصد بدست آمد.

تکثیر پذیری

جهت بررسی تکثیرپذیری از دو الکترود GCE با شرایط مشابه استفاده گردید. پاسخ الکترودها برای محلول $10^{-9}\times1$مولار HDXZ با RSD=۳/۷۴ و برای محلول $10^{-9}\times3$ مولار CTZ در حضور محلول هیدروکینون با انحراف استاندارد نسبی ۲/۴۷ درصد به دست آمد که نشان دهنده تکثیرپذیری بالای الکترود می باشد.

بررسی اثر تداخل کننده ها

برای بررسی تأثیر مواد تداخل کننده بر پتانسیل پیک و مقدار جریان پیک هیدروکینون با استفاده از حسگر کربن شیشه ای مطالعاتی انجام گرفت. نتایج ظاهرا مشخص می کند، پاسخ ولتامتری هیدروکینون تداخل زیادی از مواد جانبی ندارد . سطح تداخل برخی از عوامل تداخل کننده در (جدول۱) آمده است. از این رو، حسگر کربن شیشه ای می تواند به طور موثری برای تشخیص هیدروکینون استفاده شود.

جدول ۱ تاثیر احتمالی مواد تداخل کننده در پاسخ ولتامتری هیدروکینون در حضور $10^{-9}\times3$ مولار CTR

عامل تداخل کننده	سطح تداخل
آسکوربیک اسید	۸۰
گلایسین	۱۵۰
ساکارز	۸۰
اوره	۵۰
اسید بوریک	۵۰
اسید سیتریک	۵۰

گلوگز	۵۰

نمونه ی حقیقی

جهت بررسی کارکرد این روش در نمونه های حقیقی، از قرص HDXZ ساخت شرکت پور سینا و قرص CTR ساخت شرکت دارو سازی رازک در دوزهای مختلف استفاده شد. پنج عدد از قرص ها را توزین و میانگین جرم در هر قرص تعیین شد. قرص ها درون هاون چینی گذا شته شد و خرد شد تا یک پودر همگن از آن تهیه شود. و سپس به میزان دوز درج شده بروی برچسب قرص از پودر برداشته و به فلاسک حجمی ۲۵ میلی لیتر منتقل گردید که حاوی ۱۰میلی لیتر متانول (مرک) بود. محتوای فلاسک به مدت ۴۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده و پس از آن محلول از کاغذ صافی (ساخت شرکت واتمن) برای جداسازی مواد نامحلول رد شد. حجم باقی مانده با بافر فسفات ۰/۱ مولار جبران شد. در نهایت برای رسیدن به غلظت مورد نظر در نمودار کالیبراسیون رقیق سازی انجام گرفت. هیدروکسی زین و ستیریزین بدون استخراج قبلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.جدول (۲) و جدول(۳)

جدول ۲ نتایج حاصل از اندازه گیری داروی هیدروکسی زین در نمونه ی قرص

دوز قرص mg	دوز قرص به دست آمده mg	انحراف استاندارد
۱۰	۹.۳۵	۳.۱
۲۵	۲۴.۸۶	۲.۱

جدول ۳ نتایج حاصل از اندازه گیری داروی ستیریزین در نمونه ی قرص

دوز قرص mg	دوز قرص به دست آمده mg	انحراف استاندارد
۵	۵.۱۲	۱.۹
۱۰	۱۰.۶۳	۱.۵

به منظور بررسی قابلیت روش پیشنهادی در نمونه های بیولوژیکی از ادرار انسانی استفاده شد. نمونه ادرار از فردی که داروی هیدروکسی زین و ستیریزین مصرف نکرده بود جمع آوری و از کاغذ صافی عبور داده شد. مقدار ۵ml از ادرار را برداشته و به بالن حجمی ۱۰۰ml، منتقل شد و سپس با بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷ به حجم رسانده شد. مقدار ۲۴ml از آن را با ۱ml هیدروکینون ۴×۱۰^{-۶} مولار به سل انتقال داده شد. پس از آن دارو را با غلظتهای مشخص داروی هیدروکسی زین (محدوده غلظتی ۱×۱۰^{-۱۰} تا ۶×۱۰^{-۷}) و داروی ستیریزین با (محدوده غلظتی ۷×۱۰^{-۱۱} تا ۶×۱۰^{-۷}) به منظور گرفتن منحنی کالیبراسیون با استفاده از تکنیک ولتامتری موج مربعی به محلول درون سل اضافه گردید. با توجه به ولتاموگرام های بدست آمده در شکل وابستگی جریان پیک آندی به غلظت هیدروکسی زین قابل مشاهده می باشد.

نمودار جریان پیک بر حسب غلظت دارو، رسم گردید که برای هیدروکسی زین دارای حساسیت ۰/۰۳، ضریب همبستگی ۰/۹۴ و حد تشخیص $۰۳/۳\times۱۰^{-۱۱}$ مولار و برای ستیریزین ضریب همبستگی ۰/۹ و حد تشخیص $۱۲/۲۱۰^{-۱۱}\times$ است درنتیجه نمونه ی ادرار مزاحمت عمده ای برای تشخیص هیدروکینون در حضور داروی هیدروکسی زین و CTZ با استفاده از روش پیشنهادی نخواهد داشت.

معادله خط برای هبدروکسی زین:

$R^2=0.944$ $y=0.0353x+0.6071$

معادله خط برای ستیریزین:

$$y=0.1019x + 0.8293 \quad R^2=0.9037$$

همانطور که در جدول(۴) و جدول (۵) ملاحظه می شـــود، به منظور بر رسی کارایی روش مورد ا ستفاده با سایر روش ها، حد تشخیص و محدوده خطی بد ست آمده تو سط این روش با سایر روش ها و برخی از کاراهای انجام شـده قبل، مورد مقایسـه قرار گرفت که بیانگر کارایی بالای این روش مورد ا ستفاده نسبت به سایر روش های اندازه گیری می باشد.

روش انجام شده با کار های انجام شده دیگر برای هیدروکسی زین

تکنیک	محدوده خطی($mol\ L^{-1}$)	حد تشخیص($mol\ L^{-1}$)	منبع
swv	$\times۰/۲۱۰^{۵-}$ $\times۰/۵۱۰^{-۷}$	$\times۳/۴۱۰^{۷-}$	[32]
CV	$\times۵/۲۱۰^{۵-}$ $\times۰/۵۱۰^{۸-}$	$\times۰/۵۱۰^{۹-}$	[33]
SWAdA	$\times۰/۴۱۰^{۶-}$ $\times۰/۵۱۰^{۸-}$	$\times۵/۱۱۰^{۸-}$	[18]

الکترود	تکنیک	محدوده خطی ($mol\ L^{-1}$)	حد تشخیص ($mol\ L^{-1}$)	منبع
MWCNT-PtNPs	AdsDPV	$\times۹۳/۱۱۰^{۴-}$ — $\times۹/۱۱۰^{۷-}$	$\times۸۶/۵۱۰^{۸-}$	[35]
GCE	DPV	$\times۰/۱۱۰^{۴-}$ — $\times۰/۲۱۰^{۵-}$	$\times۵/۴۱۰^{۶-}$	[30]
MWCNT/GC	CV	$\times۰/۱۱۰^{-۵}$ — $\times۰/۵۱۰^{۷-}$	$\times۰۷/۷۱۰^{۸-}$	[29]
CB-GCE	SWAdAS	$\times۰۸/۱۱۰^{۵-}$ — $\times۹۷/۴۱۰^{۷-}$	$\times۰۰/۴۱۰^{۷-}$	[34]
GCE	SWV	$\times۶\ ۱۰^{۶-}$ — $\times۱۱۰^{۱۱-}$	$\times۰۳/۳۱۰^{۱۲-}$	کارحاضر

جدول ۵ مقایسه روش انجام شده با کار های انجام شده دیگر برای ستیریزین

نتیجه گیری

در این تحقیق، اندازه گیری دو ترکیب دارویی هیدروکسی زین و متابولیت فعال آن ستیریزین با ا ستفاده از الکترود کربن شیشه ای صـورت گرفت و از هیدروکینون به عنوان کاوشـگر اسـتفاده شد.

اندازه گیری الکتروشـــیمیایی غیر مســـتقیم CTZ و HDXZ در الکترود GCE در محلول بافر فســـفات ۰/۱ مولار انجام گرفت. پس از آن به بهینه ســازی ســایر پارامترهای موثر بر اندازه گیری دارو پرداخته شـد. روش توصـیف شـده یک رویکرد حسـاس، ســـاده و ارزان برای تعیین هیدروکســـی زین و ســـتیریزین در فرمولاسیون های دارویی فراهم می کند. دقت زیاد، تکرارپذیری بالا، سادگی و انتخاب آن کاربرد آن را در تجزیه و تحلیل کنترل کیفیت، آزمایش های بالینی و مطالعات فارماکوکینتیک نشـــان می دهد.

منابع

[1] Kudchi R. S., Shetti N. P., Malode S. J., Todakar A. B., Electroanalysis of an antihistamine drug at nano structured modified electrode, in *Materials Today: Proceedings*, 18, 558–565 (2019).

[2] Urban Forest and Rural Cities: Mu... preview & related info | Mendeley.” https://www.mendeley.com (accessed Jan. 17,2021).

[3] Mahdy A. M. Webster N. R., Histamine and antihistamines, *Anaesthesia and Intensive Care Medicine*, 12: 7. 324–329, (2011).

[4] Criado P. R., Criado R. F. J., Maruta C. W., Machado Filho C. D. A., Histamina, receptores de histamina e anti-histamínicos: Novos conceitos, *An. Bras. Dermatol.*, 85: 2, 195–210 (2010).

[5] Lew B. L., Haw C. R., Lee M. H., Cutaneous drug eruption from cetirizine and hydroxyzine, *Journal of the American Academy of Dermatology*. (2004)

[6] Naclerio R. M., Proud D., Kagey-Sobotka A., Lichtenstein L. M., Hendley J. O., Gwaltney Jr J. M.., Is histamine responsible for the symptoms of rhinovirus colds? A look at the inflammatory mediators following infection [published erratum appears in Pediatr Infect Dis J 7(10):682 (1988).

[7] Obradovic T., Dobson G. G., Shingaki T., Kungu T., and Hidalgo I. J., Assessment of the first and second generation antihistamines brain penetration and role of P-glycoprotein, *Pharm. Res.*, 24:2, 318–327 (2007).

[8] Polli J. W. *et al.*, P-glycoprotein influences the brain concentrations of cetirizine (Zyrtec®), a second-generation non-sedating antihistamine, *J. Pharm. Sci.*, 92:10, 2082–2089 (2003).

[9] Hu Y., Sieck D. E., Hsu W. H., Why are second-generation H1-antihistamines minimally sedating?, *European Journal of Pharmacology*, 765. 100–106 (2015).

[10] Simons F. E. R.and Simons K. J., Histamine and H1-antihistamines: Celebrating a century of progress, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 128 :6 (2011).

[11] El-Kommos M. E., El-Gizawy S. M., Atia N. N., Hosny N. M., “Analysis for commonly prescribed non-sedating antihistamines, *Analytical Chemistry Research*, 3: 1–12 (2015).

[12] Etwel F., Djokanovic N., Moretti M. E., Boskovic R., Martinovic J., Koren G., The fetal safety of cetirizine: An observational cohort study and meta-Analysis,” *J. Obstet. Gynaecol. (Lahore).*, 34: 5 392–399 (2014).

[13] Gonzalez-Estrada A., Geraci S. A., Allergy Medications During Pregnancy, *American Journal of the Medical Sciences*, 352: 3. 326–331 (2016).

[14] Katselou M., Athanaselis S., Nikolaou P., Dona A., Spiliopoulou C., Papoutsis I., Development and validation of a GC–MS method for the determination of hydroxyzine and its active metabolite, cetirizine, in whole blood, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 145, 765–772, (2017).

[15] Knych H. K., Weiner D., Steinmetz S.,. Flynn K, McKemie D. S., Pharmacokinetics of hydroxyzine and cetirizine following oral administration of hydroxyzine to exercised Thoroughbred horses, *J. Vet. Pharmacol. Ther.*, 42: 6, 617–623 (2019).

[16] Hastedt M., Baselt R. C. (ed.): Disposition of toxic drugs and chemicals in man, 10th edition, *Forensic Sci. Med. Pathol.*, 11:1, 147–147, (2015).

[17] Conen S., Theunissen E. L., Van Oers A. C. M., Valiente R., Ramaekers J. G., Acute and subchronic effects of bilastine (20 and 40mg) and hydroxyzine (50mg) on actual driving performance in healthy volunteers, *J. Psychopharmacol.*, 25:11, 1517–1523, (2011).

[18] Beltagi A. M., Abdallah O. M., Ghoneim M. M., Development of a voltammetric procedure for assay of the antihistamine drug hydroxyzine at a glassy carbon electrode: Quantification and pharmacokinetic studies, *Talanta*, 74:4, 851–859, (2008).

[19] Chou K. J., Donovan M. D., Distribution of antihistamines into the CSF following intranasal delivery, *Biopharm. Drug Dispos.*, 18: 4, 335–346, (1997).

[20] Cruz J. R. *et al.*, The impacts of caffeine in the clam species Ruditapes philippinarum: Biochemical alterations induced after acute exposure and recovery periods, *Toxicol. Lett.*, 238:2, S136–S137, (2015).

[21] Rudaz S. *et al.*, Development and validation of a heart-cutting liquid chromatography-mass spectrometry method for the determination of process-related substances in cetirizine tablets, *Anal. Chim. Acta*, 492:1–2, 271–282, (2003).

[22] Einarson A., Bailey B., Jung G., Spizzirri D., Baillie M., Koren G., Prospective controlled study of hydroxyzine and cetirizine in pregnancy, *Ann.*

Biointerfaces, 83: 1, 133–138, (2011).

[30] Güngör S. D., Electrooxidation of cetirizine dihydrochloride with a glassy carbon electrode, *Pharmazie*, 59:12, 929–933, (2004).

[31] Yao Y., Liu Y., Yang Z., A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with Cu-MWCNT nanocomposites for determination of hydroquinone, *Anal. Methods*, 8:12, 2568–2575, (2016).

[32] Scremin J., Sartori E. R., Square-Wave Voltammetric Determination of Antihistaminic Drug Hydroxyzine in Pharmaceuticals Using a Boron-doped Diamond Electrode, *Orbital - Electron. J. Chem.*, 8:3, (2016(.

[33] Huang F., Peng Y., Jin G., Zhang S., Kong J., Sensitive detection of haloperidol and hydroxyzine at multi-walled carbon nanotubes-modified glassy carbon electrodes, *Sensors*, 8:3. 1879–1889 (2008).

[34] Lourencao B. C., Silva T. A., Silva Santos M. da, Ferreira A. G., Fatibello-Filh O.o, Sensitive voltammetric determination of hydroxyzine and its main metabolite cetirizine and identification of oxidation products by nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 807, 187–195, (2017).

[35] Kalambate P. K., Srivastava A. K., Simultaneous voltammetric determination of paracetamol, cetirizine and phenylephrine using a multiwalled carbon nanotube-platinum nanoparticles nanocomposite modified carbon paste electrode, *Sensors Actuators, B Chem.*, 233: 237–248 (2016).

Allergy, Asthma Immunol., 78: 2, 183–186 (1997).

[23] Pagliara A.*et al.*, Molecular properties and pharmacokinetic behavior of cetirizine, a zwitterionic H1-receptor antagonist, *J. Med. Chem.*, 41:6, 853–863 (1998).

[24] Gowda B. G., Melwanki M. B., Seetharamappa J., Spectrophotometric determination of certain vicinal dihydroxybenzene derivatives in pharmaceutical preparations, *Anal. Sci.*, 17:4, 533–534,(2001).

[25] Jaber A. M. Y., Sherife H. A. Al, Omari M. M. Al, Badwan A. A., Determination of cetirizine dihydrochloride, related impurities and preservatives in oral solution and tablet dosage forms using HPLC, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 36: 2, 341–350 (2004).

[26] Rosseel M. T., Lefebvre R. A., Determination of cetirizine in human urine by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.*, 565:1–2, 504–510, (1991).

[27] Rizk N. M. H., Abbas S. S., El-Sayed F. A., Abo-Bakr A., Novel ionophore for the potentiometric determination of cetirizine hydrochloride in pharmaceutical formulations and human urine, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4:3, 396–406, (2009).

[28] Capella-Peiró M. E., Bossi A., Estev J. e-Romero, “Optimization by factorial design of a capillary zone electrophoresis method for the simultaneous separation of antihistamines,” *Anal. Biochem.*, 352:1, 41–49, (2006).

[29] Patil R. H., Hegde R. N., Nandibewoor S. T., “Electro-oxidation and determination of antihistamine drug, cetirizine dihydrochloride at glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes,” *Colloids Surfaces B*

Study and Electrochemical Determination of Small Amounts of Hydroxyzine and Cetirizine in Real Samples

Majid Kalateh Bajdi [a], Maryam Rahmani Mazracheh [b], Mohammad Behbahani [b]

[a] *South Khorasan, Birjand, Shahid Avini St., Birjand University, Faculty of Science, Department of Chemistry*

[b] *Khuzestan, Azadegan plain, Susangard, Shahid Chamran University of Ahvaz Industrial Campus*

Abstract:

In this study, the measurement of hydroxyzine and its active metabolite cetirizine on the surface of glassy carbon electrode in the presence of hydroquinone as a probe was investigated using cyclic and square wave voltammetry techniques. The optimal conditions for measuring hydroquinone in the presence of cetirizine are: Frequency = 10 Hz, scanning speed = 100 mV / s, pulse amplitude = 25 mV, potential range from 1 to 1 V, concentration range from 1×10^{-11} to 6×10^{-6} M sensitivity 0.09, correlation coefficient 0.97 and detection limit 03.3×10^{-12} M were obtained. The effect of interfering substances on hydroquinone was studied and it was found that interfering substances do not cause major interference in the measurement of drugs. The square wave method was used to determine hydroxyzine and cetirizine in commercial and human tablets without prior preparation This method has the necessary accuracy and sensitivity for measuring hydroxyzine and cetirizine in biological tablets and liquids.

Keywords: Glass Carbon Electrode; Hydroquinone; Cyclic voltammetry; Square wave voltammetry; Hydroxyzine; Cetirizine

*Corresponding author: asadollahi@nit.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۵۵ اندازه گیری و مدل سازی داده‌های تعادل فازی جامد - مایع مخلوط پایدارکننده پیشرانه‌های جامد دوپایه

مهدی نوروزی*، آرش بقال پور

تهران، لویزان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی ، ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

چکیده: *در پیشرانه‌های دوپایه به‌علت ناپایداری ذاتی ترکیبات نیترواستر، پیرشدگی امری ناگزیر بوده و بالطبع استفاده از پایدارکننده_ها برای افزایش طول عمر پیشرانه دارای اهمیت زیاد می‌باشد. نظر به اینکه تاکنون هیچگونه پایدارکننده ایده الی برای پیشرانه های دوپایه شناخته نشده است به همین دلیل از مخلوط پایدارکننده های مختلف در این پیشرانه ها استفاده می شود. یکی از مباحث مرتبط با استفاده از پایدار کننده در پیشرانه های دوپایه مهاجرت از بافت پیشرانه می باشد که در مورد مخلوط پایدارکننده نیز صادق می باشد. مخلوط پایدارکننده هرچه دارای نقطه اتکتیک بالاتری باشند، امکان مهاجرت کمتری از داخل بافت پیشرانه به سطح را خواهند داشت. در این تحقیق، نقطه اتکتیک پنج جفت مخلوط پایدارکننده متداول شامل (دی‌فنیل آمین + اتیل سانترالیت)، (۲-نیترو دی فنیل آمین + متیل سانترالیت)، (دی فنیل آمین + متیل سانترالیت)، (آکاردیت II + متیل سانترالیت)، (۲-نیترو دی فنیل آمین + اتیل سانترالیت با استفاده از آزمون نقطه ذوب به ترتیب برابر ۲۸۹/۳۱، ۳۳۶/۵۲، ۲۹۲/۴۱، ۳۷۱/۱۹ و ۳۲۵/۱۵ اندازه‌گیری شد. رفتار فازی مخلوط پایدارکننده‌ها توسط مدل‌های ایده‌آل، ویلسون و اوتکتیک مورد برازش قرار گرفت. نتایج مشخص نمود که مدل‌های ایده‌آل، ویلسون و یونیکواک دارای حداکثر خطای انحراف استاندارد به ترتیب ۱۱/۹۷، ۵/۶ و ۲/۶۹ درصد برای پیشگویی نتایج رفتار فازی مخلوط پایدارکننده ها می‌باشند.*

واژه های کلیدی: *پیشرانه‌های دوپایه، مخلوط پایدارکننده ، رفتار تعادل فازی (جامد-مایع) ، مدل‌سازی*

مقدمه

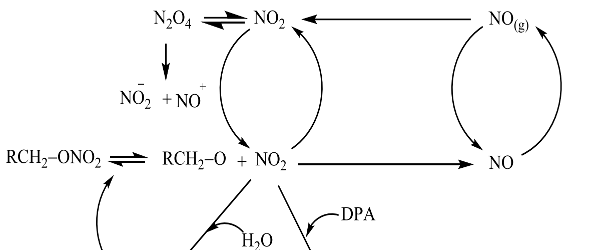
پیشرانه‌های دوپایه به دلیل داشتن انرژی بالا، حساس بوده و به‌راحتی در اثر تحریکات مختلف مانند حرارت، ضربه، شوک، تخلیه الکترواستاتیک و اصطکاک دچار فرآیندهای آغازش می‌شوند. این مواد در طول انبارداری بسته به شرایط محیطی دستخوش تغییرات مختلف شده و با توجه به کیفیت مواد اولیه، نوع فرمولاسیون، محیط انبارداری و غیره با مکانیزم های مختلفی از پیرشدگی مواجه می‌شوند. پیرشدگی فرآیندی است که نه‌تنها موجب افت خواص و عملکرد پیشرانه می گردد، بلکه امکان بروز انفجار های خود به‌خودی را نیز فراهم می‌آورد. علت ناپایداری پیشرانه‌های دوپایه، ریشه در تجزیه نیترات استرها دارد [۱].

عمدتاً در فرمولاسیون پیشرانه‌های دوپایه، دو ترکیب نیترات استر (نیتروسلولز و نیتروگلیسیرین) استفاده می گردد. گرم کردن نیتروگلیسیرین (مخصوصاً نمونه‌های مرطوب) در دمای ۷۵ °C باعث وقوع یک تجزیه ظاهری در مدت سه تا چهار روز می گردد که با افزایش pH قابل‌تشخیص است. بعد از شش روز، حضور

*M_Norouzi@mu.ac.ir

HNO_3 کاملاً مشخص است. درصورتی‌که محصولات فرار حاصل از تجزیه نیتروگلیسیرین در بافت پیشرانه های دوپایه با همان سرعتی که ایجاد می‌شوند خارج گردند (مثلاً با دمیدن هوا)، سرعت تجزیه خیلی آهسته تر می‌گردد [۱].

دلایل عمده تجزیه نیتروسلولز نیز همانند نیتروگلیسیرین در اثر تجزیه گروه‌های نیترات‌استری در زنجیره پلیمری است. مرحله اول این تجزیه، شکستن پیوند $O\text{-}NO_2$ و تولید گروه‌های NO_2 است که به دلیل انرژی کمتر این پیوند (۱۵۵ kJ/mol) در مقایسه با انرژی پیوند $C\text{-}ONO_2$ (۲۳۸ kJ/mol) بوده و در نتیجه راحت‌تر شکسته می‌شود و محصول آن دی‌اکسید نیتروژن و یک رادیکال آلکوکسی $RO^{\times}$ هست. این رادیکال آلکوکسی به دلیل ماهیت رادیکال بودنش بسیار سریع مراحل دیگر واکنش را ادامه و نهایتاً محصولات تجزیه نیتروسلولز یعنی کربن‌اکسیدها، اکسیدهای نیتروژن، متان، فرمالدئید، آب، نیتروژن و ... تولید می‌کند، که البته اکسیدهای نیتروژن مهم‌ترین این محصولات هستند [۲-۴]. در شکل (۱) یک دیاگرام شماتیک از واکنش‌های تجزیه نیتروسلولز ارائه شده است [۳].



شکل(۱): شماتیک واکنش‌های تجزیه نیتروسلولز به‌عنوان جزء اصلی پیشرانه‌های دوپایه [۳].

تاکنون استراتژی خاصی برای جلوگیری از واکنش‌های تجزیه نیترات استر ارائه نشده است. در حال حاضر؛ روش جلوگیری مبتنی بر جذب محصولات NO_x در همان مرحله اولیه آزاد شدن است تا از شروع واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه جلوگیری گردد. این روش بر پایه استفاده از پایدارکننده در فرمولاسیون‌های پیشرانه‌های دوپایه هست. با توجه به اینکه محصولات حاصل از تجزیه خاصیت اسیدی دارند، به نظر می‌رسد اگر در محیط، عوامل قلیایی وجود داشته باشند می‌توانند باعث خنثی نمودن محصولات تخریب گردند. در ابتدا برخی از مواد قلیایی ازجمله کربنات کلسیم بعنوان پایدارکننده استفاده شد هرچند این مواد اثرات مثبتی دا شتند ولی آزمایش‌های بعدی نشان داد که در صورت وجود مقادیر زیاد نیتروگلیسیرین، وجود کربنات کلسیم موجب هیدرولیز و ناپایداری می‌گردد، بنابراین دستیابی به ترکیبات مناسب‌تر در دستور کار محققان قرار گرفت [۵].

پایدارکننده‌ها ترکیباتی هستند که به مقدار اندک در فرمولاسیون پیشرانه‌ها دو پایه استفاده و باعث پایدار شدن آن‌ها می‌گردند. پایداری یک ماده شیمیایی را می‌توان به‌عنوان توانایی آن ماده جهت عدم‌تغییر در طی نگهداری طولانی‌مدت تلقی کرد [۶]. مهم‌ترین دسته‌های پایدارکننده‌ها شامل آمین‌های آروماتیک (دی-فنیل‌آمین، ۲- دی‌نیترودی‌فنیل آمین، پارا نیترومتیل آنیلین) و مشتقات اوره (مانند آکاردیت —II، آکاردیت —III، اتیل سنترالیت، متیل سنترالیت) می باشند[۶]. مشخصات ایده‌آل برای یک پایدارکننده شامل سازگاری با اجزاء، غیر فرار، غیرسمی و ... است. تاکنون پایدارکننده‌ای که دارای تمام خواص مطلوب باشد پیدا نشده است.

نقطه اوتکتیک نقطه‌ای است که در آن دمای ذوب مخلوط در پایین‌ترین مقدار است و در این نقطه هم‌زمان مخلوط جامد و مایع وجود دارد. زمانی که یک مخلوط پایدار کننده در حالت مخلوط جامد و مایع وجود دارد امکان مهاجرت جزء مایع پایدارکننده از بافت پیشرانه وجود دارد که این سبب کاهش طول عمر مفید پیشرانه می‌گردد. از این حیث هرچه یک مخلوط پایدارکننده دارای نقطه ذوب اوتکتیک بالاتری باشد امکان پایداری بیشتری برای پیشرانه فراهم می‌نماید و در طول زمان انبارداری و دیگر مراحل نگهداری دچار مهاجرت نمی‌گردد. هر چه دمای نقطه اوتکتیک بالاتر باشد مخلوط در دمای محیط انبارداری پایدارتر بوده و گدازش نمی‌یابد [۶].

مطالعات نسبتاً کمی درباره رفتار فازی مخلوط پایدارکننده ها انجام شده است. در این مطالعات از تکنیک آنالیز حرارتی برای تعیین رفتار فازی مخلوط پایدارکننده استفاده شده است که علی‌رغم دقت بالا، برای بررسی رفتار فاز مخلوط پایدارکننده که نیاز به نمونه-های زیاد دارد بسیار هزینه‌بر است [۷-۱۱].

مدل‌سازی رفتار فاز مخلوط پایدارکننده‌ها

با توجه به اینکه امکان انجام آزمایش برای بررسی رفتار فازی مواد شیمیایی در کل محدوده غلظتی میسر نیست و از طرفی در کاربردهای طراحی نیاز به مدل‌های برازش شده از معادلات برای تعیین رفتار فازی مخلوط ها می باشد[۱۲]، رفتار مخلوط های پایدارکننده توسط معادلات ایده‌آل، ویلسون و یونیکواک مورد بررسی قرار می‌گیرد. اساس این معادلات بر پایه یکسان بودن فعالیت اجزاء در فازهای مختلف است.

الف) رفتار ایده‌آل

در رفتار ایده‌آل فوگاسیته یک جزء در محلول مایع را می‌توان با استفاده از معادله زیر به کسرمولی ارتباط داد.

$$\boldsymbol{f_i^l = y_i x_i f_i^0} \qquad (۱)$$

$$f_i^L = R_i X_i \qquad (۲)$$

γ_i ضریب فعالیت

f_i^0 فوگاسیته جز i در حالت استاندارد

R_i ثابت تناسب

و برای محلول ایده آل فوگاسیته را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد.

$$R_i = f_i^0 \qquad (۳)$$

محلول از دیدگاه لویس ایده‌آل است؛ درصورتی‌که معادله زیر رو داشته باشیم.

$$\boldsymbol{R_i = H_i} \qquad (۴)$$

محلول از دیدگاه قانون هنری ایده‌آل است و می‌توان خواص محلول‌های واقعی را به کمک توابع افزودنی با خواص محلول‌های ایده‌آل مقایسه کرد [۱۳].

ب) مدل ویلسون

مدل ویلسون اولین معادله ضریب فعالیت است که یک روش ترمودینامیکی برای پیش‌بینی رفتار تعادل فازی اجزا به کار می‌برد [۱۳] .

$$\frac{g^E}{RT} = -X_1\ln(X_1+\Lambda_{12}X_2) - X_2\ln(X_2+\Lambda_{21}X_1) \qquad (۵)$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(X_1+\Lambda_{12}X_2) + X_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1+\Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}X_1+X_2}\right) \qquad (۶)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(X_2+\Lambda_{21}X_1) - X_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1+\Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}X_1+X_2}\right) \qquad (۷)$$

g^E انرژی آزاد گیبس اضافی

Λ پارامتر تنظیمی برای معادله ویلسون

در معادله اول انرژی فزونی گیبس نسبت به محلول ایده آل از دیدگاه قانون رائولت تعریف می‌شود. معادله ویلسون دو پارامتر قبل تغییر دارد که از طریق معادلات زیر به حجم‌های مولی جزء خالص و اختلافات انرژی مشخصه مرتبط می‌شود [۱۳].

$$\Lambda_{12} = \frac{\upsilon_2}{\upsilon_1}\exp\left(\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right) \qquad (۸)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{\upsilon_1}{\upsilon_2}\exp\left(\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right) \qquad (۹)$$

Vi حجم مولی جزء خالص i

λ انرژی برهمکنش بین مولکول‌های نشان داده‌شده

ج) مدل UNIQUAC

معادله یونیکواک به‌طور قابل‌توجهی از دقت بالا برخوردار بوده و همچنین پیچیده‌تر از معادله حالت‌های دیگر است که می‌تواند برای طیف وسیعی از مخلوط‌ها بکار می‌رود ازجمله آب، الکل‌ها، آمین‌ها، استرها، کتون‌ها، آلدهید، هیدروکربن‌های هالوژن دار و غیره به کار می‌رود [۱۳] .

$$\frac{g^E}{RT}=\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial}+\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual} \quad (۱۰)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial}=X_1\ln\frac{\Phi_1^*}{X_1}+X2\ln\frac{\Phi_2^*}{X_2}+\frac{Z}{2}\left(X_1q_1\ln\frac{\theta_1}{\Phi_1^*}+X_2q_2\ln\frac{\theta_2}{\Phi_2^*}\right) \quad (۱۱)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual}=-X_1q'_1\ln\left(\theta'_1+\theta'_2\tau_{21}\right)-X_2q'_2\ln\left(\theta'_2+\theta'_1\tau_{12}\right) \quad (۱۲)$$

که هم‌آرایی Z برابر ۱۰ قرار داده‌شده است.

کسر قطعه Φ و کسرهای سطح `θ و θ از روابط زیر به دست می‌آید:

$$\theta'_1=\frac{x_1q'_1}{x_1q'_2+x_2q'_2} \qquad \theta'_2=\frac{X_2q'_2}{X_1q'_1+X_2q'_2} \quad (۱۳)$$

$$\Phi_1^*=\frac{x_1r_1}{x_1r_1+x_2r_2} \qquad \Phi_2^*=\frac{x_2r_2}{x_1r_1+x_2r_2} \quad (۱۴)$$

$$\theta_1=\frac{x_1q'_1}{x_1q'_2+x_2q'_2} \qquad \theta_2=\frac{x_2q'_2}{x_1q'_1+x_2q'_2} \quad (۱۵)$$

پارامترهای r،q،q` ثابت‌های ساختمان جزء مولکولی بوده به‌اندازه مولکولی و مساحت سطح خارجی آن بستگی دارد. برای هر مخلوط دوتایی، دو پارامتر قابل تنظیم وجود دارد: τ21 , τ12 که برحسب انرژی‌های مشخصه با روابط زیر تعریف می‌شود[۱۳].

$$\tau_{12}=\exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{\alpha_{12}}{T}\right) \quad (۱۶)$$

$$\tau_{21}=\exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{\alpha_{21}}{T}\right) \quad (۱۷)$$

$$\ln\gamma_1=\ln\frac{\Phi_1^*}{x_1}+\frac{Z}{2}q_1\ln\frac{\theta_1}{\Phi_1^*}+\Phi_1^*\left(l_1-\frac{r_1}{r_2}l_2\right)-q'_1\ln(\theta'_1+\theta'_2\tau_{21})+\theta'_2q'_1\left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1+\theta'_2\tau_{21}}-\frac{\tau_{12}}{\theta'_2+\theta'_1\tau_{12}}\right) \quad (۱۸)$$

$$\ln\gamma_2=\ln\frac{\Phi_2^*}{x_2}+\frac{Z}{2}q_2\ln\frac{\theta_2}{\Phi_2^*}+\Phi_1^*\left(l_2-\frac{r_2}{r_1}l_1\right)-q'_2\ln(\theta'_2+\theta'_1\tau_{12})+\theta'_1q'_2\left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2+\theta'_1\tau_{12}}-\frac{\tau_{21}}{\theta'_1+\theta'_2\tau_{21}}\right) \quad (۱۹)$$

ΔU تغییرات انرژی درونی

α پارامتر دو جزء

در این تحقیق نمودار تعادل فازی مخلوط پایدارکننده‌ها بر اساس روش نقطه ذوب مستقیم اندازه‌گیری می‌شود و صحت سنجی روش نقطه ذوب مستقیم از طریق نتایج حاصل از رفتار یک مخلوط توسط روش آنالیز حرارتی تعیین می‌گردد. علاوه بر این؛ داده‌های رفتار تعادلی (جامد – مایع) مخلوط پایدارکننده‌ها توسط مدهای ایده‌آل، ویلسون و یونیکواک توسط نرم‌افزار اسپن – هایسیس مورد برازش قرار می‌گیرد [۱۳].

با استفاده از فرمول (۲۴) خطا نسبی داده‌های بین روش مستقیم و مدل‌های موضعی به دست می‌آید [۱۴].

$$\text{انحراف استاندارد}=\sqrt{\frac{\Sigma\left(T_{\text{نقطه ذوب}}-T_{\text{مدل ترکیب‌های نسبی موضعی}}\right)^2}{n-1}} \quad (۲۰)$$

بخش تجربی

دستگاه‌ها

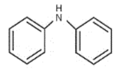
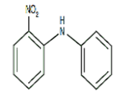
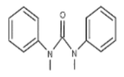
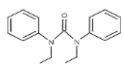
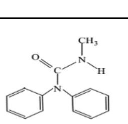
از یک دستگاه آون مدل YCO300-64، ساخت کشور آلمان برای حرارت دادن برنامه‌ریزی‌شده و رسیدن به مخلوط مایع از پایدارکننده‌ها استفاده شد. این دستگاه قابلیت حرارت دادن نمونه‌ها در محدوده دمایی ۲۵۰ - ۵۰ درجه سلسیوس با دقت ۰/۱ °C± را داراست. تمام اندازه‌گیری‌های وزن سنجی توسط یک دستگاه ترازوی آزمایشگاهی دیجیتال مدل Sartorius GMBH ساخت کشور

آلمان با دقت ۰/۰۰۰۱± گرم انجام گرفت. کالیبراسیون دمایی تمام تجهیزات توسط یک دماسنج دقیق مدل HERKA ساخت کشور آلمان انجام گرفت. اندازه‌گیری نقطه ذوب مخلوط‌های دوتایی پایدارکننده ها توسط دستگاه آزمون نقطه ذوب مدل IA9100 (الکتروترمال، انگلستان) با دقت ۰/۲± انجام گرفت.

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی استفاده این تحقیق شامل دی فنیل آمین،۲-نیترو دی فنیل آمین، اتیل سانترالیت، متیل سانترالیت و آکاردیتII بودند که همه از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شده‌اند. جهت برآورد تقریبی از خالص بودن مواد شیمیایی، نقطه ذوب مواد توسط دستگاه آزمون نقطه ذوب ثبت و با مقادیر گزارش شده در مستندات مقایسه گردید (جدول۲-۱). نزدیکی مقادیر اندازه‌گیری شده نقطه ذوب با مقادیر گزارش‌شده [۱۵]، نوع ماده شیمیایی و خالص بودن آن را اثبات می‌نماید. ساختار مولکولی مواد پایدارکننده استفاده شده در این تحقیق نیز در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱): مواد شیمیایی مورداستفاده در تحقیق همراه با مقایسه نقطه ذوب اندازه‌گیری و گزارش‌شده

نام مواد پایدارکننده	فرمول	خلوص	نقطه ذوب برحسب درجه سلسیوس	
			تجربی	گزارش‌شده
دی‌فنیل آمین		٪۹۹≤	۵۳/۵	۵۵
۲- نیترو دی فنیل‌آمین		٪۹۸≤	۷۵/۵	۷۷
متیل سانترالیت		٪۹۷,۵≤	۱۲۱	۱۲۲
اتیل سانترالیت		٪۹۹≤	۷۹	۸۱
آکاردیتII		٪۹۷≤	۱۷۱	۱۷۲

روش آزمایش

ده نمونه از هر جفت پایدارکننده با کسر مولی مشخص باهم مخلوط و سپس در داخل لوله‌های شیشه‌ای قرار می‌گیرند. سر لوله‌های شیشه‌ای بسته‌شده و سپس در آون در دمای پنج درجه سانتیگراد بالاتر از دمای نقطه ذوب جزء با نقطه ذوب بالاتر قرار می‌گیرند. سپس نمونه از آون خارج و به مدت پنج دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک هم زده می‌شوند تا مخلوط مایع همگن از پایدارکننده‌ها ایجاد گردد. در ادامه؛ نمونه‌ها همگن مجدداً در آون قرارگرفته و سریعاً بعد از خروج از آون در نیتروژن مایع قرار می‌گیرند، تا نمونه‌های جامد یکنواخت به‌سرعت تشکیل شوند. در ادامه؛ نمونه‌های جامد در یک بوته چینی پودر و از نمونه جامد (مخلوط پایدارکننده‌ها) آزمون نقطه ذوب گرفته شد.

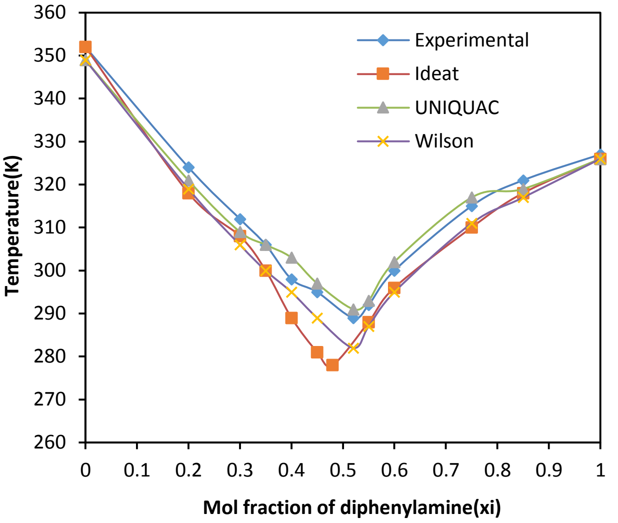
نتایج و بحث

بررسی تعادل فازی مخلوط دی‌فنیل‌آمین – اتیل سانترالیت

در این قسمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شامل دی‌فنیل‌آمین و اتیل سانترالیت با کسر مولی‌های مختلف مطابق جدول (۲) ارائه شده است. همچنین در شکل (۴) نتایج اندازه گیری بر اساس آزمون نقطه ذوب و برازش بر اساس مدل های مختلف ارائه شده است و مقادیر انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی در جدول (۳) ارائه شده است. در ادامه همین روند برای نمونه های بعدی نیز تکرار شده است

جدول (۲): مخلوط اول: دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت

ردیف	دی‌فنیل‌آمین	دمای نقطه ذوب قبل از	دمای نقطه ذوب بعد از
۱	۰/۰۰۰	۳۵۲/۴۵	_
۲	۰/۲۰۰	۳۲۴/۳۲	_
۳	۰/۳۰۰	۳۱۲/۲۹	_
۴	۰/۳۵۰	۳۰۶/۲۶	_
۵	۰/۴۰۰	۳۰۰/۲۱	_
۶	۰/۴۵۰	۲۹۵/۰۳	_
۷	۰/۵۲۰	۲۸۹/۳۱	_
۸	۰/۵۵۰	_	۲۹۲/۵۵
۹	۰/۶۰۰	_	۳۰۰/۶۴
۱۰	۰/۷۵۰	_	۳۱۵/۷۲
۱۱	۰/۸۵۰	_	۳۲۱/۷۶
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۲۷/۸۲



شکل (٤): نمودار تعادل فازی دی‌فنیل‌آمین+اتیل سانترالیت

جدول (۳): انحراف استاندارد مخلوط دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت

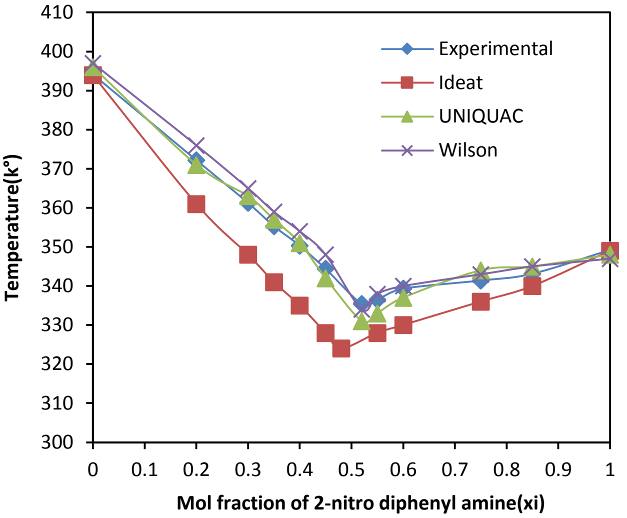
انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی	دمای نقطه اوتکتیک (K)	مدل
۷/۷۴۹	۲۷۸	مدل ایده‌آل
۵/۶۰۴	۲۸۲	مدل ویلسون
۲/۳۹۲	۲۹۱	مدل یونیکواک

بررسی تعادل فازی مخلوط ۲- نیترو دی‌فنیل آمین – متیل سانترالیت

در این قســمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شــامل ۲- نیترو دی‌فنیل آمین و متیل ســانترالیت با کســرمولی‌های مختلف مطابق جدول (۴) ارائه شده است.

جدول(٤): مخلوط دوم : ۲-نیترو دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت

ردیف	۲-نیترو دی فنیل آمین (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه اوتکتیک (K)
۱	۰/۰۰۰	۳۹۴/۱۶	_
۲	۰/۲۰۰	۳۷۲/۲۲	_
۳	۰/۳۰۰	۳۶۱/۲۸	_
۴	۰/۳۵۰	۳۶۰/۳۳	_
۵	۰/۴۰۰	۳۵۲/۳۱	_
۶	۰/۴۵۰	۳۴۴/۴۰	_
۷	۰/۵۰۰	۳۳۵/۴۴	_
۸	۰/۵۷۰	۳۳۶/۵۲	_
۹	۰/۶۵۰	_	۳۳۷/۳۳
۱۰	۰/۷۵۰	_	۳۳۹/۴۲
۱۱	۰/۸۵۰	_	۳۴۷/۱۷
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۴۹/۲۷



شکل (۵): نمودار تعادل فازی ۲- نیترو دی‌فنیل‌آمین+متیل سانترالیت

جدول (۵): انحراف استاندارد مخلوط ۲-نیترو دی‌فنیل‌آمین + متیل سانترالیت

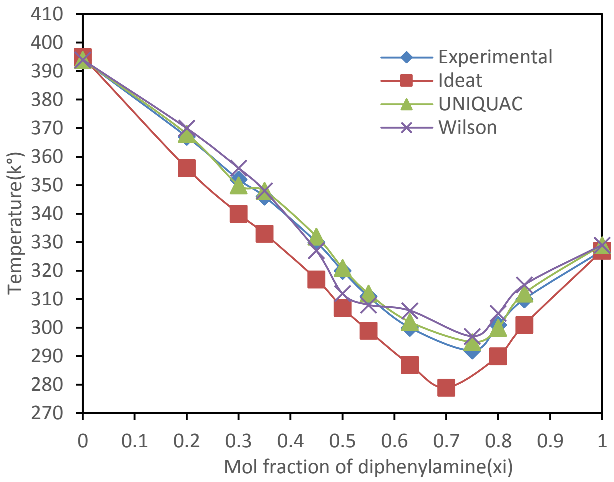
انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی	دمای نقطه اوتکتیک (K)	مدل
۱۱/۰۴۲	۳۲۴	مدل ایده‌آل
۲/۸۸۸	۳۳۴	مدل ویلسون
۲/۴۴۹	۳۳۱	مدل یونیکواک

بررسی تعادل فازی مخلوط دی‌فنیل‌آمین – متیل سانترالیت

در این قســمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شــامل دی فنیل آمین و متیل ســانترالیت با کســر مولی‌های مختلف مطابق جدول (۶) ارائه شده است.

جدول (٦): مخلوط سوم : دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت

ردیف	دی فنیل آمین (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه اوتکتیک(K)
۱	۰/۰۰۰	۳۹۴/۱۲	_
۲	۰/۲۰۰	۳۶۷/۶۲	_
۳	۰/۳۰۰	۳۵۲/۵۱	_
۴	۰/۳۵۰	۳۴۶/۲۰	_
۵	۰/۴۵۰	۳۳۰/۲۳	_
۶	۰/۵۰۰	۳۲۰/۷۱	_
۷	۰/۵۵۰	۳۱۱/۶۸	_
۸	۰/۶۳۰	۳۰۰/۲۱	_
۹	۰/۷۵۰	۲۹۲/۴۱	_
۱۰	۰/۸۰۰	_	۳۰۱/۷۵
۱۱	۰/۸۵۰	_	۳۱۰/۱۹
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۲۷/۱۸



شکل (۶): نمودار تعادل فازی دی‌فنیل آمین+ متیل سانترالیت

جدول (۷): انحراف استاندارد مخلوط دی‌فنیل‌آمین + متیل سانترالیت

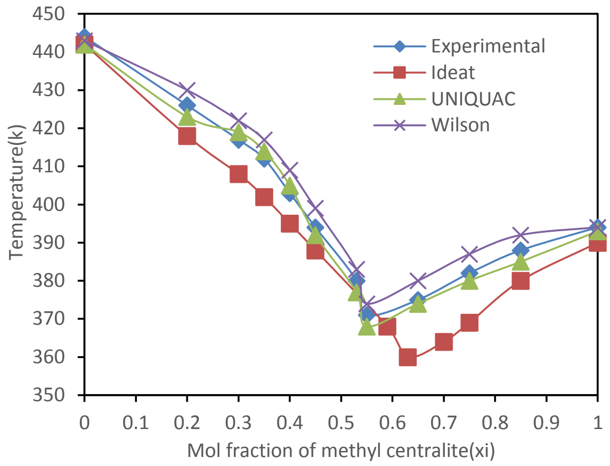
مدل	دمای نقطه اوتکتیک (K)	انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی
مدل ایده آل	۲۷۹	۱۱/۹۳۰
مدل ویلسون	۲۹۷	۴/۳۰۷
مدل یونیکواک	۲۹۵	۱/۷۲۱

بررسی تعادل فازی مخلوط آکاردیت II- متیل سانترالیت

در این قسمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شامل آکاردیت II و متیل سانترالیت با کسرمولی‌های مختلف مطابق جدول (۸) ارائه شده است.

جدول (۸): مخلوط چهارم: آکاردیت II + متیل سانترالیت

ردیف	متیل سانترالیت (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه اوتکتیک(K)
۱	۰/۰۰۰	۴۴۴/۲۵	_
۲	۰/۲۰۰	۴۲۶/۴۸	_
۳	۰/۳۰۰	۴۱۷/۵۲	_
۴	۰/۳۵۰	۴۱۲/۵۹	_
۵	۰/۴۰۰	۴۰۳/۶۱	_
۶	۰/۴۵۰	۳۹۴/۳۱	_
۷	۰/۵۰۰	۳۸۰/۷۰	_
۸	۰/۵۵۰	۳۷۱/۱۹	_
۹	۰/۶۵۰	_	۳۷۵/۳۹
۱۰	۰/۷۵۰	_	۳۸۲/۱۶
۱۱	۰/۸۵۰	_	۳۸۸/۳۱
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۹۴/۵۱



شکل(۷): نمودار تعادل فازی آکاردیت II+ متیل سانترالیت

جدول (۹): انحراف استاندارد مخلوط آکاردیت II + متیل سانترالیت

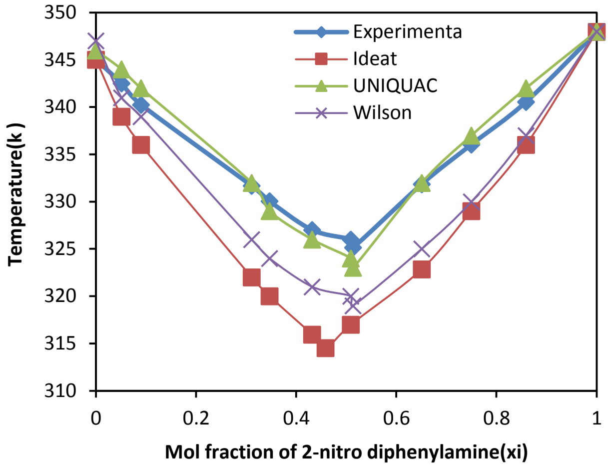
مدل	دمای نقطه اوتکتیک (K)	انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی
مدل ایده آل	۳۶۰	۹/۸۵۶
مدل ویلسون	۳۷۴	۴/۰۰۲
مدل یونیکواک	۳۶۸	۲/۶۹

بررسی تعادل فازی مخلوط ۲- نیترو دی‌فنیل‌آمین - اتیل سانترالیت

در این قســمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط دو پایدارکننده شــامل ۲- نیترو دی‌فنیل آمین و اتیل ســانترالیت با کســرمولی‌های مختلف مطابق جدول (۱۰) ارائه شده است.

جدول (۱۰): مخلوط پنجم: ۲- نیترو دی‌فنیل آمین + اتیل سانترالیت

ردیف	اتیل سانترالیت (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه اوتکتیک(K)
۱	۰/۰۰۰	۳۴۴/۸۵	_
۲	۰/۰۵۱۱	۳۴۲/۵۱	_
۳	۰/۰۹۰۰	۳۴۰/۲۶	_
۴	۰/۳۱۱	۳۳۱/۶۷	_
۵	۰/۳۴۶۸	۳۳۰/۰۵	_
۶	۰/۴۳۲۰	۳۲۷/۱۲	_
۷	۰/۵۰۹۲	۳۲۵/۹۹	_
۸	۰/۵۱۳۴	۳۲۵/۱۵	_
۹	۰/۶۵۰۷	_	۳۳۱/۸۵
۱۰	۰/۷۵۰۱	_	۳۳۶/۰۵
۱۱	۰/۸۵۹۲	_	۳۴۰/۵۵
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۴۷/۹۴



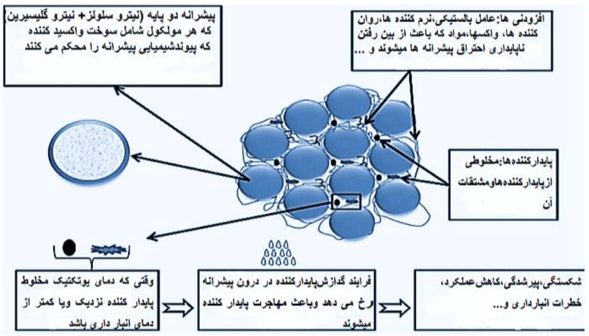
شکل (۸): نمودار تعادل فازی ۲- نیترو دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت

جدول (۱۱): انحراف استاندارد مخلوط ۲- نیترو دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت

مدل	دمای نقطه اوتکتیک (K)	انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی
مدل ایده آل	۳۱۴	۷/۹۷۲
مدل ویلسون	۳۱۹	۲/۱۵۴
مدل یونیکواک	۳۲۳	۱/۳۷

همان‌طور که از داده‌های تجربی مشاهده می‌شود دمای نقطه اوتکتیک مخلوط (دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت) کمتر از مخلوط (دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت) است زیرا در ساختار متیل سانترالیت وجود دو گروه متیل کریستاله شدن بین مولکول‌ها راحت‌تر صورت می‌گیرد ولی در ترکیب حاوی دو گروه اتیل به دلیل حجیم‌تر بودن اتیل‌ها در مقایسه با متیل گروه‌های اتیل، مانع کریستالیزه شدن می‌شوند و باعث می‌شود که جاذبه بین مولکول‌ها در حالت جامد کمتر شود و به همین دلیل دمای نقطه اوتکتیک مخلوط دی‌فنیل‌آمین+اتیل سانترالیت (شکل ۳) کمتر از دمای نقطه اوتکتیک دی‌فنیل‌آمین متیل سانترالیت است. در مقایسه نقطه اوتکتیک مخلوط ۲- نیترو دی فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت با دی‌فنیل‌آمین+اتیل سانترالیت مشاهده می‌شود که دمای نقطه اوتکتیک مخلوط ۲- نیترو دی‌فنیل‌آمین+اتیل سانترالیت(شکل ۴) بالاتر از دمای نقطه اوتکتیک مخلوط دی فنیل آمین + اتیل سانترالیت است (شکل (۳) و دلیل آن این است که در مخلوط اول به علت وجود گروه عاملی نیترو که باعث افزایش پایداری و افزایش رزونانس بیشتر و به طبع آن افزایش دمای نقطه اوتکتیک می‌شود.

در مقایسه نقطه اوتکتیک مخلوط (۲-نیترو دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت) با (آکاردیت II + متیل سانترالیت) مشاهده می‌شود که دمای نقطه اوتکتیک مخلوط (آکاردیت II + متیل سانترالیت) (شکل۶) بالاتر از دمای نقطه اوتکتیک (۲- نیترو دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت) است که دلیل آن پیوندهای هیدروژنی در ترکیب آکاردیت II می‌باشد که باعث افزایش دمای ذوب و به طبع آن افزایش نقطه اوتکتیک می‌شود. در مقایسه کلی مخلوط پایدارکننده‌ها مشاهده می‌شود که ترکیب دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت دارای کمترین دمای نقطه اوتکتیک و ترکیب متیل سانترالیت + آکاردیت II دارای بیشترین دمای نقطه اوتکتیک می‌باشد. همچنین زمانی که دمای نقطه اوتکتیک مخلوط دو پایدارکننده نزدیک دمای محیط با شد مثال مخلوط (دی‌فنیل‌آمین+اتیل سانترالیت)، (دی‌فنیل‌آمین متیل سانترالیت)، گدازش پایدارکننده اتفاق می‌افتد و متعاقباً پایدارکننده کاهش خواهد یافت و همچنین مهاجرت پایدارکننده که به‌صورت مایع است اتفاق می‌افتد و به دنبال آن منجر به از دست رفتن یکپارچگی ساختار مواد پرانرژی، کاهش پایداری دمایی، کاهش خواص شیمیایی و مکانیکی و تغییر در خواص بالستیک شود که می‌تواند منجر به اشتعال خود به خودی یا انفجار ترکیبات پرانرژی شود. برای دو مخلوط پایدارکننده دیگر که دماهای اوتکتیک بالایی دارند، پدیده گدازش در دماهایی معمولی اتفاق نمی‌افتد (شکل ۹).



شکل (۹): شماتیکی از گدازش مخلوط پایدارکننده‌ها [۱۱]

مخلوط پایدارکننده در زمان انبارداری در پیشرانه مصرف می شود و احتمال آن‌که مخلوط پایدارکننده به ترکیب در صد نقطه اوتکتیک برسد زیاد است پس باید دمای انبارداری را پایین‌تر از دمای نقطه اوتکتیک گرفته شود تا گدازش اتفاق نیفتد. اگر از مخلوط پایدارکننده‌ی استفاده شود که دمای نقطه اوتکتیک آن حداقل ۳۰ °C بالاتراز دمای محیط باشد در این صورت هزینه برای سیستم سرمایش صرف نمی‌شود.

نتیجه‌گیری

هدف از این تحقیق انتخاب مخلوط پایدارکننده با حساسیت دمایی بالاتر بوده، تا از پدیده گدازش مخلوط پایدارکننده‌ها در دمای محیط انبارداری جلوگیری شد. در مقایسه کلی مخلوط پایدارکننده‌ها مشاهده شد که مخلوط متیل سانترالیت + آکاردیت II دارای بیشترین دمای نقطه اوتکتیک و مناسب تر می‌باشد. نتایج مدل داده های آزمایشگاهی نشان داد که مدل ها دارای انحراف استاندارد کم برای برازش داده های تجربی هستند.

منابع

[1] Davenas A., Solid rocket propulsion technology. Newnes (2012).

[2] Lindblom T., Reactions in the System Nitro-cellulose/ Diphenylamine with Special Reference to the Formation of a Stabilizing Product Bonded to Nitro-cellulose, in Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology., Acta Universitatis Upsaliensis: Uppsala. p. 70 (2004)

[3] Agrawal J.P., High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics. John Wiley & Sons (2010).

[4] de Klerk W.P., Assessment of stability of propellants and safe lifetimes. *Propellants Explos. Pyrotech. 40*(3): 388-393 (2015).

[5] Esmaeelzadeh R., Arami Shamasbi R., Introduction of the Stabilizers in Double-Base Solid Propellants. Scientific *J. Energ. Mater. 11(1)*: 61-76 (2015).

[6] Trache D., Tarchoun A.F., Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-the-art review. *J. Mater. Sci. 53(1):* 100-123 (2018).

[7] Chelouche S., et al., Solid+liquid equilibria and molecular structure studies of binary mixtures for nitrate ester's stabilizers: Measurement and modeling. *Thermochim. Acta. 666:* 197-207 (2018).

[8] Trache D., Khimeche K., Dahmani A., Study of (solid–liquid) phase equilibria for mixtures of energetic material stabilizers and prediction for their subsequent performance. *Int. J. Thermophys. 34(2):* 226-239 (2013).

[9] Mekki A., Khimeche K., Dahmani A., Measurement and prediction of (solid+ liquid) equilibria of gun powder's and propellant's stabilizers mixtures. *J. Chem. Thermodyn. 42(8)*: 1050-1055 (2010).

[10] Trache D., et al., Solid–liquid phase equilibria for binary mixtures of propellant's stabilizers. *J. Therm. Anal. Calorim. 112(1)*: 215-222 (2013).

[11] Trache D., et al., DSC measurement and prediction of phase diagrams for binary mixtures of energetic materials' stabilizers. *Thermochim. Acta. 565:* 8-16 (2013).

[12] Avner S.H., Introduction to physical metallurgy. Vol. 2. McGraw-Hill New York (1974).

[13] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G., Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Pearson Education (1998).

[14] Skoog D.A., et al., Fundamentals of analytical chemistry. Nelson Education (2013).

[15] Lindblom T., Reactions in stabilizer and between stabilizer and nitrocellulose in propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials. 27(4):* 197-208 (2002).

Measurement and Modelling of (Solid – Liquid) Phase Equilibrium Data of Mixed Stabilizers for Double Base Solid Propellants

M. Norouzi *, A. Baghal Pour

Faculty of Chemistry and Chemical engineering, Malek Ashtar University of Technology, Iran

Abstract

The ageing of double base propellants is inevitable. So, stabilizers are used for propellant's lifespan addition. Due to negative effects of stabilizers on the heating value of double base propellant one way to propellant lifespan addition is using the stabilizer as mixture. In this research, five pairs of stabilizer mixtures Contains (diphenylamine+ethylcentralite), (2-nitrodiphenylamine+ methylcentralite), (diphenylamine+methylcentralite), (acardite II+methylcentralite) and (2-nitrodiphenylamine+ethylcentralite) was evaluated. For each pair of stabilizer, different mixtures has been prepared and melting point measured. Measured eutectic melting points are 289.31, 336.52, 294.41, 371.19 and 325.15 K, respectively .Due to higher eutectic melting point of (acardite II + methylcentralite) mixture, this mixture is more favorable at ambient temperature. Phase equilibrium of pairs of stabilizer mixtures has been correlated by Ideal, Wilson and UNIQUAC model. Results determined that Ideal, Wilson and UNIQUAC models can be correlated experiential melting point with maximum 11.97, 5.6 and 2.69 % error.

Keywords: Modeling; Phase equilibrium behavior (Solid-Liquid); Mixed stabilizers; Propellants

*Corresponding author: m_norouzi@mut.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۵۶

بهینه‌سازی بازیافت آمونیوم پرکلرات از پیشرانه‌های جامد مرکب مستهلک بر پایه روش تاگوچی

مهدی نوروزی *، سید امین محمدیان یاسوج

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی

چکیده: *سوزاندن و دفن ضایعات مواد پرانرژی علاوه بر هدر رفت سرمایه و مواد باارزش باعث آلودگی محیط‌زیست نیز می‌گردد. آمونیوم پرکلرات به‌عنوان رایج‌ترین ماده اکسیدکننده دارای کاربردهای گسترده‌ای در پیشرانه‌های جامد مرکب است. در این تحقیق با توجه به حلالیت بسیار بالای آمونیوم پرکلرات در آب، نمونه‌های پیشرانه جامد مرکب مستهلک با استفاده از آب مورد فرایند بازیافت قرار گرفتند. پنج پارامتر اندازه ذرات پیشرانه، دما، زمان، سرعت همزن و pH محلول‌های آبی بررسی شدند. طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوچی و چهار سطح برای هر پارامتر انجام و شرایط بهینه مشخص شد. نتایج نشان داد که به ترتیب اندازه ذرات پیشرانه، سرعت همزن، دما، زمان و pH دارای اهمیت بیشتر هستند. متغیرهای زمان و دما نیز دارای اهمیت کمتر نسبت به پارامترهای اندازه ذره و سرعت همزن بودند و اثر پارامتر pH نسبت به بقیه عوامل موردبررسی کم‌تر است. با استفاده از دستگاه XRD، نمونه آمونیوم پرکلرات استخراج‌شده موردبررسی قرار گرفت و مشخص شد که نمونه استخراج‌شده آمونیوم پرکلرات دارای خلوص بالا و ساختاری مشابه نمونه خالص است.*

واژه های کلیدی: *پیشرانه جامد مرکب، بازیافت، آمونیوم پرکلرات، تاگوچی*

مقدمه

در وضعیت فعلی، جهان را طیف گسترده‌ای از بحران‌های زیست‌محیطی تهدید می‌کند. امروزه پسماند ناشی از فعالیت‌های بشری به‌عنوان یکی از مشکلات عمده زیست‌محیطی مطرح‌شده است. ضایعات مواد پرانرژی برای غیرنظامی سازی در کشورهای غربی بیش از نیم میلیون تن تخمین زده‌شده است. در سال ۲۰۰۲؛ ایالات‌متحده آمریکا به‌تنهایی بالغ بر ۴۵۳ هزار تن سامانه‌های مهماتی مستهلک خود را ذخیره کرده بود [۱]. ابتدایی‌ترین روش غیرنظامی سازی مواد منفجره و پیشرانه‌ها، سوزاندن آن‌ها است که به دلیل تولید گازهای سمی، برای محیط‌زیست و سلامت انسان مضر است [۲, ۳]. روش‌های سوزاندن یا دفن پسماند مواد پرانرژی در دریا، منجر به آلودگی محیط‌زیست، از بین رفتن چرخه بازیافت و افزایش استفاده از مواد اولیه می‌گردد[۴-۶]. بازیافت پسماند مواد پرانرژی، امکان بازگشت این مواد به چرخه تولید، کاهش مصرف مواد اولیه و کاهش آلودگی محیط‌زیست عملی می‌گردد [۱].

پیشرانه‌های جامد مرکب بصورت گسترده در موتورهای موشک مورداستفاده قرار می‌گیرند. اجزاء اصلی پیشرانه‌های

*m_norouzi@mut.ac.ir

جامد مرکب شامل بایندر، اکسیدایزر و سوخت فلزی می‌باشند. با توجه به ارزش بالای آلومینیوم و آمونیوم پرکلرات و همچنین خطرات زیست‌محیطی ورود آمونیوم پرکلرات به طبیعت، کل پیشرانه جامد مرکب مورد بازیافت قرار می‌گیرد. روش‌های مختلفی برای بازیافت اجزاء مختلف پیشرانه جامد مرکب بکار گرفته‌شده است. روش انحلال پیشرانه در حلال آلی [۷]، شکست بایندر با واکنش‌های تبادل استری [۸] و پیرولیز حرارتی [۹] برای بازیافت آلومینیوم و استفاده از آمونیاک مایع [۱۰، ۱۱] و آب [۱۲] مورداستفاده قرارگرفته است. بازیافت آمونیوم پرکلرات با استفاده از آمونیاک تحت‌فشار دارای هزینه عملیاتی زیاد و کنترل فرآیند پیچیده است ولی بازیافت آمونیوم پرکلرات با استفاده از آب یک روش ساده، ایمن و کارآمد (به علت حلالیت بالا آمونیوم‌پرکلرات به‌شدت در آب[۱۳-۱۵]) است. با وجود عملیاتی بودن بازیافت آمونیوم پرکلرات در دنیا، مستندات زیادی در مورد این فرآیند گزارش نشده است.

در این تحقیق؛ بهینه‌سازی فرآیند بازیافت آمونیوم پرکلرات با استفاده از حلال آب به روش تاگوچی انجام و تأثیر پارامترهای مختلف فرآیند بازیافت بر راندمان استخراج آمونیوم از بافت پلیمری پیشرانه جامد مرکب بررسی شد.

بخش تجربی

مواد مصرفی و تجهیزات

متیلن‌بلو ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) بعنوان شناساگر، سدیم هیدروکسید (NaOH) و سولفوریک اسید (H_2SO_4) بعنوان تنظیم‌کننده PH، کلروفرم ($CHCl_3$) حلال از شرکت مرک و آمونیوم‌پرکلرات (NH_4ClO_4) از صنایع شیمیایی پارچین تهیه شدند. از آب مقطر برای محلول سازی و آزمایش‌های بازیافت آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه مرکب مستهلک استفاده شد. جذب UV-Vis نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Shimadzu UV-3101P, Japan) ثبت گردید. خلوص و ساختار نمونه‌های آمونیوم‌پرکلرات بازیافت شده توسط دستگاه XRD (Philips PW 3710, Netherlands) تعیین شد.

طراحی آزمایش به روش تاگوچی

در ابتدا؛ پارامترهای مؤثر بر فرایند بازیافت آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک توسط آزمون‌های اولیه مشخص و برای هر یک از این پارامترها چهار سطح انتخاب گردید. طراحی آزمایش با استفاده نرم‌افزار آماری Qualitek-4 انجام و نتایج توسط نرم‌افزار تحلیل شد. پارامترها، سطوح موردنظر، آزمایش‌های طراحی‌شده و نتایج حاصل در جدول (۱) ارائه‌شده است. با استفاده از نرم‌افزار Qualitek-4 آرایه L_{16} پیشنهاد شد که در جدول (۲) تعداد و شرایط هر ۱۶ آزمایش آورده شده است.

روش انجام آزمایش‌ها

برای انجام آزمایش، ابتدا نمونه‌های پیشرانه در اندازه‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۳۷۵ و ۰/۵ cm^3(عرض و ارتفاع ثابت و طول متغیر) توسط کاتر برش داده شد. در یک بشر که حاوی ۲۰۰ ملی لیتر آب مقطر است و دما و سرعت هم زدن آن توسط هیتر- همزن مغناطیسی و PH آن توسط اسید- باز در شرایط موردنظر ثابت است. مقدار ثابتی از دانه‌های آمونیوم پرکلرات به محلول اضافه و بعد از گذشت زمان موردنظر، نمونه گیری و غلظت آمونیوم پرکلرات تعیین شد

مثلاً برای آزمایش شماره ۱؛ به ۲۰۰ ملی لیتر از آب مقطر که دمای و سرعت همزدن آن توسط هیتر - همزن مغناطیسی در ۲۵ C و ۶۰۰ rpm و PHآن در ۴ ثابت‌شده است؛ ۱/۶۵۸g از پیشرانه با اندازه ۰/۱۲۵ (حدود ۱۲ دانه) اضافه و اجازه داده شد در این شرایط به مدت ۱۰ دقیقه بماند. سپس از محلول نمونه‌گیری و غلظت آمونیوم پرکلرات مشخص شد

جدول ۱- پارامترها و سطوح انتخابی فرایند بازیافت آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک.

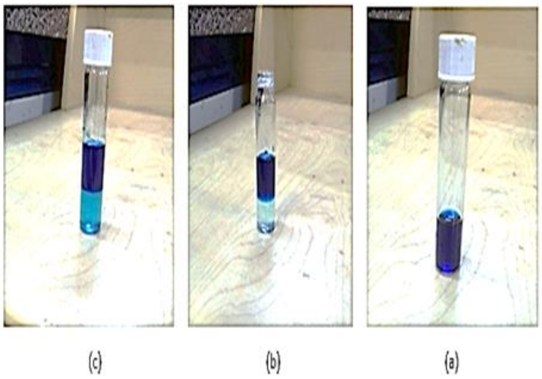
پارامتر -سطح	۱	۲	۳	۴
دما (°C)	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰
اندازه ذرات (cm^3)	۰/۱۲۵	۰/۲۵	۰/۳۷۵	۰/۵
سرعت همزن (rpm)	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰
زمان (min)	۱۰	۱۵	۲۰	۳۰
pH	۴	۶	۸	۱۰

تعیین غلظت پرکلرات در محلول‌های آبی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری

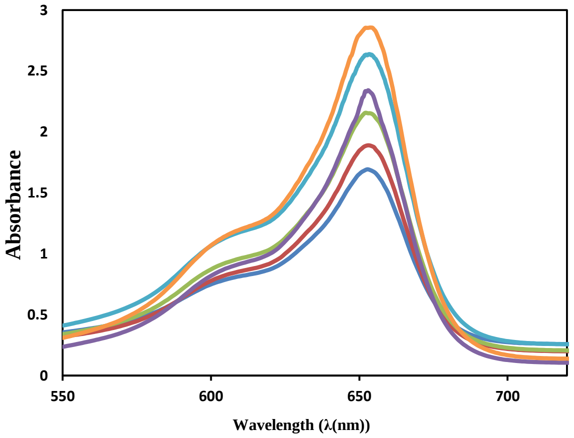
جهت تعیین غلظت یون پرکلرات از روش واکنش یون پرکلرات با معرف متیلن‌بلو در محیط اسیدی، استفاده گردید [۱۶]. بر این اساس، جهت رسم منحنی کالیبراسیون محلول ۱۰۰۰ $mg.L^{-1}$ از پرکلرات تهیه و با رقیق‌سازی، محلول‌های ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ $mg.L^{-1}$ آماده شدند. حجم یک میلی‌لیتر از محلول‌های رقیق‌شده به لوله‌های سانتریفیوژ انتقال داده و به هرکدام، یک میلی‌لیتر اسیدسولفوریک و یک میلی‌لیتر متیلن‌بلو افزوده و برای مدت‌زمان سه دقیقه هم زده شدند (شکل ۲–a). سپس سه میلی‌لیتر از حلال کلروفرم به هر یک افزوده (شکل ۲–b) و جهت استخراج زوج یون تشکیل شده، محلول‌ها به مدت پنج دقیقه با سرعت ۹۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند (شکل ۲–c). محلول کلروفرم آبی‌رنگ از محلول آبی جدا گردید و بعد از انتقال به سل یک سانتی‌متری، مقدار جذب هرکدام توسط دستگاه UV-Vis در طول‌موج λ_{max} =652. 5 nm اندازه‌گیری و ثبت شد (شکل ۳).

جدول ۲- طراحی آزمایش‌های انجام‌شده به روش تاگوچی

ردیف	دما (°C)	اندازه ذرات (cm^3)	سرعت همزن (rpm)	زمان (min)	pH	غلظت AP بازیافتی (ppm)
۱	۲۵	۰/۱۲۵	۶۰۰	۱۰	۴	۱۱۸۸/۰
۲	۲۵	۰/۲۵	۷۰۰	۱۵	۶	۱۰۳۸/۸
۳	۲۵	۰/۳۷۵	۸۰۰	۲۰	۸	۱۰۰۵/۸
۴	۲۵	۰/۵	۹۰۰	۲۵	۱۰	۱۲۵۵/۲
۵	۳۰	۰/۱۲۵	۷۰۰	۲۰	۱۰	۱۵۳۲/۸
۶	۳۰	۰/۲۵	۶۰۰	۲۵	۸	۱۳۵۶/۶
۷	۳۰	۰/۳۷۵	۹۰۰	۱۰	۶	۱۱۶۹/۸
۸	۳۰	۰/۵	۸۰۰	۱۵	۴	۱۵۵۶/۶
۹	۳۵	۰/۱۲۵	۸۰۰	۲۵	۶	۱۵۶۵/۷
۱۰	۳۵	۰/۲۵	۹۰۰	۲۰	۴	۱۵۴۷/۳
۱۱	۳۵	۰/۳۷۵	۶۰۰	۱۵	۱۰	۱۱۰۶/۸
۱۲	۳۵	۰/۵	۷۰۰	۱۰	۸	۱۰۴۹/۴
۱۳	۴۰	۰/۱۲۵	۹۰۰	۱۵	۸	۲۳۲۷/۰
۱۴	۴۰	۰/۲۵	۸۰۰	۱۰	۱۰	۱۳۸۶/۸
۱۵	۴۰	۰/۳۷۵	۷۰۰	۲۵	۴	۱۱۳۸/۲
۱۶	۴۰	۰/۵	۶۰۰	۲۰	۶	۱۱۰۳/۸

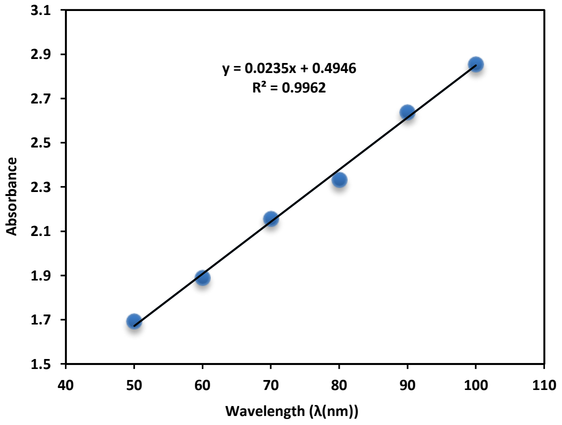


شکل ۲- تصاویر کمپلکس آمونیوم‌پرکلرات - متیلن بلو در محلول آبی و استخراج توسط کلروفرم



شکل ۳- منحنی جذب UV-Vis محلول‌های استاندارد آمونیوم-پرکلرات در محدوده ۱۰۰-۵۰ $mg.L^{-1}$ با استفاده از معرف متیلن‌بلو

شکل (۴) منحنی کالیبراسیون مورداستفاده در تعیین غلظت پرکلرات را نشان می‌دهد.

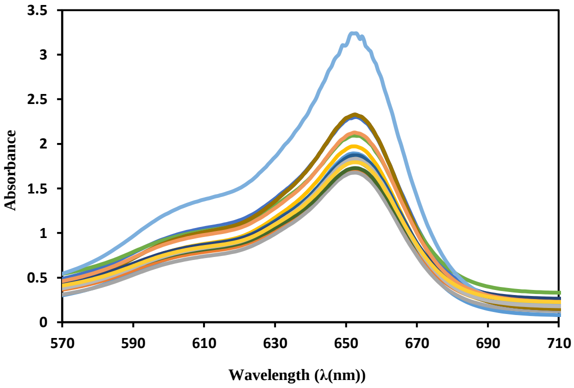


شکل ٤- نمودار کالیبراسیون برای تعیین غلظت پرکلرات با غلظت‌های ۱۰۰-۵۰ mgL^{-1}: شرایط:
([H2SO4] =2 mol L^{-1} [methylene blue] =1.5 mmol L^{-1})

نتایج و بحث

آنالیز واریانس

شکل (۵) طیف UV-VIS حاصل از جذب آمونیوم-پرکلرات –متیلن‌بلو در هر یک از ۱۶ آزمایش طراحی را نشان می‌دهد. جذب UV-Vis مستقیماً متناسب با غلظت جزء در محلول است. بر این اساس منحنی مربوط به آزمایش ۱۳ که دارای بیشترین جذب است، بهترین بازیافت آمونیوم‌پرکلرات را نشان می‌دهد. نتایج آماری در جدول (۳) گزارش‌شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پارامتر اندازه ذرات با ۳۹/۱۳۸ درصد بیشترین تأثیر و پارامتر pH با ۵/۹۶۵ درصد کم‌ترین تأثیر را در بازیافت آمونیوم پرکلرات دارند. با توجه به این جدول ضریب فیشر (F) برای تمامی پارامترها بزرگ‌تر از یک بوده و درنتیجه تمامی این پارامترها بر روی بازیافت آمونیوم‌پرکلرات مؤثر هستند.



شکل ۵- طیف UV-VIS حاصل از جذب آمونیوم‌پرکلرات –متیلن‌بلو در ۱۶ آزمایش طراحی

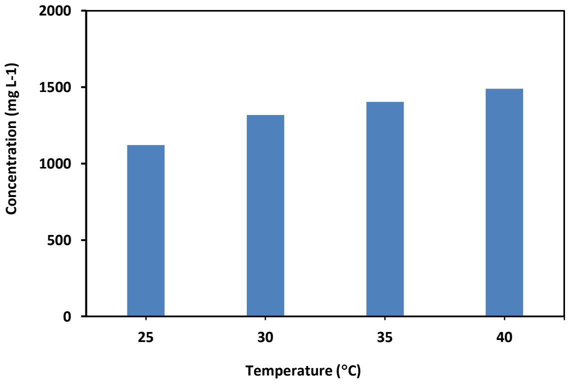
جدول ۳- آنالیز واریانس نتایج بازیافت آمونیوم پرکلرات

پارامترها	درجه آزادی	انحراف معیار	واریانس	ضریب فیشر	درصد مشارکت
اندازه ذرات	۳	۱۶۱/۲۴	۵۳۸/۴۱	۶/۵۶	۳۹/۱۴
سرعت همزن	۳	۱۰۲۷/۹۷	۳۴۲/۶۶	۴/۱۸	۲۴/۹۱
دما	۳	۷۴۱/۴۲	۲۴۷/۱۴	۳/۰۱	۱۷/۹۷
زمان	۳	۴۹۶/۱۶	۱۶۵/۳۹	۲/۰۲	۱۲/۰۲
pH	۳	۲۴۶/۲۲	۸۲/۰۷	۱/۰۰۰	۵/۹۷
کل	۱۵	۴۱۳۷/۰۰			۱۰۰/۰۰

تأثیر پارامترهای مؤثر در فرایند استخراج آمونیوم پرکلرات و تعیین شرایط بهینه

تأثیر دمای واکنش

تأثیر پارامتر دما بر میزان بازیافت آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک در چهار سطح مختلف ۲۵°C، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ بررسی شد. شکل (۶) نتایج غلظت آمونیوم‌پرکلرات بازیافت شده در دماهای تعیین‌شده را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش دما میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات افزایش‌یافته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دمای ۴۰°C مقدار استخراج آمونیوم‌پرکلرات نسبت به دمای ۲۵°C حدود ۳۳ درصد افزایش‌یافته است؛ علت این پدیده می‌تواند ناشی از افزایش حلالیت آمونیوم پرکلرات در آب با افزایش دما باشد. بنابراین دمای ۴۰°C به‌عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

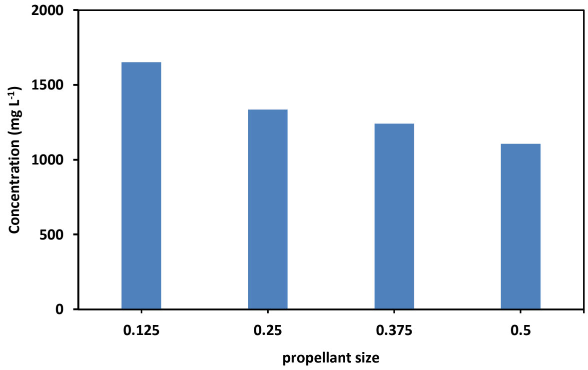


شکل ٦- تأثیر دما بر میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک

تأثیر اندازه ذرات پیشرانه

تأثیر پارامتر اندازه ذرات پیشرانه بر میزان بازیافت آمونیوم-پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک در چهار سطح مختلف cm^3 ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۳۷۵، ۰/۵ بررسی شد. شکل (۷) نتایج غلظت آمونیوم پرکلرات بازیافت شده با تغییر اندازه‌های ذرات پیشرانه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با کاهش اندازه ذرات پیشرانه میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات افزایش‌یافته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کاهش اندازه ذرات از cm^3 ۰/۵ به cm^3 ۰/۱۲۵ باعث افزایش ۳۳ درصدی در بازیافت آمونیوم‌پرکلرات شده است؛ بنابراین اندازه ذره cm^3

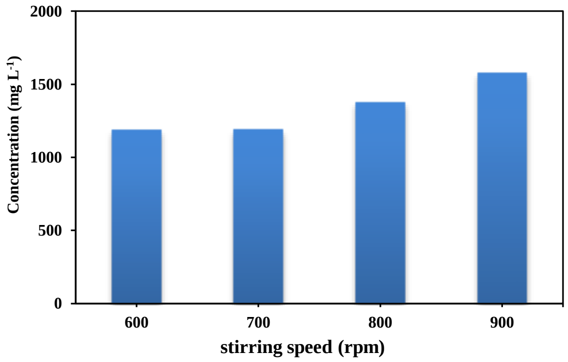
۰/۱۲۵ به‌عنوان اندازه ذره بهینه انتخاب شد. در انـدازه ذره cm^3 ۰/۵ میزان استخراج افزایش‌یافته است دلیل این امر این است کـه با افزایش اندازه ذرات پیشرانه میزان سطح افزایش‌یافتـه و بـه‌تبع آن ذرات آمونیوم‌پرکلرات بیشتری بر روی سطح نسبت به‌انـدازه ذره‌های کوچک‌تر قرارگرفته است.



شکل ۷- تأثیر پارامتر اندازه ذرات پیشرانه بر میزان استخراج آمونیوم-پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک

تأثیر سرعت همزن

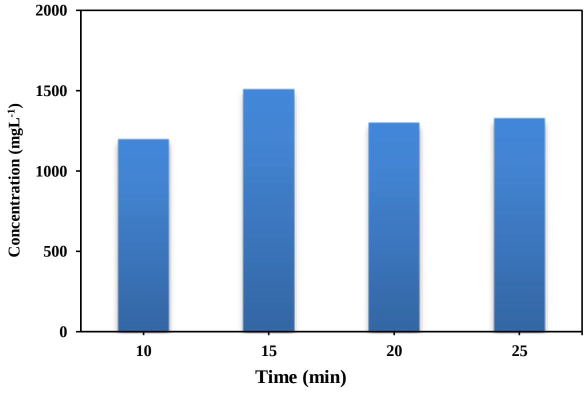
تـأثیر پـارامتر سـرعت همـزن بـر میـزان اسـتخراج آمونیـوم-پرکلـرات از پیشـرانه جامـد مرکـب مسـتهلک در چهـار سـطح مختلف ۶۰۰rpm، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ بررسی شـد. شـکل (۸) نتـایج غلظت آمونیوم پرکلرات بازیافت شده در دماهای تعیین‌شـده را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش سرعت همزن میزان استخراج آمونیـوم‌پرکلـرات افـزایش‌یافتـه اسـت. همـان‌طـور کـه مشاهده می‌شود افزایش سـرعت همـزن از ۶۰۰rpm بـه ۹۰۰rpm باعث افزایش ۳۲ درصـدی در بازیافـت آمونیـوم‌پرکلـرات شـده است؛ بنابراین این سرعت همـزن بـه‌عنـوان سـرعت همـزن بهینـه انتخاب گردید. هم زدن محلول موجب افزایش اختـلاط نمونـه-های پیشرانه جامد مرکب مسـتهلک بـا آب و نفـوذ هرچـه بیشـتر آب به شبکه پلیمری پیشرانه می‌شود.



شکل ۸- تأثیر سرعت همزن بر میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک

تأثیر زمان استخراج

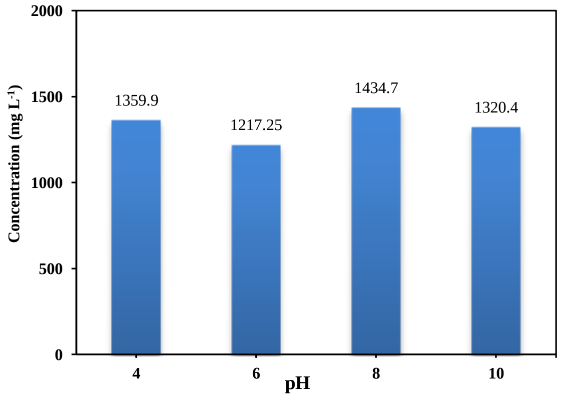
تـأثیر پـارامتر سـرعت همـزن بـر میـزان اسـتخراج آمونیـوم-پرکلـرات از پیشـرانه جامـد مرکـب مسـتهلک در چهـار سـطح مختلـف ۱۰min، ۱۵، ۲۰، ۲۵ بررسـی شـد. شـکل (۹) نتـایج غلظت آمونیوم پرکلرات بازیافت شده در دماهای تعیین‌شـده را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهـد کـه بیشـترین میـزان اسـتخراج آمونیوم پرکلرات در زمان ۱۵ دقیقه رخ‌داده است. در مـورد اثـر زمان استخراج، دو مورد استخراج آمونیوم پرکلرات توسـط آب و جذب سطحی آب توسط بافت پلیمری پیشرانه بـه‌عنـوان بایـد مدنظر قرار گیرد. افزایش زمـان باعـث افـزایش میـزان اسـتخراج آمونیوم پرکلرات از بافت پیشرانه می‌شـود ولـی جـذب سـطحی آب توسـط بافـت پلیمـری پیشـرانه ظـاهراً در ۱۵ دقیقـه کامـل می‌گردد و سبب می‌شود که در این زمان یـک پیـک غلظـت از آمونیوم پرکلرات مشاهده شود. افـزایش زمـان از ۱۰ بـه ۱۵ min باعث افزایش ۲۶ درصدی در استخراج آمونیـوم‌پرکلـرات شـده است و زمان ۱۵ min به‌عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.



شکل ۹- تأثیر پارامتر زمان بر میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک

تأثیر pH

تأثیر پارامتر pH بر میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک در چهار سطح مختلف ۴، ۶، ۸ و ۱۰ بررسی شد. شکل (۱۰) نتایج غلظت آمونیوم پرکلرات بازیافت شده در pH های تعیین‌شده را نشان می‌دهد. مشخص می‌گردد که تغییرات میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک در محدوده pHهای قلیایی و اسیدی خیلی کم است. علت این پدیده می‌تواند ناشی از حلالیت بسیار بالای آمونیوم پرکلرات در آب باشد که کمتر تابع pH محیط آبی قرار می‌گیرد. نتایج آنالیز واریانس جدول ۳ نیز مشخص نمود که کمترین پارامتر تأثیرگذار بر استخراج آمونیم پرکلرات نیز pH است. هرچند تغییر pH تأثیری کمی دارد ولی pH=۸ به‌عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



شکل ۱۰- تأثیر پارامتر pH بر میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک

شرایط بهینه

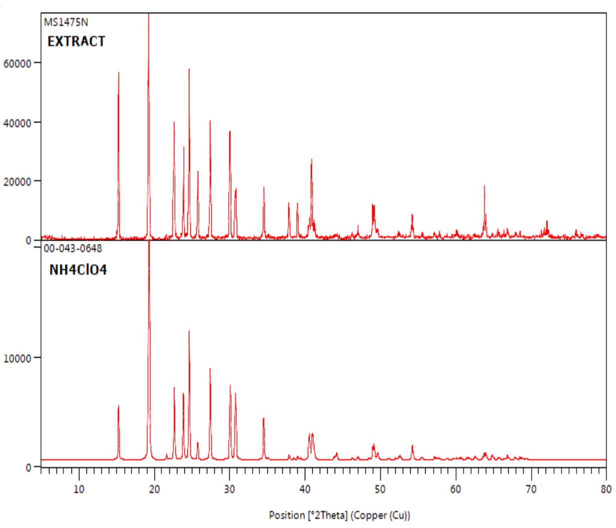
در جدول (۴) شرایط بهینه پارامترها برای استخراج بیشتر آمونیوم‌پرکلرات از بافت پیشرانه جامد مرکب مستهلک نشان داده‌شده است. سطوحی که در آزمایش شماره ۱۳ مشخص شد با شرایط بهینه‌ای که نرم‌افزار Qualitek-4 پیشنهاد داده است، نزدیک هستند. غلظت آمونیوم پرکلرات به‌دست‌آمده در آزمایش ۱۳ با غلظت آمونیوم پرکلرات به‌دست‌آمده در شرایط بهینه توسط نرم‌افزار تاگوچی تقریباً برابر است. میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات در آزمایش شماره ۱۳ (mgL^{-1} ۲۳۲۷) با مقدار پیش‌بینی‌شده با روش تاگوچی (mgL^{-1} ۲۳۲۶/۹) mgL^{-1} ۰/۱ اختلاف دارد (جدول ۴).

بررسی خلوص با XRD

برای بررسی و مقایسه آمونیوم‌پرکلرات استخراج‌شده از پیشرانه جامد مرکب مستهلک با آمونیوم‌پرکلرات خالص، با استفاده از دستگاه XRD موردبررسی قرار گرفت. شکل (۱۱) الگوی XRD نمونه بازیافتی و خالص را نشان می‌دهد. از مقایسه طیف‌های XRD نمونه بازیافتی و نمونه خالص مشخص شد که نمونه بازیافتی از لحاظ ساختار کاملاً مشابه نمونه خالص آمونیوم‌پرکلرات است و می‌تواند برای استفاده مجدد مورداستفاده قرار گیرد

جدول ٤- شرایط بهینه به‌دست‌آمده توسط نرم‌افزار تاگوچی

پارامتر	توصیف سطح	سطح
اندازه ذرات	۰/۱۲۵ cm^3	۱
سرعت همزن	۹۰۰ rpm	۴
زمان	۱۵ min	۲
دما	۴۰°C	۴
pH	۸	۳
پاسخ: ۲۳۲۶/۹ $mg\ L^{-1}$		



شکل ۱۱- مقایسه طیف XRD نمونه‌های آمونیوم‌پرکلرات خالص و بازیافتی

ارزیابی ایمنی، اقتصادی و زیست‌محیطی بازیافت آمونیوم پرکلرات

بازیافت آمونیوم پرکلرات با روش شستشو با آب به دلیل حلالیت بالا و غیر حساس سازی کامل آمونیوم پرکلرات یک فرآیند ایمن است. این فرآیند کاملاً عملیاتی، ساده و اثبات‌شده است که توسط شرکت ATK از سال ۱۹۶۲ مورداستفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از این فرآیند امکان تولید آمونیوم پرکلرات با خلوص بالا میسر است و پساب حاصل از این فرآیند از طریق فرآیندهای بیولوژیکی امکان تصفیه دارد

نتیجه‌گیری

با توجه به کاربرد گسترده آمونیوم‌پرکلرات در پیشرانه‌های جامد مرکب و سمیت بالای این ترکیب برای موجودات زنده، در این تحقیق بازیافت آمونیوم‌پرکلرات از نمونه‌های پیشرانه جامد مرکب در محلول آبی موردبررسی قرار گرفت. با توجه به انحلال آمونیوم‌پرکلرات در آب و همچنین نامحلول بودن پلیمر در آب می‌توان آمونیوم‌پرکلرات که حدود ۶۰ تا ۸۵ درصد پیشرانه‌های جامد مرکب مستهلک را تشکیل می‌دهد. پارامترهای اندازه ذرات پیشرانه، سرعت همزن، pH، دما و زمان به‌عنوان متغیرهای فرآیند استخراج هرکدام در چهار سطح در نظر گرفته شدند و از طریق طراحی آزمایش تاگوچی، تعداد آزمایش‌های موردنیاز تعیین گردید. پس از تحلیل آماری داده‌ها شرایط بهینه مشخص گردید. نتایج نشان داد که سطوح مطلوب برای هرکدام از پارامترها به‌صورت زیر بوده و شرایط بهینه در این مقادیر اتفاق می‌افتد: اندازه ذرات با اندازه ۰/۱۲۵ cm^3 (سطح ۱)، سرعت همزن ۹۰۰ rpm (سطح ۴)، دما ۴۰°C (سطح ۴)، زمان ۱۵ min (سطح ۲) و pH =۸ (سطح ۳). مشخص شد که تأثیر pH نسبت به بقیه عوامل موردبررسی کم‌تر است. اندازه ذرات و سرعت همزن دو پارامتری هستند که بیشترین تأثیر را بر میزان استخراج آمونیوم‌پرکلرات از پیشرانه جامد مرکب مستهلک دارند. با توجه به نتایج XRD مشخص گردید که فرایند استخراج آمونیوم‌پرکلرات با خلوص بالایی انجام و ساختار کریستالی آمونیوم‌پرکلرات استخراج‌شده با نمونه خالص یکسان است.

منابع

[1] Kennedy H., Funds for Demilitarization Drop More than 30 Percent. *NATIONAL DEFENSE:* 28-29 (2002).

[۲] ایومن، ح.، مقررات بین المللی آزادسازی و بازیافت مواد پرانرژی. اولین همایش سراسری ایمنی مواد پرانرژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر۲۳۲-۲۲۰ (۱۳۹۳).

[3] Hintze P.E., Recycling and Demilitarization of Military Munitions, NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION COCOA BEACH FL COCOA BEACH (2018).

[4] Council N.R., Review and evaluation of alternative technologies for demilitarization of assembled chemical weapons. *National Academies Press* (1999).

[5] Wilkinson J., Watt D., Review of Demilitarisation and Disposal Techniques for Munitions and Related Materials. *MSIAC/NATO/PfP Editor, Report L-118.* (2006).

[6] Poulin I., Literature Review on Demilitarization of Munitions: Document Prepared for the RIGHTTRAC Technology Demonstration Project., DEFENCE RESEARCH AND DEVELOPMENT CANADA VALCARTIER (QUEBEC) (2010).

[7] Raisor R.C., Method of recovering powered aluminum from aluminum-polymer mixtures. U.S. Patent 4,718,955, issued January 12 (1988) .

[8] Shaw G.C., Recovery of aluminum from composite propellants (1980).

[9] Nahlovsky B.D., Wong M.K., Recovery of aluminum and hydrocarbon values from composite energetic compositions. U.S. Patent 5,314,550, issued May 24 (1994).

[10] Melvin W.S., Graham J.F., Method to demilitarize, extract, and recover ammonium perchlorate from composite propellants using liquid ammonia. U.S. Patent Application 07/542,625, filed October 26 (1993).

[11] Shaw G.C., McIntosh M.J., Process for the leaching of AP from propellant (1980).

[12] Krause H., Recycling and disposal techniques for energetic materials, in Demilitarisation of Munitions. *Springer*. 73-80 (1997).

[13] Wang M., Du S., Yan J., Study on the extraction of AP components in HTPB solid propellant by water/ethanol recovery. *AIP Conference Proceedings. 18 (1):* 040006 (2017).

[14] Wang J., et al., Extraction Technology of AP from Expired Composite Solid Propellants. Hanneng Cailiao *Chinese J. Energ. Mater.* 19(4): 410-414 (2011).

[15] Wang M., Du S., Yan J., Study on the extraction of AP components in HTPB solid propellant by water/ethanol recovery. in AIP Conference Proceedings. *AIP Publishing LLC* (2017).

[16] Goncharuk V.V., et al., Methods of determining perchlorates. *J. Water Chem. Technol. 31(3):* 186-194 (2009).

Optimization Ammonium Perchlorate Recycling from Aged Composite Solid Propellant based on the Taguchi Method

Mahdi Norouzi*, Seyed Amine Mohammadian Yasuj

Faculty of Chemistry and Chemical engineering, Malek Ashtar University of Technology, Iran

Abstract*:*

The burning and burial of high-energy waste, in addition to the waste of capital and valuable materials, also causes environmental pollution. Ammonium perchlorate is one of the most commonly used oxidizing agents in composite solid propellants. In this paper, due to the high solubility of ammonium perchlorate in water, aged Composite solid propellant samples were recycled using water. Five parameters of the particle size of the propellant, temperature, time, agitator speed and pH of the aqueous solutions were investigated. Experimental design was performed using Taguchi method and four levels for each parameter and optimal conditions were determined. The results showed that the particle size, agitator speed, temperature, time and pH are more important, respectively. Time and temperature parameters are also less important than particle size and agitation rate parameters, and the effect of the pH parameter is lower than the rest of the studied factors. Using an XRD device, a sample of extracted ammonium perchlorate was investigated and it was found that the extracted ammonium perchlorate sample had a high purity and a similar structure to the pure sample.

Keywords: Composite solid propellant; Ammonium perchlorate; Recycling; Taguchi

*Corresponding author: m_norouzi@mut.ac.ir

مقاله ۱۰۵۷

بررسی تخریب فوتوکاتالیتیکی ترکیب ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن از محلولهای آبی با استفاده از $BaTiO_3$

سمانه خدادای[۱]، پروین غربانی[*۲]

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد ،گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

۲-دانشیار گروه شیمی، گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: *روش های تصفیه ی مختلفی برای حذف آلاینده های آلی از محلولهای آبی وجود دارد. در بین این روشها، فرآیند فوتوکاتالیزور از اهمیت ویژه ای برخوردار است زیرا اکثر ترکیبات آلی را به طورکامل تجزیه کرده و به مواد معدنی مانند آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی تبدیل می کند. در این تحقیق، تخریب فوتوکاتالیتیکی ترکیب ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن از محلول های آبی با استفاده از فوتوکاتالیزور* $BaTiO_3$ *مطالعه شد. اثر فاکتور های اصلی مانند مقدار فوتوکاتالیست، غلظت اولیه ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن ، زمان تابش دهی و* pH *روی فرایند فوتوتخریب ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که فرایند فوتوتخریب ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن با افزایش غلظت اولیه ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن و مقدار فوتوکاتالیست کاهش و با افزایش* pH *و زمان تابش دهی افزایش می یابد. نتایج بررسی سینتیکی تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن با استفاده از کاتالیزور*$BaTiO_3$ *نشان داد که این فرایند از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت میکند.*

واژه های کلیدی: *BaTiO3* ، فوتوتخریب ، ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن، سینتیک

مقدمه

محدودیت منابع آب قابل مصرف، جلوگیری از مصرف بی رویه آن را اجباری نموده و از همین رو تصفیه و بازیابی پساب های شهری و صنعتی به منظور استفاده مجدد و جلوگیری از آلودگی محیط زیست اهمیت روز افزون یافته است [۱]. آب ها از مهمترین و اصلی ترین منابع کشور هستند و به دلیل کمبود منابع آبی، خطر کمبود منابع آبی در کشور یک موضوع بسیار حیاتی می باشد. بازیابی دوباره آب، دارای اهمیت زیادی است و همچنین پیدا کردن راه های موثر، علمی واقتصادی محیط زیستی برای حذف کردن مواد آلاینده ازآب از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد[۲]. یکی از این آلاینده ها، ترکیب ۴ -کلرو نیترو بنزن می باشد که در پساب کارخانجات داروسازی، رنگسازی، پتروشیمی و سایر صنایع شیمیایی به و فور یافت میشود [۳]. از این ماده در ساخت آفت کشها نیز استفاده می شود. به دلیل استفاده زیاد ازکلرو نیترو بنزن ها در صنایع داروسازی و دفاعی وصنایع رنگ، این ترکیب یکی از مهمترین آلاینده های منابع آبی می باشند[۴]. کلرو نیتروبنزن ترکیبی با ساختار شیمیایی پایدار و درصد سمیت بسیار بالا می باشد، به گونه ای که در غلظت های کم هم خطر جدی برای موجودات زنده، آب ومحیط زیست بشمار می آید[۵]. کلرو نیترو بنزن قابلیت جذب از طریق پوست را دارد و در تماس به مدت زمان طولانی موجب افزایش ضربان قلب و سبب آسیب رساندن به دیگر ارگان های بدن مانند کلیه،کبد، چشم وغیره می شود[۵]. در گذشته از روش های مختلفی برای حذف کلرو نیترو بنزن استفاده شده است که میتوان

* parvingharbani@yahoo,com

از اکسیداسیون، ازن زنی، فرآیند فتوکاتالیستی و همچنین واکنش های فنتون یاد کرد[۵].

هدف این مطالعه، ارزیابی اثر BaTiO3 در حذف فتوکاتالیستی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن و بررسی پارامترهای موثر شامل مقدار BaTiO3، pH محلول، زمان تابش دهی وغلظت ۱-۴کلرو-۴-نیترو بنزن بر راندمان حذف این آلاینده و همچنین بررسی سینتیک واکنش خواهد بود.

بخش تجربی

نانو تیتانات باریم ،۱-کلرو-۴- نیتروبنزن با درجه خلوص۹۹/۹٪ ،اسید کلریدریک، سدیم هیدروکسید، استونیتریل از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

روش تخریب فتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن

ابتدا غلظت های مشخصی از ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن تهیه شد. بعد به داخل دسیکاتور ۵۰۰ml ریخته شد و سپس مقدار معین از BaTiO3 به آن اضافه شد. دسیکاتور داخل جعبه زیر نور UV قرار گرفت. بعد از زمان معین از محلول نمونه برداری شده و نمونه ها سانتریفیوژ شدند. سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر-UV Vis جذب همه نمونه ها خوانده شد. برای اندازه گیری غلظت ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن از دستگاه UV-Vis استفاده شد. ماکزیمم جذب ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن در ناحیه ۲۹۸ nm بدست آمد و در کلیه آزمایش ها جذب محلول ها در طول موج ۲۹۸nm ثبت شد.

نتایج و بحث

بررسی سینتیک تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن

یکی از مطالعات مهم فرآیندهای فوتوکاتالیزوری، مطالعه سینتیک فرایند است. برای بررسی مکانیسم فرآیند تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن دو مدل مدل سینتیکی شبه درجه اول لانگر گرین و شبه درجه دوم هو مورد بررسی قرار گرفتند.

۱- مدل سینتیکی شبه درجه اول

معادله مدل سینتیکی شبه درجه اول لانگر گرین۲[۶] با رابطه(۱) تعیین می شود.

$$\frac{dq}{dt}=k_1(qe-qt) \quad \text{یا} \quad qt=qe(1-e^{-k1^{t}}) \qquad (۱)$$

در اینجا qt و qe به ترتیب مقادیر ماده جذب شده در زمان t و در زمان تعادل(بر حسب میلی گرم ماده جذب شونده بر گرم ماده جاذب) می باشد. k_1 ثابت سرعت شبه درجه اول برای فرآیندتخریب است [۶].

$$q_e=(c_o-c_e)\frac{v}{m} \qquad (۲)$$

در این رابطه C0 غلظت اولیه، Ctغلظت تعادلی، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم می باشد بعد از انتگرال گیری از رابطه (۱) و به کار بردن شرایط مرزی t=0 تا t=t و qt=0 تا qt=qt داریم:

$$\ln(qe-qt)=\ln qe-k_1t \qquad (۳)$$

۲- مدل سینتیکی شبه درجه دوم

معادله سرعت سینتیک شبه درجه دوم هو با رابطه (۴) بیان می شود[۷]:

$$\frac{dq_1}{d_1}=k_2(q_e-q_t)^2 \quad \text{یا} \quad q_t=\frac{q_e{}^2k_2t}{1+k_2q_et} \qquad (۴)$$

در اینجا K2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم با واحد g.mg-1.min-1 است. با انتگرال گیری از رابطه (۴) و به کار بردن شرایط مرزی t=0 تا t=t وqt=0 تا qt=t داریم[۷]:

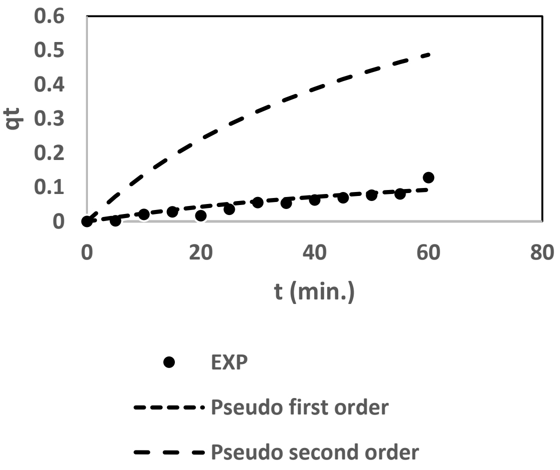
$$\frac{1}{(q_e-q_t)}=\frac{1}{q_e}+k_2t \qquad (۵)$$

با نو آرایی رابطه (۵) فرم خطی زیر حاصل می شود:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q^2e}+(\frac{1}{qe})t \qquad (۶)$$

داده های بدست آمده با معادله سینتیک شبه درجه اول لانگر گرین و شبه درجه دوم هو بررسی شده و نتایج حاصل در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق شکل، سینتیک تخریب

فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت میکند.



شکل(۱): مدل سینتیکی شبه درج اول لانگر گرین و شبه درجه دوم هو رسم شده به روش رگرسیون غیر خطی

بررسی فاکتورهای موثر

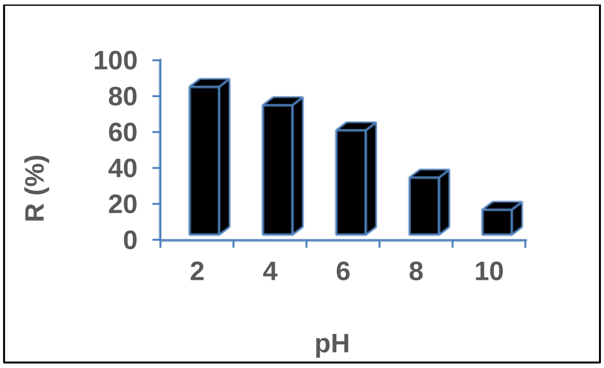
برای بررسی پارامترهای مختلف تاثیر گذار بر تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن، چهار پارامتر غلظت آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست، زمان تشعشع و pH مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که از میان فاکتورهای بررسی شده ، افزایش هر چهار اثر منعی در تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن دارد.

کاهش درصد تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن ، با افزایش pH (شکل ۲) را چنین می توان توجیح کرد که در pH های قلیایی هم سطح جاذب و هم سطح جذب شونده دارای بار منفی شده، در نتیجه دافعه بین دو مولکول با بار منفی باعث کاهش درصد حذف ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن درpH های بالاتر شده است.[۸و۹].

دلیل اثر منفی مقدار فوتوکاتالیست (شکل ۳) در فرایند تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن را چنین میتوان توجیح کرد که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست در محلول، محلول کدرتر شده ولذا جلوی عبور نور UV برای تخریب را خواهد گرفت. در واقع در مقادیر بیشتر، فوتوکاتالیست به عنوان یک فیلتر داخلی عمل کرده و مانع رسیدن نور به داخل محلول شده و درنتیجه درصد حذف کاهش می یابد .لذا درصد حذف با افزایش مقدار فوتوکاتالیست کاهش خواهد یافت[۱۰].

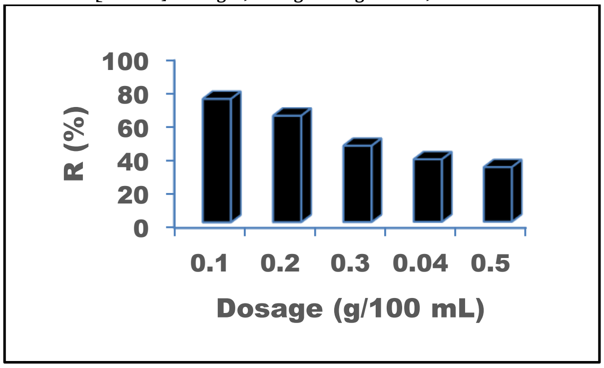
در خصوص تاثیر منفی غلظت اولیه ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن (شکل ۴) چنین می توان گفت که چون مقدار جاذب و زمان تابش دهی در همه محلول ها یکسان است، درنتیجه تعداد رادیکال های هیدروکسیل تولید شده نیز در همه آنها یکسان خواهد بود. بنابراین درصد تخریب ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن درنمونه هایی با غلظت کم از آلاینده بیشتر خواهد بود. از طرفی افزایش در غلظت ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن تشکیل لایه جذبی بوسیله فوتوکاتالیست را افزایش می دهد. به اینصورت که با افزایش غلظت اولیه ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن، لایه جذبی ضخیم تر شده، بنابراین از عبور نور UV برای رسیدن به سطح فوتوکاتالیست جلوگیری می کند. به همین دلیل فوتوکاتالیست توان تولید کافی جفت الکترون – حفره را نداشته، در نتیجه درصد حذف ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن با افزایش غلظت اولیه آن کاهش خواهد یافت[۹].

همانطور که مشاهده شد با افزایش زمان تابش دهی درصد تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیترو بنزن کاهش می یابد. احتمالا با افزایش زمان تابش دهی، تعداد رادیکال های هیدروکسل بیشتری تولید می شود. مطابق تحقیقات گزارش شده اگر مقدار رادیکال های هیدروکسیل در محیط افزایش یابد پدیده خودترکیبی اتفاق افتاده و منجربه ترکیب مجدد رادیکال های هیدروکسیل می شود در نتیجه از مقدار رادیکال های هیدروکسیل کاسته شده و لذا درصد تخریب کاهش می یابد.



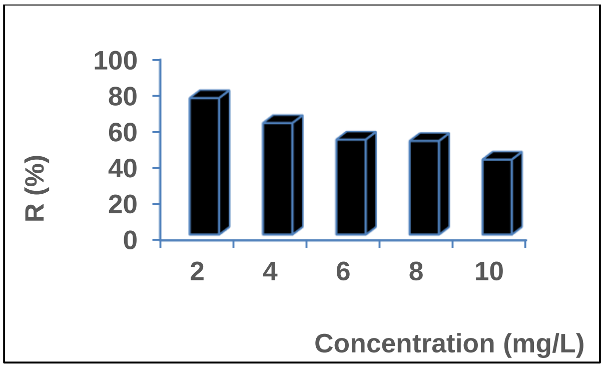
شکل ۲. اثر **pH**

[1C4NB]0=2 mg/L; Dosage= 0.1 g/100mL; t=60 min.



شکل ۳. اثر مقدار فوتوکاتالیست

[1C4NB]0=2 mg/L; pH=2; t=60 min.



شکل ٤. اثر غلظت ۱-کلرو-٤-نیتروبنزن

Dosage= 0.1 g/100mL; pH=2; t=60 min.

نتیجه گیری

در این تحقیق تخریب فوتوکاتالیتی ترکیب آلی ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن با فوتوکاتالیست$BaTiO_3$ نشان داد که سینتیک فرایند تخریب فوتوکاتالیتیکی ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن که سینتیک فرایند تخریب از سینیتیک شبه مرتبه اول تبعیت می کند و افزایش پارامترهای موثر بر تخریب فوتوکاتالیتی ترکیب آلی ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن (غلظت آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست، زمان تشعشع و pH) تاثیر منفی بر درصد تخریب دارند.

تقدیر و تشکر

این مقاله برگرفته از پایان نامه دوره ی کارشناسی ارشد در دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر می باشد. از معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر جهت همکاری در اجرای این تحقیق قدردانی می شود.

منابع

[1]Shabani M. Determination of most suitable georeferenced method in order to prepare plan of PH and TDS of groundwater, *Water Sci. Eng*., *1*: 47-57(2008).

[2] Daneshvar N., salavi D., Khataee, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water : investigation of the effect of opevational pavam eters, *J..phtochem..photobiol. A:chem*., *157*:111-116(2003).

[3] Shen J.m., Chen Z., Xu Y. Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation, *J..Hazard. Mater. 152*: 1325-1333(2008).

[4] Liu Y. Aqueos p-chloronitrobenzene decomposition induced by contact glow discharge electrolysis, *J..Hazard. Mater.*,*50*:166-175(2009).

[5] Zhang T., You L. Photocatalytic reduction of p-chloronitrobenzene on illuminated nano-titanium dioxide particles, *Dyes Pigm. 68*: 95-100 (2006).

[6] .Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. hazard. Mater.*, *161*(1):387-395(2009).

[7] Bayramoglu G., Gursel I., Tunali Y., Arica M.Y. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by Funalia trogii pellets. *Bioresource technol.*, *100(10)*:2685-2691(2009).

[8] Tao H., Liang, X., Zhang, Q., Chang, C. T. Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen, *Appl. Surf. Sci.*, *324*:258–264(2015).

[9] Kurniawan T.A., Yanya, L., Ouyang, T., Albadarin, A.b., Walker, G. BaTiO3/TiO2 composite-assisted photocatalytic degradation for removal of acetaminphon

from synthetic waste water under UV-vis irradiation, *Mater. Sci. Semicond. Process., 73*:42-45(2018).

[10] Kappadan S., Gebreab T.W., Thomas S., Kalarikkal N. Tetragonal BaTiO3 nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants, *Mater. Sci. Semicond. Process., 51* :42–47(2016).

Study of Photocatalytic Degradation of 1-Chloro-4-Nitrobenzene from Aqueous Solutions Using $BaTiO_3$

Samaneh Khodadadi [a], Parvin Gharbani [b]*

[a] *MSc Student of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran*

[b] *Associate professor, Department of Sciences, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran.*

Abstract*:*

There are various methods to remove of organic pollutants from aqueous solutions. Among them, photocatalytic processes are significant due to decompose of organic pollutants and change them to inorganics such as water, carbon dioxide and inorganic acids. In this study, photocatalytic degradation of 1-chloro-4-nitrobenzene from aqueous solutions was studied using BaTiO3 as a photocatalyst. The effects of main factors, adsorbent dosage, initial 1-chloro-4-nitrobenzeneconcentration, irradiation time, and pH on the photo- degradation reaction was evaluated. It was found that the photodegradation of the 1-chloro-4-nitrobenzene by BaTiO3 was decreased by increasing of adsorbent dosage, initial 1C4NB concentration, pH and irradiation time. Kinetic studies revealed that photodegradation of the 1-chloro-4-nitrobenzene using BaTiO3 was obeys pseudo-first-order kinetic.

Keywords: $BaTiO_3$, Photodegradation, 1-chloro-4-nitrobenzene, Kinetic

*Corresponding author: parvingharbani@yahoo.com

مقاله ۱۰۵۸ سنتز، شناسایی و بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانو کاتالیست سزیم فسفومولیبدات

سهیل عابر*، علی رضائی، فاطمه فعلی، زینب کرمی

آزمایشگاه پژوهشی فناوری حفاظت از محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در این مقاله تهیه نانو ذرات سزیم فسفومولیبدات به روش حالت جامد انجام شد. ساختار و خواص الکتروشیمیایی این نانوذرات با استفاده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، و ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر SEM نشان دهنده شکل کروی ذرات سنتز شده در مقیاس نانو می باشد و الگوی XRD سنتز موفقیت آمیز الکتروکاتالیست یاد شده را تایید می‌کند. قابلیت احیای اکسیژن توسط این الکتروکاتالیست در محیط بافرفسفاتی با غلظت ۵۰ میلی مولار توسط آزمون ولتامتری چرخه‌ای (CV) و با استفاده از سیستم سه الکترودی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که الکترود اصلاح شده توسط سزیم فسفومولیبدات دارای پتانسیل احیا کنندگی بالا یی نسبت به گرافیت می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *واکنش کاتدی، پلی اکسومتالات، فلز واسطه، پیل سوختی، گرافیت*

مقدمه

با توجه به افزایش تقاضای انرژی در سراسر جهان، ازدیاد مصرف سوخت‌های فسیلی، اثرات مخرب زیست محیطی و همچنین تخلیه ذخایر، توسعه گزینه‌های غیر هیدروکربنی برای تولید انرژی سبز و پایدار در چند دهه گذشته مورد توجه قرار گرفته است [۱]. در حال حاضر، بیش از ۸۰ ٪ از کل مصرف انرژی جهانی بر پایه سوخت‌های فسیلی است که عمدتا به دلیل انتشار محصولات خطرناک ناشی از احتراق ، تهدیدی اساسی برای سلامت جهانی و آینده پایدار محسوب می‌شود [۲]. وجود چنین مشکلاتی محققان را بر آن داشته است تا به دنبال منابع جدید انرژی پایدار و دستگاه‌های تبدیل و ذخیره انرژی مانند پیل‌های سوختی [۳و۴]، الکترولایزرها [۵] و باتری‌های فلز-هوا [۶] باشند. در پیل‌های سوختی، سوخت در آند اکسید شده و الکترون‌های آزاد شده توسط مدار خارجی به کاتد منتقل می‌شوند. واکنش کاتدی، معمولا واکنش کاهش اکسیژن (ORR) است که دارای سینتیک کند بوده و برای تسریع آن به موادی با فعالیت الکتروشیمیایی زیاد مانند پلاتین نیاز است [۷]. اما هزینه بالای چنین موادی مانع از گسترش پیل‌های سوختی در عرصه صنعت گردیده است [۸]. برای گسترش امکان استفاده از پیل‌های سوختی، ساخت الکتروکاتالیزورهای مناسب و با هزینه معقول ضروری است.

*s_aber@tabrizu.ac.ir

پلی اکسومتالات‌ها (POMs) یک دسته متمایز از ترکیبات خوشه‌ای فلز-اکسیژن هستند که فلزات انتقالی در بالاترین حالت اکسیداسیون قرار دارند و دارای فرمول کلی $[X_xM_mO_y]^{n-}$ می‌باشند. X یک هترو اتم و معمولاً از عناصر گروه اصلی (به عنوان مثال Ge، Si، P و As) و M یک فلز است. فلزاتی که در این ترکیبات به‌کار می‌روند معمولاً Mo، W و V می‌باشند که در حالت اکسایش بالای خود قرار دارند. این مسأله موجب شده که این ترکیبات بتوانند به راحتی الکترون بپذیرند و نقش کاتالیزوری خود را به‌عنوان کاتالیزورهای ORR و OER به‌خوبی انجام دهند [۹]. بررسی عملکرد تترا روتنیم پلی اکسومتالات (RuPOM) توسط لی و همکارانش [۱۰] نشان داد که ترکیب این ماده با کربن بلک می‌تواند به عنوان یک کاتالیست کارآمد در ORR/OER شرکت کند. در مطالعه دیگری که توسط ژانگ و همکاران انجام شد، سنتز پلی اکسومتالات چند فلزی $\{(PW_9)_2M_7\}$ (M = Co, Ni) با موفقیت انجام شد و نشان داده شد که فعالیت کاتالیزوری این ترکیب برای ORR بسیار نزدیک به Pt/C می‌باشد.

در پروژه حاضر، سعی خواهد شد یک الکتروکاتالیست کاتدی برای تسهیل واکنش ORR با استفاده از پلی اکسومتالات چند فلزی تهیه گردد. در همین راستا با استفاده از سزیم کلرید و فسفومولیبدیک اسید، سزیم فسفومولیبدات به روش حالت جامد سنتز خواهد شد و رفتار الکتروشیمیایی این ماده از نظر ORR مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز:

سزیم کلراید، فسفومولیبدیک اسید، اتانول (۹۸٪)، دی پتاسیم هیدروژن فسفات، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، سدیم کلرید، آمونیوم کلرید، کلسیم کلرید، منیزیم سولفات، سدیم بیکربنات، محلول نفیون (۱۰٪)، ایزوپروپیل الکل (۹۸٪)

روش سنتز سزیم فسفومولیبدیک اسید:

ابتدا مقدار ۱ گرم اسید فسفومولیبدیک اسید، ۳ گرم سزیم کلراید و چند قطره از مایع سورفاکتانت تریتون x۱۰۰ در داخل هاونگ چینی ریخته و تا ظاهر شدن خمیر زرد رنگ یکنواخت ساییده شد. به خمیر حاصل ۳۰ میلی لیتر اتانول افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. سپس محلول حاوی رسوب زرد رنگ و اتانول را از حمام بیرون آورده و توسط دستگاه سانتریفوژ فاز جامد از فاز مایع جداسازی شد. رسوب جامد نمک سزیم فسفومولیبدات است. مجددا ۳۰ میلی لیتر اتانول به آن افزوده شد و جهت ادامه شستشو به مدت ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. این شستشو و جداسازی ۵ بار تکرار شد تا از عدم حضور ناخالصی در نمک سزیم فسفومولیبدات به دست آمده اطمینان حاصل شود. در نهایت رسوب حاصله در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار محیط خشک شد [۱۱].

به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی کاتالیست سنتز شده از سیستم سه الکترودی شامل: الکترود کار، الکترود مرجع (Ag/AgCl)، و الکترود کمکی (پلاتین) جهت انجام آزمون ولتامتری چرخه‌ای (CV) در محلول ۵۰ میلی مولار بافر فسفاتی استفاده شد.

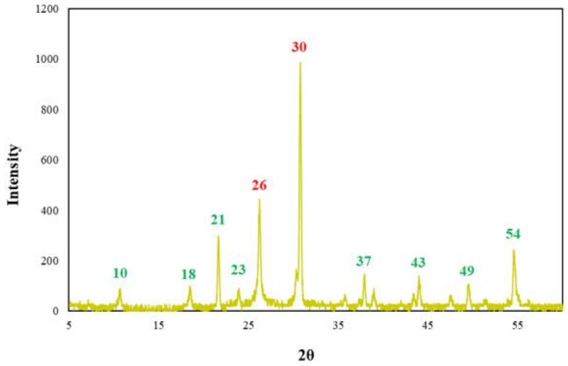
الکترود کار با استفاده از روش قطره گذاری تهیه گردید. به طور خلاصه مقدار ۰/۰۸ گرم از الکتروکاتالیست مورد نظر به محلول حاوی ۲۵ میکرولیتر نفیون، ۱۰۰ میکرولیتر اتانول و ۱۰۰ میکرولیتر آب مقطر افزوده شد. محلول حاصل به کمک التراسونیک همگن شده و با استفاده از سمپلر قطره گذاری روی صفحه گرافیتی انجام شد. الکترود حاضر به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شده و سپس مورد استفاده قرار گرفت. جهت شناسایی نانوذرات CsPMA از تکنیک XRD با استفاده از دستگاه (Siemens D5000) ساخت کشور آلمان و برای بررسی مورفولوژی نمونه از دستگاه SEM (MIRA3 FEG-SEM, Tescan) ساخت کشور چک استفاده شد.

نتایج و بحث

آنالیز پراش اشعه X (XRD) به منظور بررسی سنتز موفقیت آمیز و شناسایی ساختار سزیم فسفومولیبدات مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به پیک‌های موجود در طیف XRD نمک که در

شکل ۱ نشان داده شده است به بررسی ساختار نمک سنتز شده پرداخته شد.

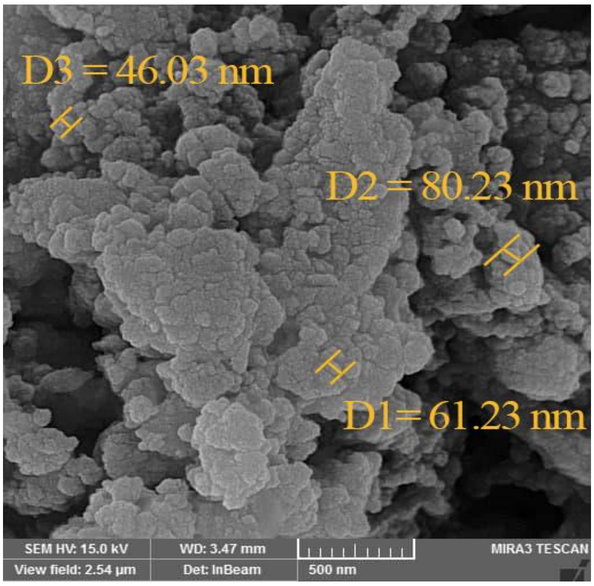
دو پیک اصلی (θ۲=۲۶، ۳۰) و پیک‌هایی که در ناحیه θ۲=۱۰، ۱۸، ۲۱، ۲۳، ۳۷،۴۳، ۴۹، ۵۷ مشاهده می‌شود مربوط به سزیم فسفو مولیبدات می‌باشند. در مقالات نیز همین الگوی پراش مربوط به نمک سزیم فسفومولیبدات مشاهده شده است [۱۲-۱۴].با تطبیق مقادیر θ۲ استاندارد موجود در منابع و مقادیر بدست آمده از روی نمودار، سنتز نمک سزیم فسفومولیبدات تایید شد.



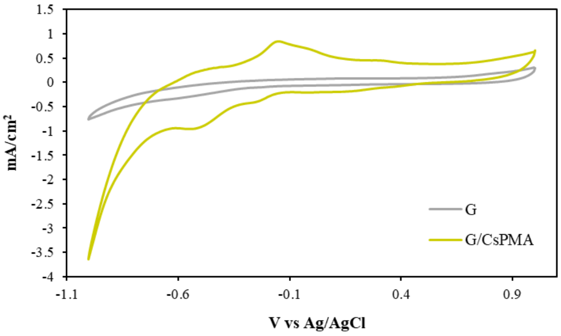
شکل ۱- الگوی XRD برای سزیم فسفومولیبدات سنتز شده

تصویر SEM سزیم فسفومولیبدات در شکل ۲ نشان داده شده است. بر این اساس در ساختار نمک سزیم فسفومولیبدات انواع مختلفی از ذرات کروی کوچک و همچنین نانوذرات کروی متراکم شده مشاهده می‌شود. همانطور که در تصاویر مشخص است این نمک در مقیاس نانو سنتز شده است که می‌تواند نقش الکتروکاتالیزوری خوبی در واکنش ORR داشته باشد.

شکل ۳ منحنی‌های CV به دست آمده برای الکترود گرافیت (G) و گرافیت اصلاح شده با کاتالیزور سزیم فسفومولیبدات (G/CsPMA) را درجو اشباع از O_2 نشان می‌دهد. پیک‌های احیایی در پتانسیل های ۰/۵- و ۰/۲۴- در منحنی CV ظاهر شد. همچنین مشاهده شد که در الکترود گرافیت پیک احیا مشاهده نمی‌شود و جریان زمینه بسیار پایینی در مقایسه با الکترود G/CsPMA دارد. این منحنی‌ها با سرعت روبش ۰/۰۵ V/s به دست آمده‌اند.

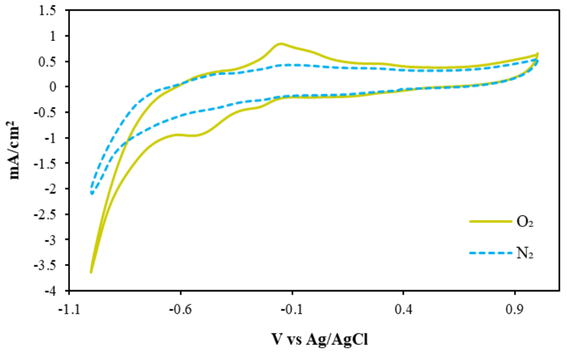


شکل ۲ - تصویر SEM مربوط به الکتروکاتالیست سزیم فسفومولیبدات



شکل ۳- منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای الکترودهای G و G/CsPMA در جو اشباع از O_2 و سرعت روبش ۰/۰۵ V/s در محلول بافر فسفاتی با غلظت ۵۰ میلی مولار

شکل ۴ منحنی‌های CV برای الکترود G/CsPMA در جو اشباع از نیتروژن و اکسیژن را نشان می‌دهد. هدف از این آزمایش تایید پیک‌های مشاهده شده برای واکنش احیا اکسیژن است. همانطور که مشاهده می‌شود در غیاب اکسیژن پیک‌های مربوطه ناپدید شده‌اند.



شکل ٤- منحنی‌های مربوط به الکترود G/CsPMA در حضور N_2 و O_2 با سرعت روبش ۰/۰۵ V/s در محلول بافر فسفاتی با غلظت ۵۰ میلی مولار

نتیجه گیری

نتایج حاصل از مطالعات SEM و XRD نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز الکتروکاتالیست سزیم فسفومولیبدات در مقیاس نانو می‌باشند. همچنین بر اساس نتایج آنالیزهای CV، کاتالیست سنتز شده از نظر ORR فعال بوده و توانایی احیای اکسیژن در پتانسیل‌های ۰/۲۴- و ۰/۵- را دارد؛ ضمن اینکه رسانایی الکترود کاتد را افزایش داده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

[1] Chu S., Majumdar A., Opportunities and challenges for a sustainable energy future, *Nature, 488:* 294–303 (2012).

[2] Abe J.O., Popoola A.P.I., Ajenifuja E., Popoola O.M., Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int. J. Hydrog. Energy, 44:* 15072–15086 (2019).

[3] Gupta S., Kellogg W., Xu H., Liu X., Cho J., Wu G., Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media, *Chem. Asian J. 11:* 10–21 (2016).

[4] Tajdid Khajeh R., Aber S., Zarei M., Comparison of NiCo2O4, CoNiAl-LDH, and CoNiAl-LDH@NiCo2O4 performances as ORR catalysts in MFC cathode, *Renew. Energy, 154:* 1263–1271 (2020).

[5] Song S., Zhang H., Ma X., Shao Z., Baker R.T., Yi B., Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Int. J. Hyd. Energy. 33:* 4955–4961 (2008).

[6] Zhang J., Zhang C., Li W., Guo Q., Gao H., You Y., Li Y., Cui Z., Jiang K.-C., Long H., Zhang D., Xin S., Nitrogen-Doped Perovskite as a Bifunctional Cathode Catalyst for Rechargeable Lithium–Oxygen Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces, 10:* 5543–5550 (2018).

[7] Yang L., Zhao Y., Chen S., Wu Q., Wang X., Hu Z., A mini review on carbon-based metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chinese J. Catal., 34:* 1986–1991(2013).

[8] Rozendal R.A., Hamelers H.V.M., Rabaey K., Keller J., Buisman C.J.N., Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment, *Trends Biotechnol., 26:* 450–459 (2008).

[9] Patel A., Sadasivan R., Modified Mn substituted POMs: Synthetic strategies, structural diversity to applications, *Prog. Mater. Sci. 118:* 100759 (2021).

[10] Lee C., Jeon D., Park J., Lee W., Park J., Kang S.J., Kim Y., Ryu J., Tetraruthenium Polyoxometalate as an Atom-Efficient Bifunctional Oxygen Evolution Reaction/Oxygen Reduction Reaction Catalyst and Its Application in Seawater Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces, 12:* 32689–32697 (2020).

[11] Cuentas-Gallegos A.K., Martínez-Rosales R., Rincón M.E., Hirata G.A., Orozco G., Design of hybrid materials based on carbon nanotubes and polyoxometalates, *Opt. Mater., 29:* 126–133 (2006).

[12] Paul N., Hammond R.B., Hunter T.N., Edmondson M., Maxwell L., Biggs S., Synthesis of nuclear waste simulants by reaction precipitation: Formation of caesium phosphomolybdate, zirconium molybdate and morphology modification with citratomolybdate complex, *Polyhedron. 89:* 129–141 (2015).

[13] Akbari A., Chamack M., Omidkhah M., Reverse microemulsion synthesis of polyoxometalate-based heterogeneous hybrid catalysts for oxidative desulfurization, *J. Mater. Sci., 55:* 6513–6524 (2020).

[14] Sun Y., Jiang X., Jin H., Gui R., Ketjen black/ferrocene dual-doped MOFs and aptamer-coupling gold nanoparticles used as a novel ratiometric electrochemical aptasensor for vanillin detection, *Anal. Chimica Acta, 1083:* 101–109 (2019).

Synthesis, Characterization and Investigation of Electrochemical Behavior of Cesium Phosphomolybdate Nanocatalyst

Soheil Aber *, Ali Rezaei, Fatemeh Feli, Zeynab Karami

Research Laboratory of Environmental Protection Technology, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract*:*

In this paper, the preparation of cesium phosphomolybdate nanoparticles was performed by solid state method. The structure and electrochemical properties of the synthesized electrocatalyst were studied using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and cyclic voltammetry (CV) methods. The SEM images showed the presence of spherical particles at nanoscale. The XRD pattern represented the successful synthesis of the electrocatalyst. The effect of oxygen reduction reaction in 50 mM phosphate medium was investigated by cyclic voltammetry (CV) test using a three-electrode system. The results confirmed that the electrode modified by cesium phosphomolybdate had a higher reduction potential compared to bare graphite.

Keywords: Cathodic reaction; Polyoxometalate; Transition metal; Fuel cell; Graphite

*Corresponding author: s_aber@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۰۵۹

کاربرد نانوساختار کبالت اکسید حاصل از نانوپلیمرهای کوئوردیناسیونی حاوی بی تیازول در اپوکسایش سیکلوهگزن

اکرم حسینیان *

دانشگاه تهران – پردیس دانشکده های فنی – دانشکده علوم مهندسی - صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵

چکیده: *در سالهای اخیر تلاش زیادی برای سنتز نانو پلیمر های کئوردیناسیون بر پایه لیگاند های آلی چند دندانه شده است. همچنین به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد و کاربردهای صنعتی زیاد علاقه ی زیادی برای تهیه ی نانو ساختارها از این ترکیبات وجود دارند. ازتخریب حرارتی پیش ماده های نانو پلیمرهای کوئوردیناسیونی حاوی بی تیازول در حضور اکسیژن جو نانو ساختارهای کبالت اکسید بدست آمد. ساختار بلوری- رفتار حرارتی - ریخت شناسی (مور فولوژی) و اندازه ذرات پیش ماده ها و محصولات نهایی توسط روش های طیف سنجی زیر قرمز پراش پرتو X پودری، تجزیه ی گرمایی وزنی، تجزیه ی گرمایی تفاضلی و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) تعیین شد و مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به فعالیت کاتالیستی کبالت اکسید در بسیاری از واکنش های آلی، نانو کاتالیست کبالت اکسید تهیه شده از روش اولتراسونیک در واکنش اپوکسایش سیکلو هگزن با شرایط بدون حضور کاتالیست و همین در حضور آن با بررسی تاثیر زمان واکنش و مقدار کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان دهنده افزایش بازده واکنش های انجام شده در حضور نانو کاتالیست نسبت به کاتالیست با اندازه ذرات بزرگتر و بدون حضور کاتالیست بود.*

واژه های کلیدی: *کبالت اکسید، نانوساختار، اپوکسایش، سیکلوهگزن، نانوپلیمر کوئوردیناسیون*

مقدمه

اپوکسایش مستقیم هیدروکربنها زمینه ای پراهمیت و چالش برانگیز در مباحث آکادمیک و صنعتی است. واکنشهای اپوکسایش اولفین ها یکی از واکنشهای بسیار مهم در سنتز های آلی است زیرا اپوکسیدها حدواسط های مهمی برای سنتز گروه زیادی از ترکیبات آلی هستند. اپوکسیدها مواد اولیه برای تولید بسیاری از مواد شیمیایی از جمله گلیکول ها،الکل ها، ترکیبات کربونیل، آلکانول آمین ها و پلیمر هایی مانند پلی استر ها، پلی اورتان ها و رزین های اپوکسی می باشند. بنابراین اپوکسایش پیوند های دو گانه در صنایع مختلف از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. تا کنون از کاتالیست های نانو ساختار طلا تثبیت شده با اکسید های فلزی مانند تیتانیوم اکسید، کروم اکسید، منگنز اکسید، آهن اکسید، نیکل اکسید، مس اکسید، روی اکسید، زیرکونیوم اکسید، اورانیوم اکسید و کبالت اکسید، کاتالیست های کمپلکسهای عناصر واسطه و اکسید های فلزات مختلف، برای واکنش اپوکسایش استایرن استفاده شده است. از اکسنده های متنوعی برای انجام واکنشهای اکسایش کاتالیزوری استفاده می شود. در اپوکسایش اولفین ها معمولا"

*hoseinian@ut.ac.ir

انواع پراسیدهای آلی و هیدروپراکسیدها به کار می روند از این اکسنده ها می توان آب اکسیژنه و ترشری بوتیل هیدروپراکسید (TBHP) نام برد. TBHP در مقایسه با سایر پراکسید های آلی دارای پایداری حرارتی بالاتری است و یکی از ایمن ترین پراکسید های آلی به شمار می آید. کبالت اکسید یک ترکیب معدنی با فرمول Co_3O_4 می باشد که به خانواده ی اکسید های فلزات واسطه تعلق دارد و بصورت پودر سیاه رنگ در دسترس می باشد و در آب نامحلول است و در اسید و باز گرم حل می شود. پایدارترین فاز از کبالت اکسیدها مربوط به فاز اسپینل Co_3O_4 می باشد که یک نیمه هادی نوع P با فاصله باند نوری ۱/۴۸ و ۲/۱۹ ev می باشد.

Co_3O_4 ساختار اسپینل نرمال را نشان می دهد که در آن Co^{2+} مکان های چهاروجهی و Co^{3+} مکانهای هشت وجهی را اشغال می کند. پایداری شیمیایی Co_3O_4 در یک محدوده ی دمایی گسترده و استواری مکانیکی بالای آن، این ماده را به عنوان یک ماده ی مناسب برای کاربردهای مختلف معرفی می کند. بنابراین، اخیراً توجه ویژه ای برای تهیه ی Co_3O_4 با ساختارهای نانو و بهبود خواص آن صرف شده است به طوری که نانوساختارهای مجزایی مانند فیلم ها، لوله ها، فیبر ها و میله ها تا کنون از این ماده ساخته شده است.

ساختار اسپینل کبالت اکسید ماده ای بسیار کاربردی به شمار می آید و به طور وسیع در الکتروشیمی، کاربردهای مغناطیسی و کاتالیستی و در ذخیره انرژی مورد استفاده قرار می گیرد. کبالت اکسید با برگشت پذیری چرخه ای عالی و ظرفیت ویژه بالا در سالهای اخیر بعنوان الکترود برای باتری های لیتیومی، بسیار مورد توجه بوده است. تا کنون تلاشهای زیادی برای تولید کبالت اکسید در مقیاس نانو صورت گرفته است واکنش در فاز جامد، هیدروترمال، استفاده از تابش میکروویو، از جمله این روش ها می باشند[۱-۲].

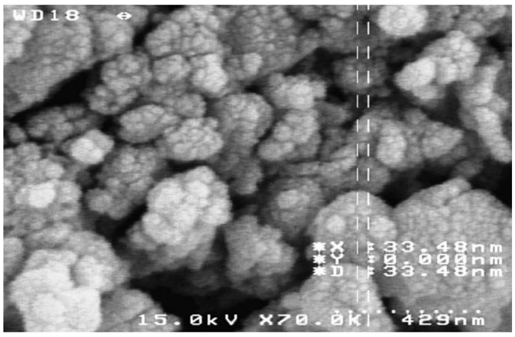
نانوساختار های کبالت اکسید تا کنون بعنوان کاتالیست غیر همگن در واکنشهای الکترواکسایش الکل ها و همچنین به عنوان ماده پایه کاتالیست های نانو طلا در واکنش اپوکسایش استایرن مورد استفاده قرار گرفته اند [۳].

بخش تجربی

از تخریب حرارتی پیش ماده های نانو پلیمرهای کوئوردیناسیونی حاوی بی تیازول در حضور اکسیژن جو در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت نانو ساختارهای کبالت اکسید بدست آمد . واکنش اپوکسایش سیکلو هگزن در حضور ۰/۱ میلی مول نانوکاتالیست Co_3O_4 ، مقدار ۲ میلی مول سیکلو هگزن، ۲ میلی مول کلروبنزن و ۲ میلی مول هیدروژن پراکسید (H_2O_2) در ۱۰ میلی لیتر حلال های متانول و دی کلرو متان با نسبت ۱:۱ در یک سیستم رفلاکس با حرارت ۶۰ °C و در مدت زمان بیش از ۱ ساعت انجام شد. تزریق به دستگاه GC در ۱۱ مرحله در فواصل زمانی متوالی ۶ دقیقه ای صورت پذیرفت. برای تعیین میزان بهینه از مقدار کاتالیست، در سه آزمایش در شرایط مشابه مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ میلی مول از نانوکاتالیست کبالت اکسید برای اپوکسایش سیکلوهگزن مورد آزمایش قرار گرفت و همچنین به منظور بررسی نقش اندازه ذرات در میزان فعالیت کاتالیستی، واکنش اپوکسایش در سه مرحله در شرایط مشابه در حضور کاتالیست کبالت اکسید نانوساختار و توده ای و در عدم حضور کاتالیست در دمای ۶۰°C و زمان ۱ ساعت انجام پذیرفت.

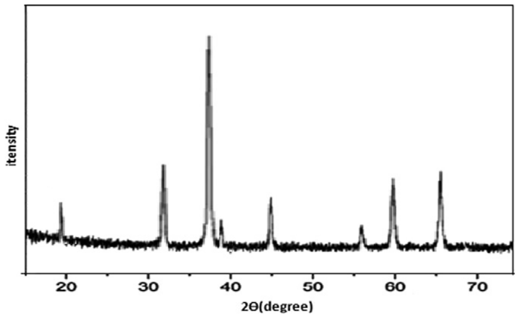
نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) نانوساختار کبالت اکسید سنتز شده به ترتیب در شکل -۱ و شکل -۲ نشان داده شدند. ازتخریب حرارتی پیش ماده های نانو پلیمرهای کوئوردیناسیونی حاوی بی تیازول در حضور اکسیژن جو نانو ساختارهای کبالت اکسید بدست آمد. همانطوریکه در شکل ۱ مشاهده می شود نانوذرات کروی حدود ۳۳ نانومتر در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد بدست آمد.



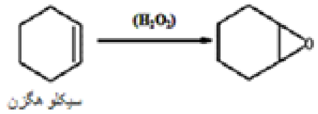
شکل ۱- تصویر FESEM نانو ساختار کبالت اکسید

با توجه به کروی بودن این ذرات، با استفاده از رابطه دبای-شرر اندازه ذرات به دست آمد که حدود ۳۱ نانومتر محاسبه شد. توجه به الگوی پراش XRD برای نمونه سنتز شده نشان می دهد که نانو ذرات کبالت اکسید خالصی به دست آمده است.

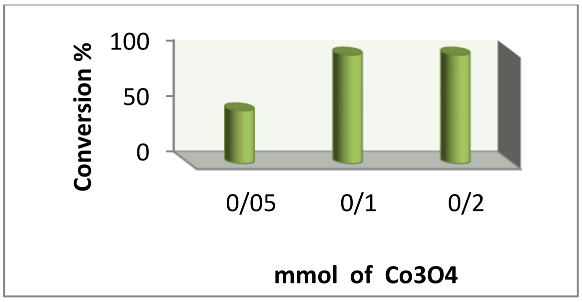


شکل۲- الگوی پراش اشعه X (XRD) نانو ساختار کبالت اکسید

واکنش های کاتالیستی اپوکسایش سیکلو هگزن در حضور نانوکاتالیست کبالت اکسید سنتز شده، در حمام آب و با کنترل دمای واکنش انجام شده است. مخلوط واکنش شامل حلال، اکسنده، کاتالیست، سوبسترا و کلروبنزن به عنوان استاندارد داخلی می باشد. کاتالیست مورد استفاده هتروژن می باشد و پس از اتمام واکنش قابل جداسازی است. واکنش زیر اپوکسایش سیکلو هگزن را نشان می دهد.

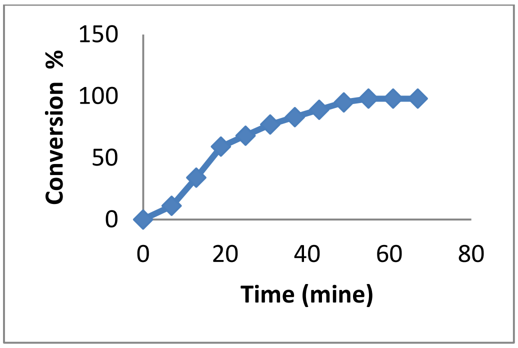


پیشرفت واکنش های کاتالیستی با تزریق ۲ میکرولیتر از مخلوط واکنش به دستگاه GC در فواصل زمانی مشخص دنبال شده است. در هر تزریق بازده واکنش کاتالیستی با استفاده از سطح زیر پیک سوبسترا و استاندارد داخلی محاسبه شده است. تاثیر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلوهگزن در شکل ۳ نشان داده شده است که مقدار ۰/۱ میلی مول کاتالیست بهترین نتیجه را داده است.



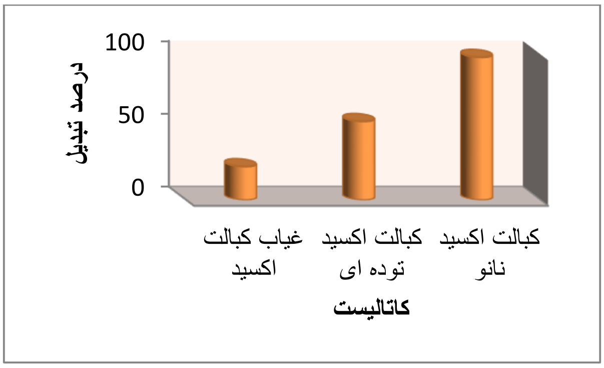
شکل۳ - تاثیر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلوهگزن در زمان ۱ ساعت و دمای ٦۰°C

شکل۴ تغییرات بازده واکنش اپوکسایش سیکلو هگزن نسبت به زمان را نشان می دهد. بازدهی واکنش با افزایش مدت زمان متناسب است و در زمان ۶۰ دقیقه بیشترین اپوکسایش را نشان داده است.



شکل٤- تغییرات بازده واکنش اپوکسایش سیکلو هگزن نسبت به زمان در دمای ٦۰°C

به منظور بررسی نقش اندازه ذرات در میزان فعالیت کاتالیست، واکنش اپوکسایش در سه مرحله در شرایط مشابه در حضور کاتالیست کبالت اکسید نانوساختار و توده ای و در عدم حضور کاتالیست در دمای ۶۰°C و زمان ۱ ساعت انجام پذیرفت (شکل ۵).



شکل ۵- تاثیر اندازه ذرات کاتالیست و عدم حضور کاتالیست در دمای۶۰°C و زمان ۱ ساعت

نتایج بدست آمده از کاتالیست کبالت اکسید توده ای کاهش قابل ملاحظه بازده واکنش را نسبت به کاتالیست نانومتری نشان می دهد. افزایش قابل توجه مساحت سطح و در نتیجه افزایش تعداد سایت های کاتالیستی در سطح نانوکاتالیست ها نسبت به کاتالیست های معمولی، منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی نانوساختارها می شود.

نتیجه گیری

باتوجه به فعالیت کاتالیستی کبالت اکسید در بسیاری از واکنش آلی، نانو کاتالیست کبالت اکسید حاصل از روش اولتراسونیک در واکنش اپوکسایش سیکلو هگزن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشاندهنده افزایش بازدهی واکنش در حضور نانو کاتالیست نسبت به کاتالیست توده ای و شرایط بدون حضور کاتالیست می باشد. واکنش اپوکسایش سیکلو هگزن در حضور کاتالیست کبالت اکسید نانو و توده ای (Co_3O_4)، سیکلو هگزن بعنوان سوبسترا، کلروبنزن بعنوان استاندارد، هیدروژن پراکسید (H_2O_2) بعنوان اکسنده و متانول و دی کلرو متان بعنوان حلال با نسبت ۱:۱ در یک سیستم رفلاکس با حرارت ۶۰ °C و در مدت زمان ۱ ساعت انجام شد. تاثیر زمان واکنش، مقدار و اندازه کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بررسی تاثیر زمان واکنش و مقدار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت که زمان ۶۰دقیقه و مقدار ۰/۱میلی مول نانو کاتالیست شرایط باز دهی بالا را نتیجه می دهد.

تقدیر و تشکر

از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران از این تحقیق در قالب طرح پژوهشی شماره۹۰۰۰۱۷۰۷ قدردانی می گردد.

منابع

[۱] رحیمی پور ، حمیدرضا- حسینیان ، اکرم ، سنتز و شناسایی اکسید کبالت و اکسید نیکل در ابعاد نانو به روش سل- ژل با استفاده از دی کربوکسیلیک های آلی درpH خنثی، *نشریه نانو مواد*، (۵)۱۴: ۱۰۸ تا ۱۱۴(۱۳۹۲).

[2] Hosseinian A., Jabbari S., Rahimipour H.R, Mahjoub, A.R. Synthesis and characterization of nano-scale of a new azido Co (II) complex as single and nano-scale crystals: Bithiazole precursor for the preparationof Co_3O_4 nano-structures *J. Molecular Struct. 1028:* 215–221(2012).

[3] Zarnegaryan A., Dehbanipour Z., Iron (II) complex supported on graphene nanosheet: An efficient and heterogeneous catalyst for epoxidation of alkenes. *Appl. Surface Sci. Adv. 4:*100074 (2021).

Catalytic Epoxidation of Cycolohexene Using of Co_3O_4 Nano-Structures Obtained from Co (II) Nano Coordination Polymer based on Bithiazole

Akram Hosseinian*

School of Engineering Science, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract

During the last years, very interest has been focused on new nano coordination polymers based on polydentate organic ligands. There is a great interest in the preparation and application of nanometer size materials since they can exhibit new properties of industrial interest. In this work, new nano coordination polymers of Co (II) with DADMBTZ were synthesized by sonochemical method. Cobalt oxide nanoparticles obtained from direct thermal decomposition of these compounds. In all the cases, chemical composition, crystal structure, thermal behavior, morphology and particle size of intermediates and final products were determined and investigated by infrared spectroscopy (IR), powder X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). Finally cobalt oxide nano particles obtained from calcination of precursors. Because of the considerable catalytic activities of cobalt oxide in many organic reactions, several experiments were performed to investigate the catalytic activities of cobalt oxide nano catalyst in cycolohexene epoxidation reactions. The yields of the catalyst free reaction, the react ions in the presence of nano catalysts and the reactions in the presence of bulk catalysts, effects of time and number of catalysts were compared. In the all tests, results showed a superior catalytic performance of nano catalysts as compared to bulk catalysts.

Keywords: Nano coordination polymer; Bithiazole; Cobalt oxide; Nano structures, Catalyst.

*Corresponding author: hoseinian@ut.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۶۰

نانوساختارهای اکسید آهن به عنوان کاتالیزور موثر در فرایند اکسایش یون یدید به ید آزاد

اکرم حسینیان *

دانشگاه تهران – پردیس دانشکده های فنی – دانشکده علوم مهندسی - صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵

چکیده: *نانو ساختارهای اکسید آهن در رشته‌های علمی گوناگون و در زمینه‌هایی همچون صنعت، تکنولوژی و محیط زیست کاربردهای فراوانی دارند. مطالعه در مورد نانو آهن اکسیدها در دهه‌های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده است.* α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 و Fe_3O_4 اکسیدهای آهن متداول هستند. *نانوساختار اکسید آهن مورد نظر سنتز و محصولات با استفاده از طیف سنج FT-IR، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. از نانوذرات تهیه شده به عنوان کاتالیست اکسایش یون یدید به ید آزاد استفاده شده است. نتایج نشان دهنده افزایش بازده واکنش های انجام شده در حضور نانو کاتالیست نسبت به عدم حضور کاتالیست بود پس کاتالیست موثری هست و دلیل آن کوچکتر شدن سایز ذرات می‌باشد. کارایی نانوذرات در افزایش سرعت فرایند اکسایش، برای چهار مرتبه بازیابی مشاهده گردید.*

کلمات کلیدی: *اکسید آهن ، نانوساختار، اکسایش، کاتالیزور، ید*

مقدمه

در سال‌های اخیر، سنتز اکسید های آهن در مقیاس نانو، به دلیل خواص ویژه و کاربردهای گوناگون این نانوذرات، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسیدهای آهن متداول عبارتند از α-Fe_2O_3، γ-Fe_2O_3 و Fe_3O_4. اکسیدها ی آهن در بسیاری از واکنش‌ها به‌عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند ، مانند فرایند سنتز استایرن، تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن و اکسیژن به وسیله شکاف آب، از بین‌بردن مونوکسید کربن، اکسیداسیون NH_3 و احیای NO به‌وسیله NH_3 ، کاهش ترکیبات نیترو آروماتیک با هیدرازین هیدرات، تبدیل کاتالیستی متان به هیدروکربن‌های آروماتیک، تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات و غیره. قطعاً شکل و سایز کاتالیست نقش مهمی در کارایی کاتالیستی آن دارد.

مطالعه در مورد نانو اکسیدهای آهن که به‌دلیل کاربردهای فراوان آن‌ها در زمینه‌هایی چون کاتالیست، تصفیه آب، رنگدانه‌ها، سنسورهای حساس به گازهایی مثل H_2S, H_2, CO, CH_4 و به‌ویژه اتانول، رهگیری و ارسال هدفمند دارو در بدن بیمار و درمان غدد سرطانی، دستگاه‌های تصویربرداری رزونانس مغناطیس (MRI)، حافظه‌های مغناطیسی، سیستم‌های ثبت مغناطیسی، یخچال‌های مغناطیسی، فروشاره‌ها و... در دهه‌های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده است [۱-۶].

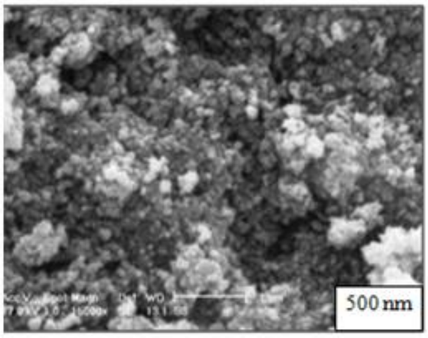
بخش تجربی

از نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به عنوان کاتالیست نیمه هادی، برای اکسایش یون یدید به ید آزاد استفاده شده است. نحوه کار بدین صورت است که به محلول پتاسیم یدید تهیه شده از آهن اکسید سنتز شده افزوده و سپس با اسید رقیق pH را تنظیم کردیم. در فاصله‌های زمانی ۱۵ و ۳۰ و ۴۵دقیقه از محلول نمونه‌برداری کرده با استفاده از سانتریفیوژ نانوذرات از محلول جدا شد. جذب محلول‌های مورد نظر و محلول پتاسیم یدید شاهد را در دستگاه طیف‌سنج Uv-Visible به دست آوردیم. واکنش را بدون حضور کاتالیست آهن اکسید تکرار و جذب محلول‌ها را نیز بررسی کردیم.

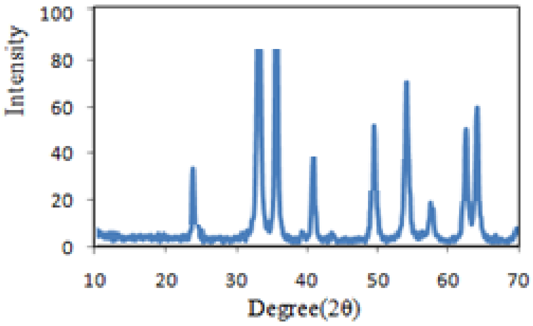
نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) نانوساختار اکسید آهن سنتز شده به ترتیب در شکل -۱ و شکل -۲ نشان داده شدند. همانطوریکه در شکل ۱ مشاهده می شود نانوذرات کروی بدست آمد که در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد بهترین تصویر می باشد.

با توجه به کروی بودن این ذرات، با استفاده از رابطه دبای-شرر سایز ۲۰/۷ nm برای این ذرات به دست آمد. با توجه به الگوی پراش XRD برای نمونه سنتز شده آهن اکسید، خالصی با ساختار رومبوهدرال به دست آمده است.

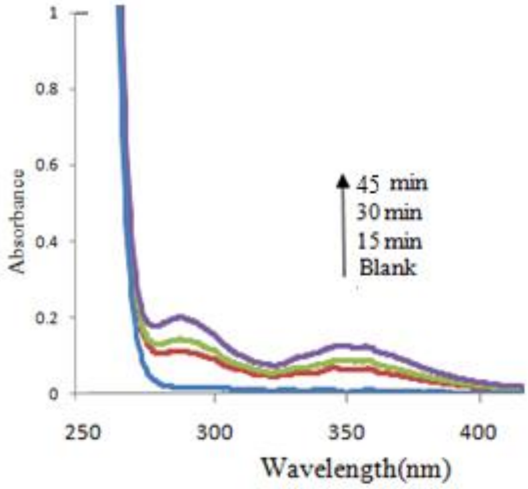


شکل ۱- تصویر FESEM **نانو ساختار اکسید** آهن



شکل۲- الگوی پراش اشعه X (**XRD**) **نانو ساختار اکسید** آهن

واکنش اکسایش I^- به I_2 در غیاب کاتالیست به صورت خودبخودی انجام می‌گیرد اما حضور نانو ساختارهای اکسید آهن انجام این واکنش را تسریع می‌کند و در حقیقت کاتالیست این واکنش است.



شکل ۳- میزان تبدیل یون یدید به ید آزاد در غیاب کاتالیست

تاکنون علاوه بر اکسید آهن اکسیدهایی مانند Al_2O_3 , TiO_2, ZnO, V_2O_5 و ZrO_2 به‌عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش I^- به I_2 استفاده شده‌است. در اثر تابش نور خورشید به $\alpha\text{–}Fe_2O_3$ جفت الکترون/حفره تشکیل می‌شود. فوتوکاتالیستی مؤثر است که واکنش دهنده‌ها روی سطح فوتوکاتالیست جذب شوند. حفره‌ها با یون یدید جذب شده بر سطح کاتالیست، برای تشکیل اتم ید واکنش می‌دهند، اتم ید با یون یدید واکنش داده و I_2^- تشکیل می‌شود. در ادامه واکنش I_2^- تشکیل تری یدید و یون ید می‌دهند. اکسیژن جذب شده بر سطح کاتالیست، در اثر انتقال الکترون تشکیل رادیکال-آنیون سوپر اکسید را می‌دهد و در ادامه پراکسید هیدروژن در محیط اسیدی تشکیل می‌دهد و پراکسید هیدروژن سبب اکسیداسیون یون یدید می‌شود.

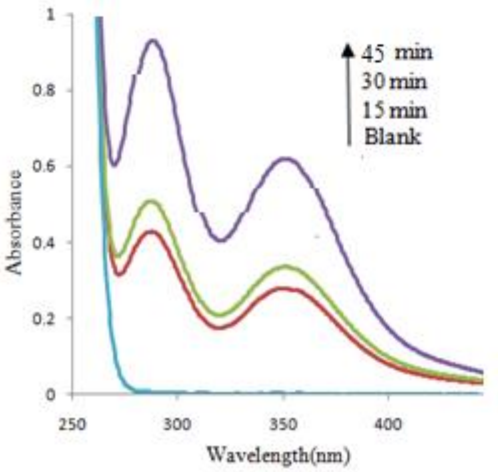
برای انجام این واکنش از نمونه نانو اکسید آهن تهیه شده استفاده نمودیم. شکل- تأثیر این نمونه ها را بر انجام واکنش نشان می‌دهد. افزایش شدت دو پیک موجود در ۲۸۰nm و ۳۶۵nm نشان‌دهنده پیشرفت واکنش است و همان طور که می‌بینیم محلول یدید شاهد، این دو پیک را نشان نمی‌دهد. همانطور که در شکل ۴ می‌بینیم، نمونه واکنش را به سرعت پیش می‌برد و کاتالیست مناسبی هست که علت سایز کوچکتر ذرات آن می‌باشد.

نتیجه گیری

نانوساختار اکسید آهن مورد نظر سنتز و محصولات با استفاده از طیف سنج FT-IR، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. از نانوذرات تهیه شده به عنوان به عنوان کاتالیست اکسایش یون یدید به ید آزاد استفاده شده است. نتایج نشان می دهد که نمونه واکنش را به سرعت پیش می‌برد و کاتالیست مناسبی هست و دلیل آن کوچکتر شدن سایز ذرات می‌باشد.

تقدیر و تشکر

از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران از این تحقیق در قالب طرح پژوهشی شماره۹۰۰۰۱۷۰۷ قدردانی می گردد.



شکل ٤- پیشرفت واکنش تبدیل یدید به ید آزاد ، با استفاده از کاتالیست های سنتز شده

منابع

[۱] رحیمی پور ، حمیدرضا- حسینیان ، اکرم ، سنتز و شناسایی اکسید کبالت و اکسید نیکل در ابعاد نانو به روش سل- ژل با استفاده از دی کربوکسیلیک های آلی درpH خنثی ، *نشریه نانو مواد*، (۵)۱۴: ۱۰۸ تا ۱۱۴(۱۳۹۲).

[2] Zhong J., Cao Ch., Nearly monodisperse hollow Fe2O3 nanoovals: synthesis, magnetic property and applications in photocatalysis and gas sensors, *Sens. Actuators B.145:* 651-656 (2010).

[3] Zarnegaryan A., Dehbanipour Z., Iron (II) complex supported on graphene nanosheet: An efficient and heterogeneous catalyst for epoxidation of alkenes. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 4: 100074 (2021).

[4] Firooz A.A., Mahjoub A.R., Khodadadi A.A., Effects of flower-like, sheet-like and granular SnO_2 nanostructures prepared by solid-state reactions on CO sensing. *Mater. Chem. Phys. 115:* 196-199 (2009).

[5] Galedari M., Mehdipour Ghazi M., Mirmasoomi, S. R., Galedari, M., Ghazi, M. M., & Mirmasoomi, S. R. (2021). Novel visible-driven $Ag_2O/Fe_2O_3/TiO_2$ nano sized hetero-structured photocatalyst: Synthesis, characterization and photo-degradation of tetracycline. *Chem. Eng. Res Design 170:* 248–255 (2021).

[6] Chena J., Hec S., Liuc Y., Qiaoc Zh., Huang B., Lic X., Haob Q., Huang H., Yangb G., Highly active catalysts based on 3D hierarchically ordered porous carbon with entrapped Fe2O3 nanoparticles for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Appl. Surface Sci. 538:* 148148 (2021).

Iron Oxide Nanostructure: An Efficient Catalyst for Oxidation of I^- Ion to I_2

Akram Hosseinian*

School of Engineering Science, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract*:*

Synthesis of Iron oxide nano structures has attracted intensive attention over the past decades due to the potential applications in catalysts, gas sensors, high density magnetic recording media, printing ink, ferro fluid, magnetic resonance imaging and especially biomedical field, etc. Iron oxides include α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 and Fe_3O_4. In summary, we report the preparation of Iron oxide nano structures. Final products were determined and investigated by infrared spectroscopy (IR), powder X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM). The experiments showed that Iron oxide nanostructures are efficient in catalytic activities for oxidation of ion I^- to I_2 reactions. The catalyst can be reused at least four consecutive times without appreciable loss of activity. This Iron oxide nano structures catalyst has significant advantages such as excellent selectivity, high yields, and high reusability.

Keywords: Iron oxide; Nano structures; Catalyst; Oxidation; I_2.

*Corresponding author: hoseinian@ut.ac.ir

مقاله ۱۰۶۲ بررسی سینتیک جذب داروی تموزولامید بر روی نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO

محمدحسین فکری، سمانه سلیمانی، مریم رضوی‌مهر، سمانه عیسی‌نژادمحمر*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران

چکیده: *در این پژوهش، سینتیک جذب داروی تموزولامید بر روی نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO به عنوان حامل دارویی بررسی شد. برای این منظور در گام نخست مزوساختار SBA-16 با استفاده از پلورونیک f127 به عنوان عامل تعیین کننده ساختار سنتز شد. از نمونه سنتز آنالیزهای XRD، SEM و FT-IR تهیه شد. پس از اینکه درستی مزوساختار تایید شد. ZnO با نسبت مشخص بر روی SBA-16 بارگذاری شد. مجددا از نانوکامپوزیت حاصل آنالیزهای XRD، SEM و FT-IR تهیه شد. سپس سینتیک جذب داروی تموزولامید بر روی نانوکامپوزیت سنتز شده بررسی شد. در مرحله دوم با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش (DOE) به روش سطح پاسخ (RSM) ومدل مرکب مرکزی (CCD) اثر پارامترهای موثر بر فرایند جذب دارو از جمله pH، زمان تماس، دما، غلظت دارو و دوز جاذب مورد مطالعه قرار گرفت و مقدار بهینه برای هر پارامتر بدست آمد. درنهایت برای یافتن بهترین مدل سینتیکی دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تحت شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج بدست آمده نشان داد که فرآیند بارگذاری داروی تموزولامید بر روی نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.*

واژه های کلیدی: *جذب سطحی، روش سطح پاسخ، تموزولامید، SBA-16/ZnO*

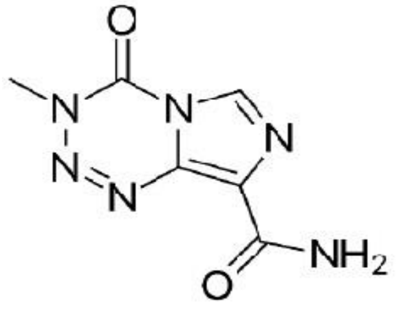
مقدمه

علم نانوتکنولوژی در صنعت دارو بسیار امیدبخش است، زیرا با استفاده از سیستم‌های نوین هدفمندکردن دارو و استفاده از داروهایی که در گذشته وجود داشته‌اند، داروهایی تولید می‌شوند که بسیار قوی‌تر و موثرتر از داروهای قدیمی عمل کرده و سود بیشتری را روانه این صنعت می‌کنند. طراحی و ساخت سیستم‌های رهاسازی کنترل شده دارو می‌تواند در مدیریت روش‌های درمانی توسط داروها بسیار مفید باشد. تا کنون مواد زیادی به عنوان سامانه‌های رهاسازی دارو معرفی شده‌اند که مواد مزوپور یکی از آنها می‌باشند. مواد مزوپور به دلیل خواص منحصر به فردی همچون بیشتر بودن نسبت سطح به حجم، اثر اندازه ذرات قابل کنترل و همچنین زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری بسیار خوب کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف از جمله پزشکی پیدا کرده‌اند. در حقیقت حجم تخلخل بالای مواد مزوپروس سیلیکا اجازه می‌دهد که مولکول‌های فعال بیولوژیکی با اندازه‌های متفاوت در حفرات این مواد استقرار پیدا کنند.

از اوایل قرن بیست و یکم تلاش برای ساخت انواع نانوذرات سیلیس آغاز شد. با استفاده از سیلان‌های آلی به همراه عوامل هدایت کننده ساختار یا همان شکل‌دهنده‌ها و مخلوط آب و الکل به عنوان حلال، بسترهای جدیدی با ساختارهای منظم در ابعاد نانومتر تهیه شد [۱]. از بین این مواد SBA-16 به علت داشتن ویژگی‌های سطحی مطلوب به سرعت مورد توجه قرار گرفت. SBA-16 از دسته مواد متخلخل سیلیکاتی سه بعدی شامل گروه‌های SiO_2 و گروه‌های هیدروکسیل سطحی (OH) است که با استفاده از کوپلیمرهای غیریونی به عنوان قالب تهیه می‌شوند و مانند سایر مواد متخلخل دارای ساختار غیر یونی

fekri188@gmail.com

هستند. نام SBA برگرفته از نام دانشگاه santa Barbara در کالیفرنیا است که اولین بار این نانو ساختارها در این دانشگاه سنتز شدند.این ترکیب دارای ساختار بلوری مکعبی است، که به دلیل داشتن ساختار مکعب شکل سه بعدی همراه با کانال‌های روباز مطابق با گروه فضایی Im3m مورد توجه بیشتری واقع شده است. اندازه کلی حفرات در محدوده ۲ تا ۵۰ میکرومتر می‌باشد و حفرات منظم و یکنواخت دارند بنابراین نانوذرات به راحتی می‌توانند در میان این حفرات پراکنده شوند و خواص مزوپور حاصل را بهبود بخشند. از طرفی بارگزاری نانوذره روی SBA از کلوخه شدن آن جلوگیری می‌کند. در این پژوهش نانوکامپوزیت SBA16/ZnO سنتز شد و سپس توسط تکنیک-های مختلف (XRD, FTIR, SEM) شناسایی شد، سپس داروی تموزولامید بر روی نانوکامپوزیت سنتز شده بارگذاری و میزان رهایش دارو مورد بررسی گرفت. این دارو متعلق به خانواده آلکیله کننده‌ها می‌باشد، که با دخالت در چگونگی تقسیم و تکثیر سلول‌های سرطانی، برای درمان انواع خاصی از تومورهای مغزی بدخیم به‌نام گلیوما در بزرگسالان و کودکان استفاده می-شود. ساختار داروی تموزولامید در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار داروی تموزولامید

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

کوپلیمرپلورونیک f127، تترااتیل اورتوسیلیکات، اسیدکلریدریک، ۱-بوتانول، استات روی. همه مواد از شرکت مرک خریداری شد.

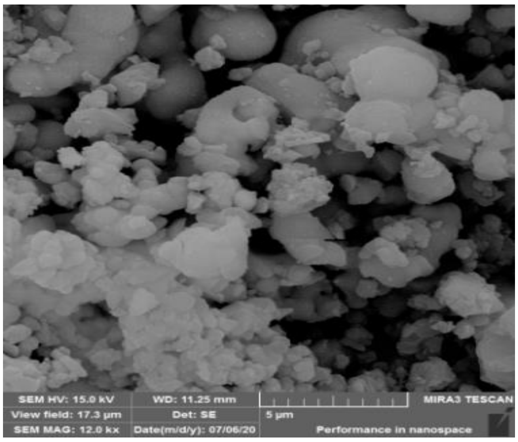
ترازوی دیجیتال (EJ 303)، دستگاه pH متر (ST 2100)، آورن (Memmert)، همزن مغناطیسی (HOTPLATE STIRRER 81)، کوره الکتریکی (Shimaz)، دستگاه (FTIR)، دستگاه پراش اشعه ایکس، دستگاه میکروسکوپ الکترونی در این پژوهش به کار گرفته شد.

تهیه نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO

ماده نانومتخلخل SBA-16 با توجه روش ارائه شده در منبع [۲] با کمی اصلاح سنتز گردید. مقدار ۱/۵ گرم پلورونیک را در ۷۲ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد، سپس ۷/۲ میلی‌لیتر اسید به آن اضافه گردید و برای مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سیلسیوس روی استیرر قرار گرفت. سپس ۷/۷ سی سی ترا اتیل و ۵/۵ سی سی بوتانول به آن اضافه شد، مخلوط واکنش برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۵ درجه هم خورد سپس برای ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سیلسیوس درون آون قرار گرفت. سپس برای ۲۴ ساعت دیگر در دمای ۶۰۰ درجه درون کوره قرار گرفت. در نهایت ماده بدست آمده به روش درجا با ZnO ترکیب شد و نانوکامپوزیت تهیه شده توسط روش‌های مختلفی مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت.

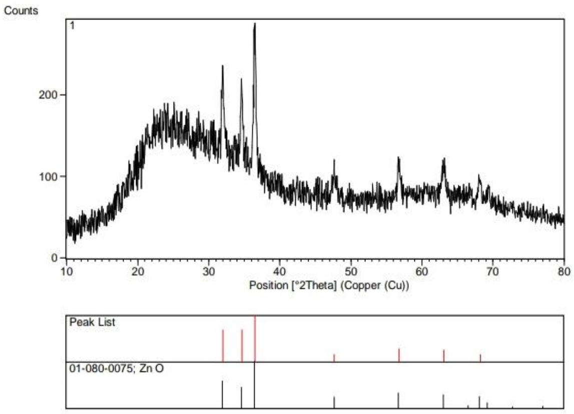
نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را نشان می‌دهد که دارای مورفولوژی کروی و همگن می‌باشد و اندازه حفرات در محدوده ۲-۵۰ نانومتر است که مزوحفره بودن نانوکامپوزیت تهیه شده را به اثبات می‌رساند.



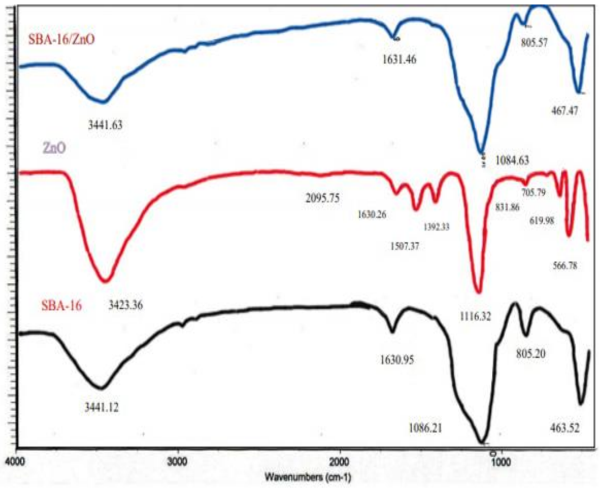
شکل۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی SBA-16/ZnO

شکل ۳ آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نانوکامپوزیت SBA16/ZnO را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود الگوی XRD نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO یک پیک در حدود $2\theta = 23^{\circ}$ با سطح ۱۱۰ اما با شدت نسبتا کم را نشان می‌دهد. دومین پیک در این الگو به دلیل ترکیب نانوذرات ZnO در منافذ SBA-16 برطرف شده و بنابراین، تشکیل کامپوزیت SBA-16/ZnO را تایید می‌کند.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس SBA-16/ZnO

شکل ۴ آنالیز FTIR تهیه شده از SBA-16/ZnO را نشان می‌دهد که پیک موجود در محدوده ۴۶۳ cm^{-1} گسترده‌تر شده درحالی که شدت پیک واقع در ۸۰۵ cm^{-1} ضعیف‌تر شده است که ثابت کرد ZnO دارای برخی از تعاملات متقابل در سطح سیلیس مزوپور است.



شکل٤- طیف فوروسرخ SBA-16/ZnO

بهینه‌سازی پارامترهای تاثیرگذار در فرایند جذب

پارامترهای موثر بر بارگذاری دارو بر روی نانوحامل SBA-16/ZnO شامل دما، pH، زمان تماس، غلظت دارو و گرم جاذب (نانوحامل SBA-16/ZnO) می‌باشد. با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) مدل مکعب مرکزی (CCD) اثر پارامترهای فوق بر بارگیری دارو بررسی شد. نتایج بدست امده در جدول ۱ گزارش شده است.

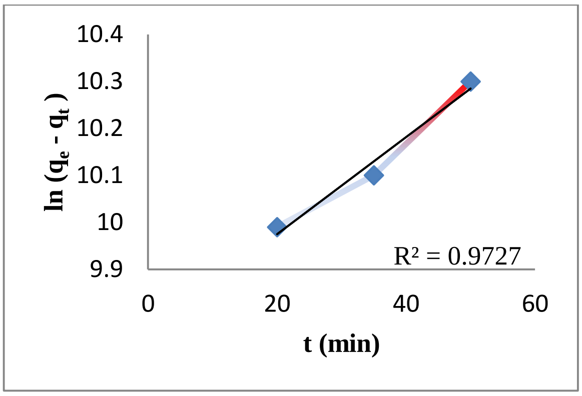
جدول ۱- متغیرهای موثر بر فرایند جذب داروی تموزولامید

فاکتور	نام	مقدار
A	pH	4
B	مقدارجاذب	0.05 gr
C	غلظت دارو	10ppm
D	زمان	50min
E	دما	30 C^0

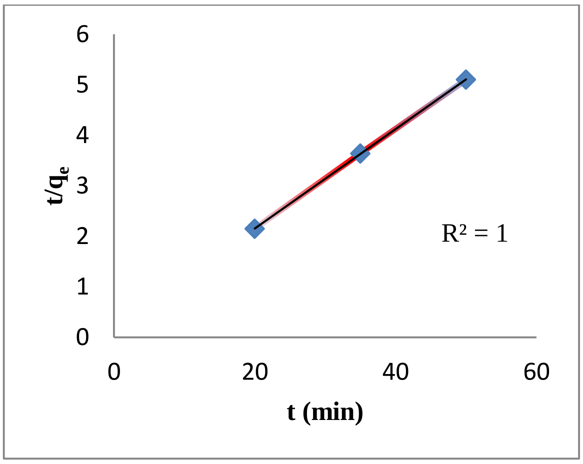
جدول ۱ بهینه پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیند بارگیری دارو را نشان می‌دهد، تحت شرایط بهینه حداکثر مقدار بارگذاری دارو ۹۷٪ بدست آمد.

بررسی سینتیک فرایند جذب

سینتیک شاخه‌ای از علم شیمی است که به مطالعه سرعت فرآیندهای شیمیایی و عوامل موثر بر آنها می‌پردازد. در این پژوهش برای یافتن بهترین مدل سینتیکی دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تحت شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج بدست آمده در اشکال ۵ و ۶ نشان می‌دهد که فرآیند بارگذاری داروی تموزولامید بر روی نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.



شکل ۵- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول



شکل ٦- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم

نتیجه گیری

این مطالعه با هدف بررسی مناسب بودن نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO به عنوان سیستم تحویل داروی تموزولامید انجام شد. به منظور دستیابی به این هدف نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO با روش درجا سنتز و به عنوان نانوحامل برای بارگذاری و آزادسازی داروی تموزولامید با موفقیت سنتز شد. برای شناسایی و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سنتز شده از نمونه آنالیزهای XRD، FTIR، SEM تهیه شد، نتایج حاکی از آن بود که ZnO با موفقیت بر روی مزوپور SBA-16 قرار گرفته است. اثر پارامترهای pH، گرم جاذب (نانوحامل)، غلظت دارو، دما و زمان تماس با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)مدل مرکب مرکزی(CCD) توسط نرم افزار طراحی آرمایش(DOE) برای تعیین شرایط بهینه و حداکثر میزان بارگذاری دارو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حداکثر بارگذاری دارو (۹۴٪) برای نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO در pH=۴، دوز ۰/۰۵ گرم برای نانوکامپوزیت، زمان تماس ۵۰ دقیقه، غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر برای دارو و دمای ۳۰ درجه سلسیوس می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت SBA-16/ZnO نانوحامل مناسبی برای بارگذاری و رهایش داروی تموزولامید می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه آیت الله بروجردی بابت حمایت در انجام این پژوهش سپاسگزاری می‌نمایند.

منابع

[1] Poonia E., Dahiya M.S., Kumar S., Duhan S. Humidity sensing behavior of tin-loaded 3-D cubic mesoporous silica, *Phys. E Low-Dimens. Sys. Nanostruct. 101*: 284–293 (2018).
[2] Verma S., Jain S.L. Nano sized zinc peroxide (ZnO2): A novel inorganic oxidant for the oxidation of aromatic alcohols to carbonyl compounds. *Inorg. Chem. Front.1*(7): 534–539 (2014).
[3] Kobler J., Bein T. Porous thin films of functionalized mesoporous silica nanoparticles. *ACS Nano, 2*(11): 2324–2330 (2008).

Investigation of Adsorption Kinetics of Temozolamide on SBA-16/ZnO Nanocomposite

Mohammad Hossein Fekri *, Samaneh Soleymani, Maryam Razavi Mehr, Samaneh Isanejad Mohamareh

Department of Chemistry, Ayatollah Borujerdi University, borujerd, Iran

Abstract*:*

In this study, the adsorption kinetics of temuzolamide on SBA-16 / ZnO nanocomposite as a drug carrier were investigated. For this purpose, in the first step, the SBA-16 mesostructure was synthesized using pluronic f127 as a structural determinant. XRD, SEM and FT-IR analyses were prepared from the synthesis sampleAfter the mesostructural correctnress was confirmed, ZnO was loaded on SBA-16 with a specified ratio. The nanocomposite was prepared again from XRD, SEM and FT-IR analyzes. Then the adsorption kinetics of temuzolamide on the synthesized nanocomposite were investigated. In the second stage, using the test design software (DOE) by response surface methodology (RSM) and central composite model (CCD), the effect of parameters affecting the drug uptake process including pH, contact time, temperature, drug concentration and adsorbent dose were studied. And the optimal value for each parameter was obtained. Finally, to find the best kinetic model, two quasi-first-order and second-order quasi-second models were studied under optimal conditions and the results showed that the loading process of temuzolamide on SBA-16 / ZnO nanocomposite is consistent with the second-order quasi-kinetic model.

Keywords: Adsorption; Response Surface Methodology; Temozolamide; SBA-16/ZnO.

*Corresponding author: fekri188@gmail.com

مقاله ۱۰۶۳

تهیه‌ی غشای نانوکامپوزیتی بستر آمیخته‌ی پلی اتر سولفونی برای حذف مؤثر رنگ راکتیو آبی ۱۹

سمیرا جباروند بهروز، علیرضا ختائی*، سمیرا عارفی اسکوئی، سمیرا حدادی قراملکی

آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای پیشرفته‌ی تصفیه‌ی آب و پساب، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

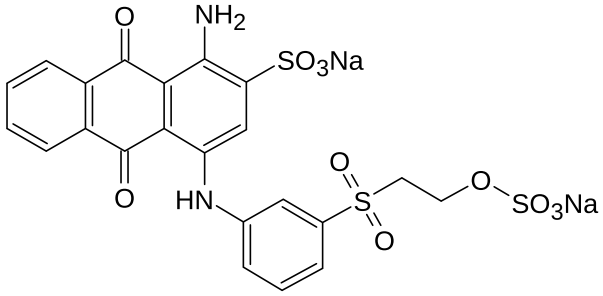
چکیده: *امروزه فناوری جداسازی غشایی به دلیل داشتن مزایایی از قبیل تولید آب با کیفیت بالا، راندمان جداسازی بیشتر، سهولت به کارگیری در مقیاس‌های بزرگ‌تر و مقرون به صرفه بودن توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. غشاهای نانوکامپوزیتی برای غلبه بر محدودیت‌های مرتبط با غشاهای پلیمری متداول در راستای افزایش تراوایی، بهبود پس‌زنی و کاهش گرفتگی غشاهای پلیمری ایجاد شده‌اند. در پروژه‌ی حاضر، ابتدا نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده/مولیبدن دی سولفید (MoS_2/O-MWCNT) با به کارگیری روش اولتراسونیک- هیدروترمال سنتز شد و با استفاده از تکنیک‌های XRD، FT-IR و SEM مورد آنالیز قرار گرفت. در ادامه، از نانوکامپوزیت سنتز شده برای تهیه‌ی غشای نانوکامپوزیتی بستر آمیخته پلی اتر سولفونی استفاده گردید. خصوصیات غشای ساخته شده با استفاده از آنالیزهای SEM، AFM و زاویه‌ی تماس آب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، از فیلتراسیون آب مقطر، محلول رنگ راکتیو آبی ۱۹ و محلول پروتئین آلبومین سرم گاوی تحت فشار عملیاتی ۰/۳ مگاپاسکال برای ارزیابی عملکرد غشای ساخته شده استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده، افزودن نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT به ماتریس پلیمر پلی اتر سولفون، باعث افزایش آبدوستی سطح و مقاومت به گرفتگی در غشای نانوکامپوزیتی بستر آمیخته می‌شود. فلاکس عبوری و میزان دفع محلول رنگ راکتیو آبی ۱۹ برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه به ترتیب ۱۳۵/۱ لیتر بر مترمربع در ساعت و ۹۳/۵٪ به دست آمد.*

واژه های کلیدی: *تصفیه‌ی آب، اولترافیلتراسیون، رنگ‌زدایی، نانولوله‌های کربنی اکسید شده، مولیبدن دی سولفید*

مقدمه

صنایع نساجی مصرف‌کنندگان اصلی رنگ و آب هستند که در نتیجه باعث آلودگی قابل توجه آب می‌شوند. حدود ۱٪ الی ۱۵٪ از رنگ در فرآیند رنگرزی از بین می‌رود و در پساب-های صنعتی پدیدار می‌شود. علاوه بر این، تنوع، سمیت و ماندگاری آن‌ها می‌تواند تأثیر آشکاری بر اکوسیستم بگذارد و تهدیدی جدی برای موجودات آبی به حساب آید. همچنین از طریق آلوده کردن منابع آب آشامیدنی تأثیرات جدی بر سلامتی انسان دارد. رنگ‌های راکتیو در ساختار خود گروه‌های فعال و واکنش‌پذیری دارند که توانایی اتصال کووالانسی به الیاف آلی را دارند. حضور ترکیب آروماتیک در ساختار رنگ‌های راکتیو باعث می‌شود که این رنگ‌ها در برابر تخریب مقاومت نشان دهند. رنگ راکتیو آبی ۱۹ که با نام ریمازول برلیانت آبی نیز شناخته می‌شود، یکی از رنگ‌های بسیار پایدار و مقاوم است که برای رنگ‌آمیزی الیاف دارای ساختار سلولزی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این رنگ آبی به فرم هیدرولیز شده در آب شستشوی رنگ وجود دارد. ساختار شیمیایی این رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است.

*a_khataee@tabrizu.ac.ir



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹.

روش‌هایی همچون روش‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی برای از بین بردن رنگ‌های موجود در پساب مورد استفاده قرار گرفته است. در مقایسه با فناوری‌های جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی، تخریب بیولوژیکی متداول و اکسایش پیشرفته، فرآیند جداسازی غشایی به دلیل حذف کامل رنگ‌ها، کیفیت بالای پساب تصفیه شده و عدم تشکیل لجن سمی گزینه‌ی بسیار مناسبی در مقیاس صنعتی محسوب می‌شوند [۲]. امروزه غشاهای پلیمری به دلیل داشتن مزایایی از قبیل استحکام مکانیکی، پایداری شیمیایی، انعطاف پذیری قابل قبول، تشکیل بهتر فیلم، نیاز به مواد ارزان‌تر برای تولید، تبادل خاص گونه‌های شیمیایی و قابلیت ایجاد اندازه‌ی منافذ در اندازه‌های مختلف با توجه به نوع فیلتراسیون بخش عمده‌ای از بازار و صنعت را به خود اختصاص داده‌اند [۳]. پلی‌اترسولفون (PES) از جمله‌ی پلیمرهایی هست که به طور گسترده جهت ساخت غشاهای تجاری اولترافیلتراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاهای PES معمولاً ساختاری نامتقارن دارند و توسط فرآیند آسان و مقرون به صرفه‌ی وارونگی فاز ساخته می‌شوند [۴]. این غشاها علی رغم مزایایی که دارند، یک سری معایب نیز دارند. بزرگ‌ترین عیب این غشاها، داشتن ماهیت آبگریزی است که عامل اصلی گرفتگی غشاها است. پدیده‌ی گرفتگی نه تنها منجر به کاهش فلاکس می‌شود، بلکه می‌تواند باعث تخریب غشا، کاهش طول عمر و گزینش‌پذیری آن نیز شود. بنابراین، غشاهای PES برای دستیابی به فلاکس بالا و گرفتگی کم نیاز به اصلاح دارند [۵].

تلاش‌های تحقیقاتی اخیر بر توسعه‌ی غشاهای نانوکامپوزیتی با هدف افزایش خاصیت ضدگرفتگی و غلبه بر رابطه‌ی مبادله بین تراوایی و پس‌زنی جزء حل‌شونده، متمرکز شده است [۶]. غشاهای نانوکامپوزیتی با پخش نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوالیاف‌ها یا نانوصفحات در ماتریس پلیمر از طریق روش‌های مختلفی همچون وارونگی فاز، پلیمریزاسیون بین سطحی، الکتروریسی، اتصال عرضی، پوشش‌دهی لایه به لایه و گرافت شیمیایی ساخته می‌شوند [۷]. به طور کلی، افزودن نانومواد به فرمولاسیون پلیمرها می‌تواند ساختار و خصوصیات فیزیکوشیمیایی غشاها را از قبیل آبدوستی، دانسیته‌ی بار، تخلخل، پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی تنظیم کند. غشاهای نانوکامپوزیتی بستر آمیخته که از اختلاط نانوپرکننده‌های معدنی در ماتریس پلیمر ساخته می‌شوند، به دلیل فرآیند آماده‌سازی ساده مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۸].

در پروژه‌ی حاضر، ابتدا نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) در محیط اسیدی با استفاده از تکنیک اولتراسونیک اکسید شدند. سپس با به کارگیری روش هیدروترمال، نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده/مولیبدن دی سولفید ($O\text{-}MWCNTs/MoS_2$) سنتز شد. برای تهیه‌ی غشای بستر آمیخته، مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت سنتز شده به عنوان یک نانوپرکننده‌ی آبدوست به ماتریس پلیمر PES اضافه شد و در ادامه، غشای بستر آمیخته $O\text{-}MWCNTs/MoS_2$ جهت حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

تهیه‌ی نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده

ابتدا مقدار مشخصی از MWCNTs در حجم مشخصی از مخلوط سولفوریک اسید غلیظ و نیتریک اسید با نسبت حجمی ۳ به ۱ اضافه گردید. بلافاصله مخلوط حاصل به مدت ۲/۵ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید بر روی MWCNTs ایجاد شوند. در ادامه، برای جداسازی رسوب از فیلتراسیون تحت خلأ و کاغذ صافی استفاده و رسوب چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا از

نظر pH خنثی شود. در نهایت، رسوب حاصل در آون خشک شد تا O-MWCNT به دست آید [۹].

سنتز نانوکامپوزیت $O\text{-}MWCNTs/MoS_2$

از روش هیدروترمال برای سنتز نانوکامپوزیت استفاده شد. برای این منظور، ابتدا مقدار مشخصی از O-MWCNT در آب دیونیزه اضافه شد و به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا سوسپانسیون یکنواختی حاصل شود. سپس سدیم مولیبدات دی هیدراته و تیواوره با نسبت جرمی ۱ به ۴ به سوسپانسیون اضافه و همزده شدند. در نهایت، مخلوط همگن به یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد.

ساخت غشاهای پلی‌اترسولفون بستر آمیخته

غشاهای نانوکامپوزیتی بستر آمیخته به روش وارونگی فاز با استفاده از رسوب‌گذاری غوطه‌وری ساخته شدند. برای تهیه‌ی محلول قالبگیری، ابتدا نانوکامپوزیت $O\text{-}MWCNTs/MoS_2$ با غلظت ۰/۷۵ درصد وزنی در حلال دی متیل استامید (DMAc) اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا پراکندگی خوبی صورت گیرد. سپس پلیمر حفره‌زای پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به مقدار ۱ درصد وزنی (نسبت به وزن پلیمر) وارد حلال DMAc شد. پس از افزودن پلی‌اترسولفون به حلال، محلول قالبگیری به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد تا کاملا همگن و یکنواخت شود. به منظور گاززدایی، محلول به دست آمده به مدت ۶ ساعت در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. برای ساخت غشاهای صفحه تخت، محلول قالبگیری بر روی یک بستر شیشه‌ای تمیز توسط فیلم‌کش به ضخامت ۱۵۰ میکرومتر با سرعت ثابت کشیده شد و بلافاصله در حمام انعقاد غوطه‌ور گردید. در حمام انعقاد از آب شهری به عنوان ضد حلال استفاده شد. بعد از حدود ۲۰ دقیقه، غشاها از حمام انعقاد خارج و برای استفاده‌های بعدی در آب مقطر نگهداری شدند. به منظور بررسی تأثیر نانوکامپوزیت بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی و کارایی غشای نانوکامپوزیتی بستر آمیخته، همزمان غشای پلی‌اترسولفون اصلاح نشده (فاقد نانوکامپوزیت) نیز ساخته شد.

شناسایی نانوکامپوزیت $MoS_2/O\text{-}MWCNT$ سنتز شده

برای بررسی ساختار کریستالی و مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتز شده به ترتیب از آنالیزهای XRD و SEM بهره گرفته شد. همچنین جهت بررسی گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت تهیه شده از آنالیز FT-IR استفاده شد.

شناسایی و تست غشاهای ساخته شده

برای بررسی مورفولوژی سطح و مورفولوژی مقطع عرضی غشاهای ساخته شده از آنالیز SEM بهره گرفته شد. برای این منظور، نمونه‌هایی از غشا در ابعاد مناسب بریده شد و برای رفع آلودگی سطوح، با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس نمونه‌های غشایی که برای ارزیابی مورفولوژی مقطع عرضی مورد استفاده قرار گرفتند، برای جلوگیری از تخریب و تغییر مورفولوژی‌شان، در نیتروژن مایع شکسته شدند. برای انجام آنالیز SEM از پوشش طلا بر روی نمونه‌ها استفاده شد. برای بررسی چگونگی پخش نانوکامپوزیت $MoS_2/O\text{-}MWCNT$ در ماتریس غشای PES از آنالیز EDX بهره گرفته شد. از حالت تماسی میکروسکوپ AFM برای بررسی مورفولوژی سطح و زبری سطح غشاهای ساخته شده استفاده گردید. خاصیت آبدوستی غشاها با استفاده از اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس استاتیک قطره‌ی آب با سطح غشا انجام شد. برای کاهش خطا، زاویه‌های گزارش شده حاصل میانگین زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب با سه نقطه‌ی مختلف از سطح غشا می‌باشد.

در کار پژوهشی حاضر، از سیستم فیلتراسیون ته- بسته برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده استفاده گردید. برای تعیین فلاکس عبوری، ابتدا مرحله‌ی پیش‌فشرده‌سازی از طریق فیلتراسیون آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه تحت فشار ۰/۴ مگاپاسکال انجام شد. سپس فشار عملیاتی در ۰/۳ مگاپاسکال ثابت شد و اندازه گیری فلاکس عبوری به مدت ۹۰ دقیقه صورت گرفت. از رابطه‌ی (۱) برای محاسبه‌ی فلاکس عبوری (J) غشاها استفاده شد.

$$J = \frac{V}{A \,.\, \Delta t} \qquad (۱)$$

در این رابطه، A، V و Δt به ترتیب نشان‌دهنده‌ی مساحت سطح مؤثر غشا (m^2)، حجم تراوش‌یافته از غشا (L)، و زمان اندازه‌گیری فلاکس (h) می‌باشد.

برای بررسی عملکرد رنگ‌زدایی، از محلول رنگ راکتیو آبی ۱۹ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. رابطه‌ی (۲) برای محاسبه‌ی میزان حذف رنگ ((R(%)) مورد استفاده قرار گرفت.

$$R\ (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \qquad (۲)$$

از اسپکتروفوتومتر UV-Vis برای محاسبه‌ی غلظت رنگ در محلول‌های خوراک (C_f) و جریان تراوش‌یافته (C_p) استفاده گردید.

برای بررسی خاصیت ضدگرفتگی غشاها از محلول پروتئینی آلبومین سرم گاوی (BSA) با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. برای این منظور، آزمایش طی سه مرحله صورت گرفت که شامل فیلتراسیون آب مقطر به مدت ۹۰ دقیقه ($J_{W,1}$)، فیلتراسیون محلول BSA به مدت ۶۰ دقیقه و فیلتراسیون مجدد آب مقطر به مدت ۹۰ دقیقه ($J_{W,2}$) می‌باشد. پس از فیلتراسیون محلول BSA، غشاها از سل خارج شده و به مدت ۲۰ دقیقه در آب مقطر غوطه‌ور شدند تا لایه‌ی کیک و گرفتگی برگشت‌پذیر غشاهای ساخته شده از بین برود. نسبت بازیابی فلاکس ((FRR(%)) یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که برای ارزیابی خاصیت ضد گرفتگی غشاها به کار می‌رود. رابطه‌ی (۳) برای محاسبه‌ی(%) FRR مورد استفاده قرار گرفت.

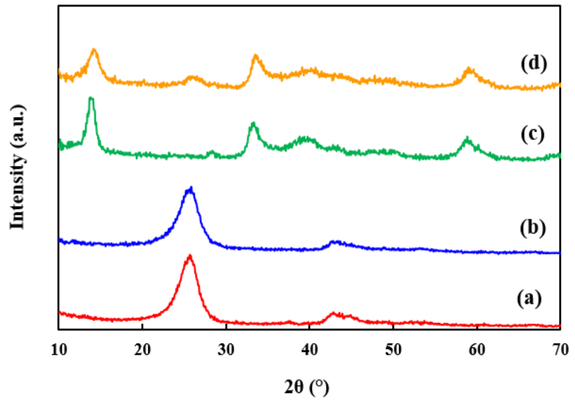
$$FRR\ (\%) = \left(\frac{J_{W,2}}{J_{W,1}}\right) \times 100 \qquad (۳)$$

نتایج و بحث

شناسایی نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT سنتز شده

آنالیز XRD

ساختار کریستالی نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT سنتز شده با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. الگوی XRD مربوط به MWCNT، O-MWCNT، MoS_2، و نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT سنتز شده در شکل ۲ نمایش داده شده است. پیک‌های پراش مشاهده شده در 2θ های ۲۵/۹° و ۴۳/۲° در الگوی XRD مربوط به MWCNT و O-MWCNT را می‌توان به سطوح بازتابی (۰۰۲) و (۱۰۰) نسبت داد [۱۰]. مقایسه‌ی الگوی XRD مربوط به MWCNT و O-MWCNT نشان می‌دهد که ساختار کریستالی نانولایه‌های کربنی طی فرآیند عامل‌دار کردن پایدار بوده و تغییری نمی‌کند. پیک‌های مشاهده شده در 2θ های ۱۴/۱°، ۳۳/۵°، ۳۹/۷° و ۵۹/۳° برای الگوی XRD مربوط به MoS_2 را می‌توان به ترتیب به سطوح بازتابی (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۳) و (۱۱۰) نسبت داد [۱۱]. عدم حضور پیک‌های اضافی دیگر مربوط به ناخالصی‌ها در الگوی XRD نشان‌دهنده‌ی سنتز موفق و خالص MoS_2 در ساختار کریستالی هگزاگونال می‌باشد (JCPDS 37-1492) [۱۲]. حضور همزمان پیک‌های مربوط به MoS_2 و O-MWCNT در الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT تأیید‌کننده‌ی سنتز موفق این نانوکامپوزیت می‌باشد.

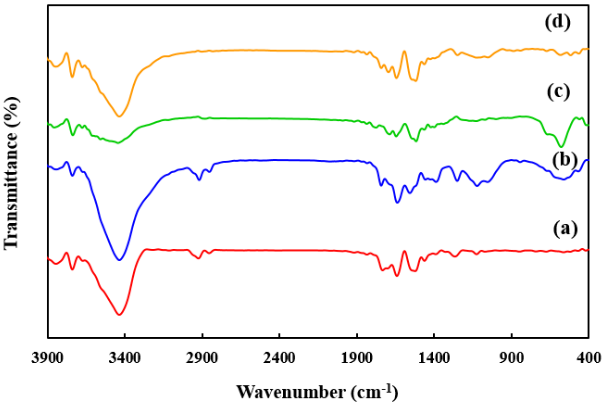


شکل ۲- الگوی XRD (a) MWCNT، (b) O-MWCNT، (c) MoS_2 و (d) نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT.

آنالیز FT-IR

در جهت بررسی گروه‌های عاملی از آنالیز FT-IR استفاده شد و طیف‌های مربوطه در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. پیک جذبی پهن مشاهده شده در حوالی $۳۴۳۰ cm^{-1}$ را می‌توان به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH-) نسبت داد.

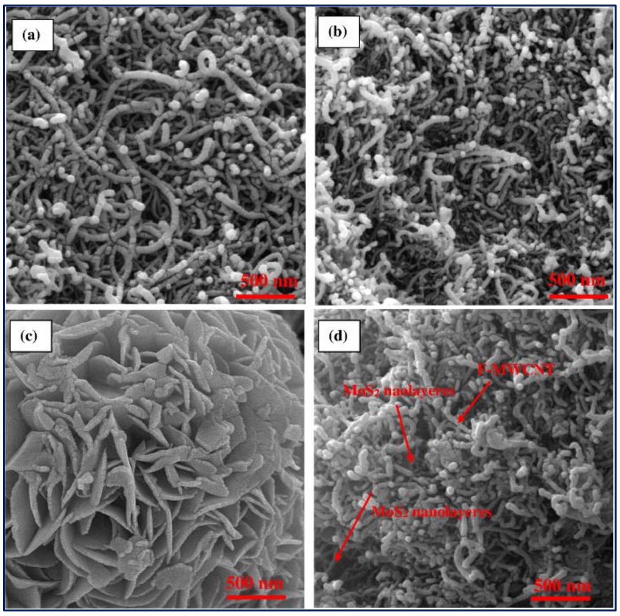
همانطور که مشاهده می‌شود شدت این پیک جذبی در طیف مربوط به نانولوله‌های کربنی عامل دار شده بیشتر از نانولوله‌های کربنی اولیه می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی تشکیل موفقیت‌آمیز گروه‌های عاملی بر روی MWCNT در طی فرآیند عامل‌دار کردن اسیدی می‌باشد. در طیف‌های (a) و (b) از شکل ۳، پیک‌های جذبی مشاهده شده در محدوده‌ی cm^{-1} ۲۸۵۰–۲۹۳۰ و محدوده‌ی cm^{-1} ۱۳۲۰–۱۵۶۰ را می‌توان به ترتیب به ارتعاش کششی گروه‌های C-H و گروه‌های C=C نسبت داد. حضور همزمان پیک‌های مذکور در طیف‌های MWCNT و O-MWCNT نشان‌دهنده‌ی پایداری ساختار اصلی نانولوله‌های کربنی در طی فرآیند عامل‌دار کردن اسیدی می‌باشد. پیک‌های جذبی ثبت شده در محدوده‌های cm^{-1} ۱۶۶۵–۱۷۶۰ و cm^{-1} ۱۰۱۹–۱۳۰۸ را می‌توان به ترتیب به گروه‌های C=O و C-O نسبت داد. افزایش شدت پیک‌های مذکور در طیف مربوط به O-MWCNT نسبت به MWCNT نشان‌دهنده‌ی افزایش این گروه‌های عاملی در طی فرآیند عامل‌دار کردن اسیدی می‌باشد [۱۳]. در طیف (c) از شکل ۳، طیف جذبی مشاهده شده در عدد موجی cm^{-1} ۵۷۰ را می‌توان به ارتعاش پیوند Mo-S نسبت داد [۱۴]. افزایش شدت پیک جذبی مشاهده شده در cm^{-1} ۳۴۰۰ در طیف مربوط به نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT نسبت به طیف MoS_2، نشان‌دهنده‌ی آبدوستی بیشتر نانوکامپوزیت در مقایسه با مولیبدن دی سولفید می‌باشد.



شکل ۳- الگوی FT-IR (a) MWCNT، (b) O-MWCNT، (c) MoS_2 و (d) نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT.

آنالیز SEM

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، مورفولوژی MWCNT، O-MWCNT، نانولایه‌های MoS_2 و نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT با استفاده از آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت. در تصاویر SEM مربوط به MWCNT و O-MWCNT که در شکل ۴ (a) و (b) نمایش داده شده است، نانولوله‌های با قطر تقریبی ۵۰ nm قابل مشاهده می‌باشد. مقایسه‌ی تصویر SEM مربوط به O-MWCNT با تصویر MWCNT نشان می‌دهد که مورفولوژی نانولوله‌های کربنی طی فرآیند عامل‌دار کردن پایدار بوده و تغییری نمی‌کند. مورفولوژی MoS_2 سنتز شده با روش هیدروترمال در شکل ۴ (c) نمایش داده شده است. در این تصویر نانولایه‌های یکنواخت با ضخامت متوسط ۳۰ nm قابل مشاهده می‌باشد. حضور همزمان O-MWCNT و نانولایه‌های MoS_2 در تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT (شکل ۴ (d))، تأییدکننده‌ی سنتز موفق این نانوکامپوزیت می‌باشد.

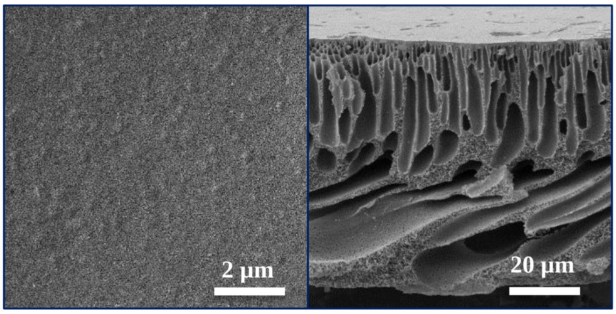


شکل ٤- الگوی SEM (a) MWCNT، (b) O-MWCNT، (c) MoS_2 و (d) نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT.

شناسایی غشاهای اولترافیلتراسیون ساخته شده

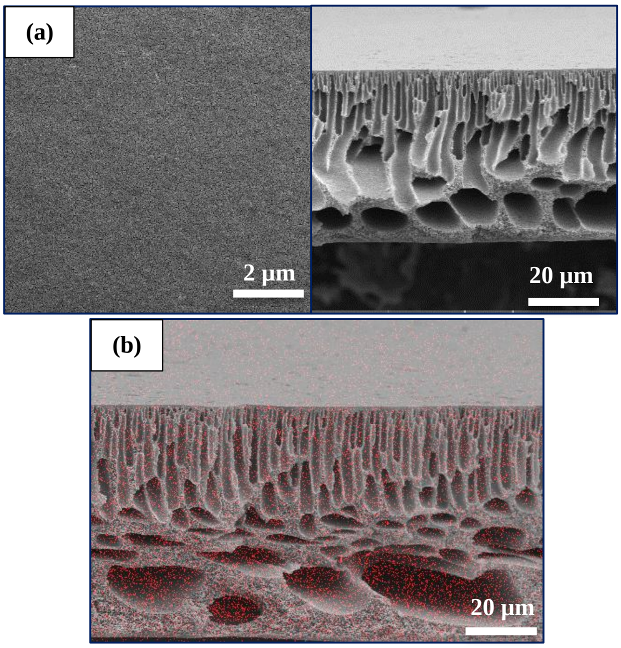
آنالیز SEM

تصاویر SEM سطح و مقطع عرضی غشای PES اصلاح نشده در شکل ۵ آورده شده است. تصویر SEM سطح نشان می‌دهد که این غشای اولترافیلتراسیون دارای سطحی صاف می-باشد. همچنین، از تصویر SEM مقطع عرضی مشاهده می‌شود که غشای SEM اصلاح نشده دارای ساختار متخلخل نامتقارن است که از یک لایه‌ی بالایی متراکم و یک لایه‌ی پایینی با حفرات درشت انگشت مانند تشکیل شده است.



شکل ۵- تصاویر SEM سطح و مقطع عرضی غشای PES اصلاح نشده.

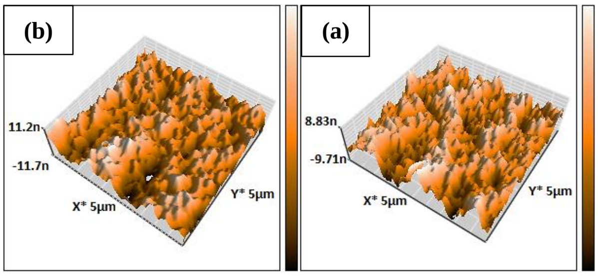
در شکل ۶ (a)، تصاویر SEM سطح و مقطع عرضی غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۷۵ درصد وزنی از MoS_2/O-MWCNT آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، سطح غشای نانوکامپوزیتی بهینه صاف و یکنواخت است و در سطح غشا هیچ‌گونه اثری از تجمع و انباشتگی ناشی از نانوکامپوزیت اضافه شده مشاهده نمی‌شود. تصویر SEM مقطع عرضی نیز نشان می-دهد که افزودن نانوکامپوزیت به ماتریس PES باعث تغییر جزئی در ساختار غشای نانوکامپوزیتی شده است. این تغییر ناشی از تبدیل حفرات انگشت مانند لایه‌ی زیرین به ساختار درشت-حفره یا کانال‌های درشتی است که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود. برای بررسی حضور نانوکامپوزیت در ساختار غشای نانوکامپوزیتی بهینه و چگونگی توزیع آن در ماتریس پلیمر از نقشه‌ی EDX عنصر Mo بهره گرفته شد (شکل ۶ (b)). در نقشه-ی ارائه شده مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت در ماتریس غشای PES به خوبی پخش شده است و توزیع یکنواختی را به نمایش می‌گذارد.



شکل ۶- (a) تصاویر SEM سطح و مقطع عرضی، و (b) نقشه‌ی EDX عنصر Mo غشای نانوکامپوزیتی بهینه.

آنالیز AFM

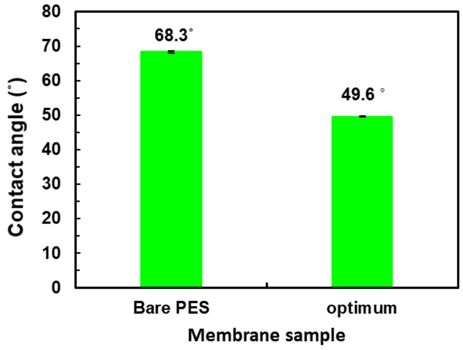
از آنالیز AFM برای بررسی بیشتر مورفولوژی غشاهای ساخته شده استفاده گردید. تصاویر AFM سه بعدی مربوط به غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی بهینه حاوی ۰/۷۵ درصد وزنی از MoS_2/O-MWCNT با سطح اسکن ۵ µm × ۵ µm در شکل ۷ نمایش داده شده است. در این تصاویر، نقاط روشن و تیره به ترتیب مربوط به نقاط مرتفع و پست سطح غشا می‌باشد. بر اساس تصاویر AFM و با استفاده از نرم افزار مربوطه، پارامتر میانگین زبری سطح برای غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی بهینه به ترتیب ۲/۶ نانومتر و ۲/۹ نانومتر به دست آمد. مشاهده می‌شود که افزودن ۰/۷۵ درصد وزنی از نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT به ماتریس PES، مورفولوژی سطح غشای نانوکامپوزیتی را چندان تحت تأثیر قرار نمی‌دهد.



شکل ۷- تصاویر AFM (a) غشای PES اصلاح نشده، و (b) غشای نانوکامپوزیتی بهینه.

آنالیز زاویه‌ی تماس

خاصیت آبدوستی سطح غشاها با بهره‌گیری از آنالیز زاویه‌ی تماس مورد ارزیابی قرار گرفت. به طور کلی، هرچه زاویه‌ی تماس کوچکتر باشد، آبدوستی سطح غشا افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، زاویه‌ی تماس غشای PES اصلاح نشده °۶۸/۳ می‌باشد. در اثر افزودن ۰/۷۵ درصد وزنی از نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT به ماتریس PES، زاویه‌ی تماس برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه به °۴۹/۶ کاهش یافت که نشان‌دهنده‌ی آبدوستی بیشتر سطح غشا است. بهبود خاصیت آبدوستی غشای نانوکامپوزیتی بهینه را می‌توان به حضور گروه‌های عاملی آبدوست متعددی همچون هیدروکسیل‌ها وکربوکسیل‌ها در سطح نانولوله‌های کربنی نسبت داد.

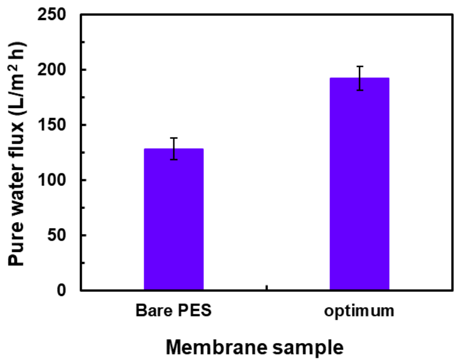


شکل ۸- زاویه‌ی تماس غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی بهینه.

بررسی عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون ساخته شده

بررسی تراوایی غشاهای ساخته شده

نتایج فلاکس عبوری آب مقطر غشاهای ساخته شده تحت فشار عملیاتی ۰/۳ مگاپاسکال و دمای محیط در شکل ۹ گزارش شده است. مشاهده می‌شود که در اثر افزودن ۰/۷۵ درصد وزنی از نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT به ماتریس PES، فلاکس عبوری آب مقطر از ۱۲۸/۱ لیتر بر مترمربع در ساعت برای غشای PES اصلاح نشده به ۱۹۲/۲ لیتر بر مترمربع در ساعت برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه افزایش یافته است. افزایش آبدوستی سطح غشای نانوکامپوزیتی می‌تواند دلیل نتیجه‌ی به دست آمده باشد.

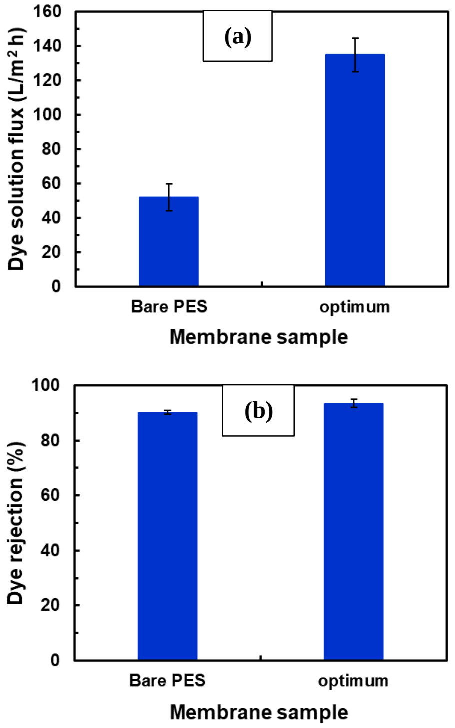


شکل ۹- فلاکس آب مقطر غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی بهینه بعد از فیلتراسیون به مدت ۹۰ دقیقه تحت فشار عملیاتی ۰/۳ مگاپاسکال.

بررسی عملکرد رنگ‌زدایی غشاهای ساخته شده

برای ارزیابی عملکرد رنگ‌زدایی غشاهای ساخته شده تحت فشار عملیاتی ۰/۳ مگاپاسکال، رنگ راکتیو آبی ۱۹ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در نمودار (a) از شکل ۱۰ ملاحظه می‌گردد، در اثر افزودن ۰/۷۵ درصد وزنی از نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT به ماتریس PES، فلاکس عبوری محلول رنگ راکتیو آبی ۱۹ از ۵۲/۰ لیتر بر مترمربع در ساعت برای غشای PES اصلاح نشده به ۱۳۵/۱ لیتر بر مترمربع در ساعت برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه افزایش یافته است. همچنین، میزان دفع رنگ راکتیو برای غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی به ترتیب ۹۰/۲٪ و ۹۳/۵٪ به دست آمد که در نمودار (b) از شکل ۱۰ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که علی‌رغم افزایش فلاکس عبوری رنگ، میزان دفع آن کاهش پیدا نکرده است و پدیده‌ی مبادله بین فلاکس عبوری و دفع رنگ صورت

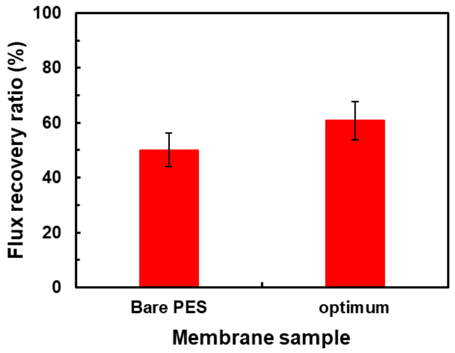
نگرفته است. در pH خنثی، رنگ راکتیو آبی ۱۹ به دلیل تفکیک گروه‌های سولفونیک دارای بار منفی است. همچنین، غشای نانوکامپوزیتی تهیه شده به دلیل حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT بار منفی به خود می‌گیرد. دافعه‌ی الکتروستاتیکی بین سطح غشای نانوکامپوزیتی و رنگ آنیونی راکتیو آبی ۱۹ منجر به افزایش میزان دفع رنگ در مقایسه با غشای PES اصلاح نشده می‌شود. از طرفی، بالا بودن میزان دفع رنگ توسط هر دو غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی نیز به دلیل مکانیسم ممانعت اندازه هست که از عبور رنگ راکتیو آبی ۱۹ (جرم مولکولی ۶۲۶/۵۴ گرم بر مول) از منافذ غشای اولترافیلتراسیون PES جلوگیری می‌کند.



شکل ۱۰- (a) فلاکس محلول رنگ، و (b) میزان دفع رنگ راکتیو آبی ۱۹ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی بهینه بعد از فیلتراسیون به مدت ۹۰ دقیقه تحت فشار عملیاتی ۰/۳ مگاپاسکال.

بررسی خاصیت ضد گرفتگی غشاهای ساخته شده

برای بررسی خاصیت ضدگرفتگی غشاهای تهیه شده تحت فشار عملیاتی ۰/۳ مگاپاسکال و دمای محیط، محلول پروتئینی BSA با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید و مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه، پارامتر FRR (%) با استفاده از رابطه‌ی (۳) محاسبه و نتایج حاصل در شکل ۱۱ گزارش شده است. مطابق این شکل، مقدار FRR از ۵۰/۱٪ برای غشای PES اصلاح نشده به ۶۰/۸٪ برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه افزایش یافته است که این افزایش نشان‌دهنده‌ی بهبود خاصیت ضدگرفتگی غشای نانوکامپوزیتی می‌باشد. افزایش آبدوستی سطح غشای نانوکامپوزیتی و وجود بار منفی که در قسمت‌های قبل به آن اشاره شد، می‌تواند دلیل اصلی افزایش نسبت بازیابی فلاکس باشد. افزایش آبدوستی سطح غشا منجر به تشکیل لایه‌ای نازک از مولکول‌های آب بر سطح آن می‌شود که مانع از چسبیدن مولکول‌های پروتئینی به سطح غشا می‌شود. از سوی دیگر، دافعه‌ی الکتروستاتیک بین بارهای منفی مولکول‌های BSA و سطح غشا مانع از جذب سطحی مولکول‌های پروتئینی می‌گردد.



شکل ۱۱- نسبت بازیابی فلاکس غشای PES اصلاح نشده و غشای نانوکامپوزیتی بهینه بعد از فیلتراسیون محلول پروتئین BSA به مدت ۶۰ دقیقه تحت فشار عملیاتی ۰/۳ مگاپاسکال.

نتیجه گیری

در مرحله‌ی اول این مطالعه، نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT با بهره‌گیری از روش اولتراسونیک- هیدروترمال سنتز شد و آنالیزهای XRD، FT-IR و SEM سنتز موفقیت‌آمیز این نانوکامپوزیت را تأیید کردند. در مرحله‌ی دوم، غشای نانوکامپوزیتی بستر آمیخته از اختلاط نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT در ماتریس PES تهیه گردید و عملکرد فیلتراسیون

آن برای حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده، در اثر افزودن ۰/۷۵ درصد وزنی از نانوکامپوزیت MoS_2/O-MWCNT به ماتریس PES، میزان فلاکس محلول رنگ راکتیو آبی ۱۹ برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه برابر با ۱۳۵/۱ لیتر بر مترمربع در ساعت به دست آمد که تقریبا ۲/۵ مرتبه بیشتر از میزان فلاکس مربوط به غشای PES اصلاح نشده است. میزان دفع رنگ برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه نیز ۹۳/۵٪ به دست آمد. به علاوه، مقدار نسبت بازیابی فلاکس برای غشای نانوکامپوزیتی بهینه بیشتر از غشای PES اصلاح نشده است که نشان می‌دهد غشای نانوکامپوزیتی MoS_2/O-MWCNT در مقابل گرفتگی مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد.

منابع

[1] Khan M.A.N., Siddique M., Wahid F., Khan R., Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light, *Ultrason. Sonochem. 26:* 370–377 (2015).

[2] Zhang R., Liu Y., He M., Su Y., Zhao X., Elimelech M., Jiang Z., Antifouling membranes for sustainable water purification: Strategies and mechanisms, *Chem. Soc. Rev. 45:* 5888–5924 (2016).

[3] Saleem H., Zaidi S.J., Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state of the art review, *Desalination. 475:* 114171 (2020).

[4] Safarpour M., Vatanpour V., Khataee A., Preparation and characterization of graphene oxide/TiO_2 blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance, *Desalination. 393:* 65–78 (2016).

[5] Koulivand H., Shahbazi A., Vatanpour V., Rahmandoust M., Development of carbon dot-modified polyethersulfone membranes for enhancement of nanofiltration, permeation and antifouling performance, *Sep. Purif. Technol. 230:* 115895 (2020).

[6] Esfahani M.R., Aktij S.A., Dabaghian Z., Firouzjaei M.D., Rahimpour A., Eke J., Escobar I.C., Abolhassani M., Greenlee L.F., Esfahani A.R., Sadmani A., Koutahzadeh N., Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications, *Sep. Purif. Technol. 213:* 465–499 (2019).

[7] Lee A., Elam J.W., Darling S.B., Membrane materials for water purification: design, development, and application, *Environ. Sci. Water Res. Technol. 2:* 17–42 (2016).

[8] Mousavi S.R., Asghari M., Mahmoodi N.M., Chitosan-wrapped multiwalled carbon nanotube as filler within PEBA thin film nanocomposite (TFN) membrane to improve dye removal, Carbohydr. *Polym. 237:* 116128 (2020).

[9] Sielicki K., Aleksandrzak M., Mijowska E., Oxidized SWCNT and MWCNT as co-catalysts of polymeric carbon nitride for photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci. 508:* 145144 (2020).

[10] Das R., Bee Abd Hamid S., Eaqub Ali M., Ramakrishna S., Yongzhi W., Carbon nanotubes characterization by X-ray powder diffraction–a review, *Curr. Nanosci. 11:* 23-35 (2015).

[11] Miao H., Hu X., Sun Q., Hao Y., Wu H., Zhang D., Bai J., Liu E., Fan J., Hou X., Hydrothermal synthesis of MoS_2 nanosheets films: Microstructure and formation mechanism research, *Mater. Lett. 166:* (2016) 121-124.

[12] Li H., Yu K., Lei X., Guo B., Fu H., Zhu Z., Hydrothermal Synthesis of Novel MoS_2/$BiVO_4$ Hetero-Nanoflowers with Enhanced Photocatalytic Activity and a Mechanism Investigation, *J. Phys. Chem. C 119:* 22681-22689 (2015).

[13] Jun L.Y., Mubarak N., Yon L.S., Bing C.H., Khalid M., Abdullah E., Comparative study of acid functionalization of carbon nanotube via ultrasonic and reflux mechanism, *J. Environ. Chem. Eng. 6:* 5889-5896 (2018).

[14] Ali G.A., Thalji M.R., Soh W.C., Algarni H., Chong K.F., One-step electrochemical synthesis of MoS_2/graphene composite for supercapacitor application, *J. Solid State Electrochem. 24:* 25-34 (2020).

Preparation of Polyethersulfone Mixed Matrix Nanocomposite Membrane for Effective Removal of Reactive Blue 19 Dye

Samira Jabbarvand Behrouz, Alireza Khataee*, Samira Arefi-Oskoui, Samira Haddadi Gharamaleki

Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, 51666- 16471 Tabriz, Iran

Abstract*:*

Nowadays, membrane separation technology has attracted special attention due to its advantages such as high-quality water production, higher separation efficiency, ease of use on larger scales, and cost-effectiveness. Nanocomposite membranes have been designed to overcome the limitations associated with conventional polymeric membranes to increase permeability, improve rejection and reduce fouling. In the present project, first, the nanocomposite of oxidized multi-walled carbon nanotubes/molybdenum disulfide (MoS_2/O-MWCNT) was synthesized through the ultrasonic-hydrothermal method and analyzed using XRD, FT-IR, and SEM techniques. Next, the synthesized nanocomposite was used to prepare the polyethersulfone mixed matrix nanocomposite membrane. The properties of the fabricated membrane were investigated using SEM, AFM, and water contact angle analyses. Also, the filtration of pure water, reactive blue 19 dye solution, and bovine serum albumin solution were used under operating pressure of 0.3 MPa to evaluate the performance of the fabricated membrane. Based on the results, the addition of MoS_2/O-MWCNT nanocomposite to the matrix of polyethersulfone increases the surface hydrophilicity and the fouling resistance of the mixed matrix nanocomposite membrane. The permeate flux and rejection efficiency of the reactive blue 19 dye solution for the optimal nanocomposite membrane was 135.1 (L/m^2 h) and 93.5%, respectively.

Keywords: Water treatment; Ultrafiltration; Dye removal; Oxidized carbon nanotubes; Molybdenum disulfide

*Corresponding author: a_khataee@tabrizu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۶۴

تهیه و بررسی ساختار پروسکیت های $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ تهیه شده با دو روش مختلف

سید مهدی موسوی*[۱]، عباس آقایی نژاد میبدی[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، ایران
۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: *پروسکیت ها خصوصیات منحصر به فردی در فعالیت و پایداری کاتالیزوری دارند، که عمدتا مربوط به ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی آنها می باشد. یکی از دلا یل اصلی فعالیت کاتالیزوری بالای پروسکیت ها ، وجود نقص های ساختاری در ساختار بلور آنها است. روش تهیه پروسکیت ها، یکی از عوامل تعیین کننده خواص فیزیکی و شیمیایی آنها می باشد. روشی که محصولی با ساختار بلوری و ریخت شناسی مناسب در کنار سطح ویژه بالا تهیه کند، برای تهیه پروسکیت ها با هدف فرآیند های کاتالیزوری بیشتر مورد توجه قرار می گیرد. در این کار پژوهشی، دو روش تهیه مختلف سل-ژل و هم رسوبی برای تهیه پروسکیت $LaFeO_3$ و $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.05, 0.1 and 0.2) به کار برده شد. در روش سل-ژل از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز استفاده شد و در روش هم رسوبی از اوره به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. ساختار نمونه های تهیه شده با آنالیز های XRD، SEM و BET شناسایی و مقایسه شد. نتایج آنالیزهای انجام شده نشان داد که پروسکیت های تهیه شده با روش سل-ژل، اندازه کریستال های بزرگ تر، ذرات کروی شکل با توزیع اندازه یکنواخت و سطح ویژه بالاتری نسبت به پروسکیت های تهیه شده با روش هم رسوبی دارند.*

واژه های کلیدی: *پروسکیت، سل-ژل، هم رسوبی*

مقدمه

اکسیدهای فلزی مختلط، ترکیبات اکسیژن دار شامل دو یا چند یون فلزی مختلف با یک ساختار کریستالی مشخص می باشند. در اکسیدهای فلزی مختلط، نسبت استوکیومتری یون های فلزی قابل تغییر است. چیدمان کاتیون ها در این ترکیبات، از طریق کئوردیناسیون و همچنین طبیعت کاتیون های مجاور تغییر می کند، به گونه ای که نوع کاتون ها در اکسید فلزی مختلط تعیین کننده کئوردیناسیون، ساختار و خواص شیمیایی آنها می باشد [۱].

پروسکیت ها ترکیباتی همشکل با ساختاری سه تایی با فرمول ABO_3 هستند که A شامل کاتیون فلزات قلیایی خاکی، لانتانید ها یا کاتیون هایی با شعاع بزرگتر مانند بیسموت و B شامل کاتیون های فلزات واسطه از ردیف های 3d, 4d, 5d هستند. پروسکیت ها از هشت وجهی هایی تشکیل شده اند که کاتیون بزرگ A به صورت دوازده تایی و کاتیون کوچکتر B به صورت شش تایی در کئوردیناسیون با آنیون های اکسیژن قرار دارند [۲]. هر یک از اتم های اکسیژن با دو کاتیون در موقعیت B و چهار کاتیون در موقعیت A احاطه شدهاند.

*mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

اندازه کاتیونهای لانتانیدی یا فلز قلیایی خاکی به مراتب از اندازه کاتیونهای فلزات واسطه بزرگتر است. به منظور پایداری ساختار پروسکیت لازم است تا مجموع بارهای مثبت و منفی در ساختار آن برابر با صفر باشد. از آنجایی که بار آنیونهای اکسیژن در ساختار فرمولی پروسکیت برابر 6- است، ضروری است تا مجموع بارهای A و B نیز برابر با 6+ باشد [۲].

پروسکیت ها خصوصیات منحصر به فردی در فعالیت و پایداری کاتالیزوری دارند، که عمدتا مربوط به ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی آنها می باشد. یکی از دلایل اصلی فعالیت کاتالیزوری بالای پروسکیت ها ، وجود نقص های ساختاری در ساختار بلور آنها است [۳]. مهمترین نقص های بلوری که در ساختار اکسیدهای فلزی مختلط مشاهده می شوند عبارتند از :

- ✓ حفره های کاتیونی و آنیونی موجود در بلور
- ✓ میزان اکسیژن غیر استوکیومتری

یکی دیگر از ویژگی های پروسکیت ها ، تنوع حالت های اکسیداسیونی فلزات در ساختارکریستالی آنها می باشد [۴]. در واقع در صورت وجود دو حالت اکسیداسیون از یک یون فلز واسطه در ساختار بلوری، توانایی اکسایش – کاهش و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری آنها افزایش می یابد [۵]. واکنش های کاتالیزوری در سطح پروسکیت ها شامل یک چرخه اکسایش - کاهش واکنشگرها (در فاز گاز و یا جذب شده بر سطح) با اکسیژن (اکسیژن شبکه و یا اکسیژن جذب شیمیایی شده) می باشد [۶].

علاوه براین یکی دیگر از عوامل افزایش دهنده فعالیت کاتالیزوری پروسکیت ها ، سهولت شرکت اکسیژن شبکه در واکنش های اکسایش - کاهش می باشد. در کنار این مزایای این نوع کاتالیزورها، یکی از محدودیت های آنها، پایین بودن سطح ویژه شان است [۵]. یکی از راهکارهای مناسب برای غلبه بر این محدودیت عبارت است از تهیه پروسکیت ها با استفاده از روش سنتز مناسب. روش سنتز کاتالیزور یکی از عوامل تعیین کننده خواص فیزیکی و شیمیایی آنها می باشد [۷]. اساساً انتخاب روش سنتز مواد معدنی بستگی به هدف استفاده از محصول بستگی دارد. عمدتا برای سنتز کاتالیزورها روشی انتخاب می شود که محصول با ساختار کریستالی، ریخت شناسی مناسب و سطح ویژه بالاتری تشکیل شود. روش سل-ژل یک روش معمول برای تولید ذرات سرامیکی و اکسید های فلزی همگن با خلوص بالا می باشد. فرآیند سل-ژل تشکیل ذرات جامد از ژل حاصل از انحلال ذرات پیش ماده و عامل ژل ساز در طی فرآیند های آبکافت، ژله ای شدن، رشد دادن و خشک کردن می باشد [۸]. روش هم رسوبی یکی از قدیمی ترین روش های ساخت نانو مواد می باشد [۹]. در این روش، پیش ماده ها در یک حلال معمولی حل شده و سپس با افزودن عامل رسوب دهنده، مواد کم محلول تشکیل و جداسازی شده و در ادامه در اثر تجزیه حرارتی اکسید می شود. هم رسوبی شامل مراحل هسته زایی، رشد و انعقاد ذرات می باشد. عامل رسوب دهنده می تواند یک کمپلکس، عامل کاهنده و یا اکسنده باشد [۹، ۱۰].

بخش تجربی

پروسکیت های $LaFeO_3$ و پروسکیت دوپه شده با کاتیون Ce ($La_{1-y}Ce_yFeO_3$) با نسبت های مشخص y (y=0.05, 0.1 and 0.2) با دو روش هم رسوبی و سل-ژل تهیه و مقایسه شدند. تمام مواد شیمیایی برای تهیه و ارزیابی عملکرد کاتالیزورها با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد. در روش سل-ژل، مقادیر استیوکیومتری از نمک های نیترات فلزات با توجه به نسبت مولی انها در فرمول شیمیایی پروسکیت، در حجم مشخص آب مقطر (حجم محلول به اندازه ای انتخاب شد که غلظت کل یون های فلزی در محلول برابر با 0.1 mol/L شود) حل شد. در ادامه مقدار مشخص اسید سیتریک (نسبت مولی اسید سیتریک به کل یون های فلزی برابر با ۲ انتخاب شد) به عنوان عامل کمپکلس ساز به محلول اضافه شد. سپس همراه با اختلاط شدید در دمای 60 °C محلول تغلیظ و ژل تشکیل شد. عملیات خشک کردن ژل، در دمای 110 °C در طول یک شبانه روز انجام شد و سپس به مدت یک ساعت در دمای 300 °C حرارت داده شد تا عمل احتراق گونه های آلی موجود در

نمونه انجام گیرد. در انتها ذرات جامد بدست آمده پودر شده و در دمای C 550° به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند.

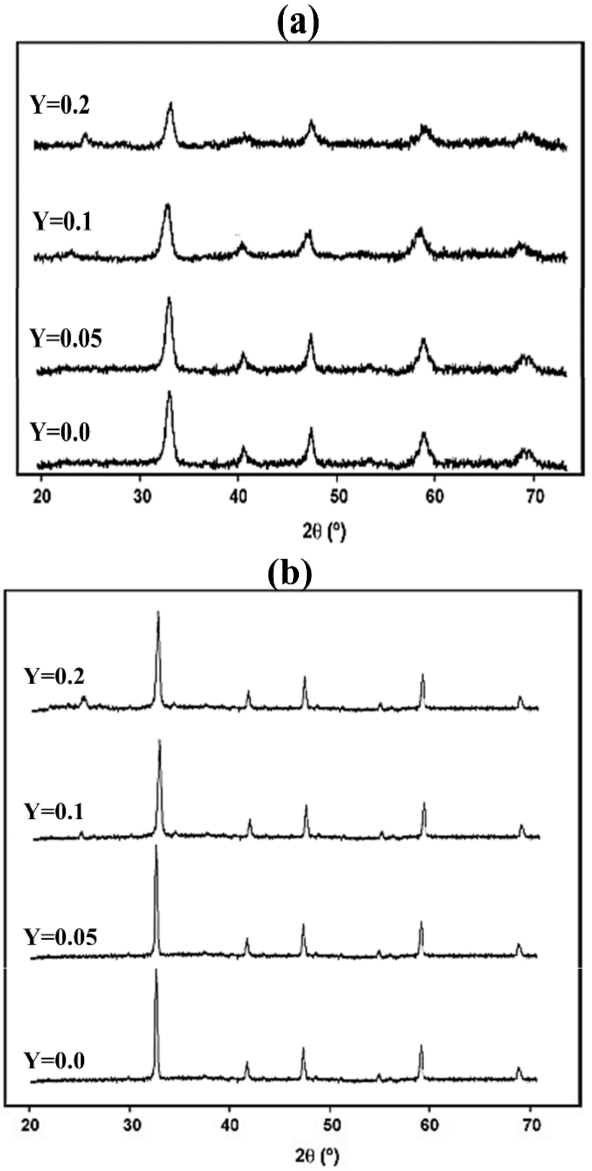
در روش هم رسوبی از تغییرات pH برای رسوب دادن ذرات فلزی استفاده می شود، چراکه یون های فلزی در pH های بازی به صورت هیدروکسید ته نشین می شوند. در این پژوهش از عامل رسوب دهنده اوره برای تهیه پروسکیت ها استفاده شد. در همرسوبی با اوره، پس از تهیه محلول پیش ماده فلزات در آب مقطر (غلظت کل یون های فلزی برابر با mol/L ۰/۱)، مقدار اضافی اوره به آن اضافه شده و در حین همزدن شدید دمای محلول به C° ۹۰ افزایش و به مدت ۵ ساعت رفلاکس شد. اوره در دمای C° ۹۰ به تدریج تجزیه شده و با آزاد شدن آمونیاک محیط آرام آرام بازی و با تشکیل رسوبات فلزی کدر می شود.

روش همرسوبی با اوره با نام روش همرسوبی هموژن نیز شناخته می شود، چراکه افزایش pH تدریجی باعث تشکیل رسوبات هموژن می شود. پس از رفلاکس و تشکیل رسوبات فلزی، سوسپانسیون به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق بدون به همزدن نگه داشته شد تا رشد رسوبات کامل شود. ذرات جامد بدست آمده توسط سانتریفیوژ جدا شده و چندین بار با آب مقطر شسته شده تا کاملا خنثی شوند. رسوبات حاصل در طول یک شب در دمای C° ۱۱۰ درون آون خشک شده و سپس پودر شده و نهایتاً به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰°C کلسینه شدند.

برای تعیین ساختار کریستالی پروسکیت های تهیه شده و همچنین تعیین اندازه ذرات آنها از روش پراش اشعه ایکس استفاده شد. نمودار های XRD با استفاده از Siemens D500 با لامپ تابش اشعه ایکس CuKα در رنج زاویه پراش (2θ) برابر با ۷۰º-۲۰ بدست آمد. برای تعیین سطح ویژه و حجم تخلخل نمونه های تهیه شده از آنالیز جذب نیتروژن با استفاده از ایزوترم BET استفاده شد. آزمایش های جذب نیتروژن توسط دستگاه Automated BET Sorptometer مدل 201AEL انجام شد. برای ریخت شناسی و اندازه ذرات پروسکیت تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Vega- Tescanاستفاده شد.

نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه X پروسکیت های $LaFeO_3$ و $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ تهیه شده با دو روش هم رسوبی و سل-ژل در شکل ۱ مقایسه شده ایست.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X پروسکیت های $LaFeO_3$ و $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ تهیه شده با روش: (a) هم رسوبی، (b) سل-ژل

همانگونه که مشاهده میشود، الگوهای پراش پرتو ایکس تمامی نمونه های تهیه شده، با الگوی پروسکیت همخوانی دارند.

پروسکیت های $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ تهیه شده با هر نسبتی به صورت ساختار پروسکیتی با شبکه مکعبی ، بلوری شده اند [۶].

با مقایسه الگوی پراش اشعه X پروسکیت های تهیه شده با روش سل-ژل با پروسکیت های تهیه شده با روش هم رسوبی، کاملا مشهود است که، پروسکیت های تهیه شده با روش سل-ژل، اندازه کریستال های بزرگ تر نسبت به پروسکیت های تهیه شده با روش هم رسوبی دارند. این نتیجه از طریق معادله دبای-شرر نیز تایید شد. بلور های پروسکیت تهیه شده با روش سل-ژل اندازه ای بین ۳۵ تا ۴۰ نانومتر داشتند، در حالیکه بلور های پروسکیت های تهیه شده با روش هم رسوبی اندازه ای بین ۱۵ تا ۲۰ نانومتر داشتند.

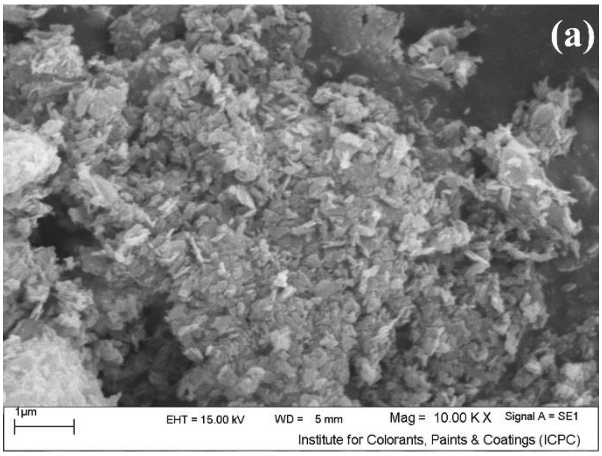
علاوه بر این، در شکل ۱ مشاهده می شود با افزایش نسبت Ce، در عین حال که شدت پیک ها کاهش می یابد، برخی پیک های کوچک ظاهر می شوند که گویای تشکیل و تجمع اکسید CeO_2 در کنار ساختار پروسکیتی می باشد.

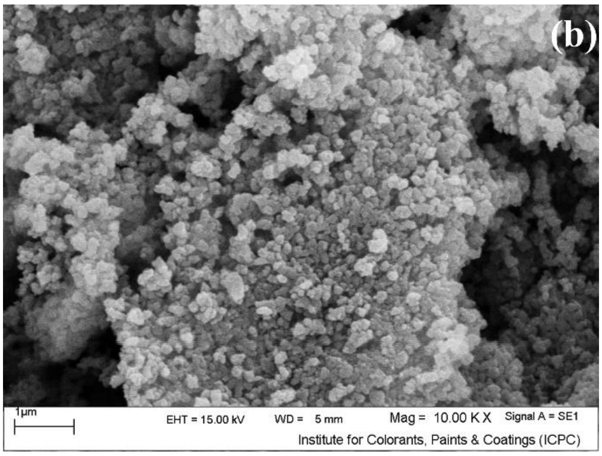
تصاویر SEM پروسکیت $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.1) تهیه شده با دو روش مختلف سل-ژل و همرسوبی در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق این تصاویر، پروسکیت تهیه شده با روش سل-ژل، ذرات کروی شکل با توزیع اندازه ذرات یکنواخت (کمتر از ۵۰ نانومتر) می باشند. اما پروسکیت تهیه شده با روش هم رسوبی، ذرات بی شکل با توزیع اندازه ذرات غیر یکنواخت (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) می باشند. این مشاهدات با نتایج XRD در تطابق است.

سطح ویژه و حجم تخلخل نمونه پروسکیت های تهیه شده با استفاده از آنالیز جذب نیتروژن با استفاده از ایزوترم BET تعیین شده و نتایج آن در جدول-۱ ارائه شده است. مطابق این نتایج، پروسکیت های تهیه شده با روش سل-ژل، سطح ویژه و حجم تخلخل بالاتری نسبت به پروسکیت های تهیه شده با روش هم رسوبی دارند. ضمنا، با افزایش نسبت Ce در ساختار نمونه های تهیه شده با هر دو روش، سطح ویژه و حجم تخلخل کاهش می یابد.

جدول ۱- مقادیر سطح ویژه و حجم تخلخل

نمونه های تهیه شده با روش هم رسوبی	سطح ویژه $m^2.g^{-1}$	حجم تخلخل $cm^3.g^{-1}$
$LaFeO_3$	۳۸	۰/۱۶۵
$La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.05)	۳۷	۰/۱۶۰
$La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.1)	۳۴	۰/۱۵۳
$La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.2)	۳۰	۰/۱۵۱
نمونه های تهیه شده با روش هم رسوبی	سطح ویژه $m^2.g^{-1}$	حجم تخلخل $cm^3.g^{-1}$
$LaFeO_3$	۲۳	۰/۱۳۷
$La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.05)	۲۱	۰/۱۳۱
$La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.1)	۱۹	۰/۱۳۰
$La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.2)	۱۸	۰/۱۲۵





شکل ۲- تصاویر SEM پروسکیت های $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.1) تهیه شده با روش: (a) هم رسوبی، (b) سل-ژل

نتیجه گیری

پروسکیت های $LaFeO_3$ و (y=0.05, 0.1 and 0.2) $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ با دو روش محتلف سل-ژل و هم رسوبی تهیه شد. مطابق نتایج XRD، پروسکیت های تهیه شده با روش سل-ژل، اندازه کریستال های بزرگ تر نسبت به پروسکیت های تهیه شده با روش هم رسوبی داشتند. ضمنا با افزایش نسبت y، برخی پیک های کوچک ظاهر شدند که گویای تشکیل و تجمع اکسید CeO_2 در کنار ساختار پروسکیتی است. تصاویر SEM نشان داد که پروسکیت تهیه شده با روش سل-ژل، ذرات کروی شکل با توزیع اندازه ذرات یکنواخت (کمتر از ۵۰ نانومتر) داشتند. ضمنا این پروسکیت ها، سطح ویژه و حجم تخلخل بالاتری نسبت به پروسکیت های تهیه شده با روش هم رسوبی داشتند.

منابع

[1] Hosseini S.A., Sadeghi M.T., Alemi A., Niaei A., Salari D., Kafi-Ahmadi L., Synthesis, characterization, and performance of LaZnxFe1-xO3 perovskite nanocatalysts for toluene combustion, *Chin., J. Catal., 31:* 747 (2010).

[2] Huang H., Liu Y., Tang W., Chen Y., Catalytic activity of nanometer La1− xSrxCoO3 (x= 0, 0.2) perovskites towards VOCs combustion. *Catal. Commun. 9:* 55 (2008).

[3] Pham T.D., Lee B.K., Selective removal of polar VOCs by novel photocatalytic activity of metals co-doped TiO2/PU under visible light, *Chem. Eng. J.* 307: 63-73 (2017).

[4] Jansson I., Kobayashi K., Hori H., Sánchez B., Ohtani B., Suárez S., Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC. *Catal. Today.* 287: 22-9 (2017).

[5] Tobaldi D., Piccirillo C., Rozman N., Pullar R., Seabra M., Škapin A.S., Castro P.M., Effects of Cu, Zn and Cu-Zn addition on the microstructure and antibacterial and photocatalytic functional properties of Cu-Zn modified TiO2 nano-heterostructures. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 330: 44-54 (2016).

[6] Chen Y.C., Katsumata K., Chiu Y.H., Okada K., Matsushita N., Hsu Y., ZnO–graphene composites as practical photocatalysts for gaseous acetaldehyde degradation and electrolytic water oxidation. *Appl. Catal. A: General,* 490: 1-9 (2015).

[7] Hosseini S.A., Salari D., Niaei A., Oskoui S.A., Physical–chemical property and activity evaluation of LaB0. 5Co0. 5O3 (B= Cr, Mn, Cu) and LaMnxCo1−xO3 (x= 0.1, 0.25, 0.5) nano perovskites in VOC combustion. *J. Ind. Eng. Chem.* 19: 1903-1909 (2013).

[8] Grabowska E., Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review. *Appl. Catal. B: Environ.* 186: 97-126 (2016).

[9] Chen J., He Z., Li G., An T., Shi H., Li Y., Visible-light-enhanced photothermocatalytic activity of ABO3-type perovskites for the decontamination of gaseous styrene. *Appl. Catal. B: Environ.* 209: 146-154 (2017).

[10] Abbas N., Hussain M., Russo N., Saracco G., Studies on the activity and deactivation of novel optimized TiO2 nanoparticles for the abatement of VOCs. *Chem. Eng. J.* 175: 330- 40 (2011).

Preparation and Characterization of $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ Perovskites Obtained from Different Methods

Seyed Mahdi Mousavi [a]*, Abbas Aghaeinejad-Meybodi [b]

[a]*Department of applied chemistry, faculty of chemistry, university of kashan, Kashan, Iran*

[b]*Departmen of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

Double oxides are one of the two major groups of mixed oxides. Perovskites are defined here as double oxides having perovskite (ABO3) and related structures. Because of their thermal stability and a variety of physical and chemical properties, which can be controlled by choosing constituent elements, they are widely used as catalysts as well as electronic and magnetic materials. This article reports the physico-chemical properties of $LaFeO_3$ and substituted $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ (y=0.05, 0.1 and 0.2) were prepared by of oxidative precipitation and comparison of its performance with that of obtained from conventional sol gel method. The prepared perovskites were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy. The XRD results (fig. 1) shows the crystallite size of perovskites prepared by sol gel was larger than those prepared by oxidative precipitation.

Keywords: Perovskites; Precipitation; Sol-gel.

*Corresponding author: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

مقاله ۱۰۶۶

بررسی فعالیت سونوکاتالیزوری نانوکامپوزیت مولیبدن دی‌سولفید/ بیوچار برای حذف رنگ آبی اسیدی ۷

مهسا دست‌برهان، سمیرا عارفی اسکوئی، علیرضا ختائی*

آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای پیشرفته‌ی تصفیه‌ی آب و پساب، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

چکیده: *در این کار پژوهشی، سنتز نانوکامپوزیت MoS_2/biochar (MoS_2/BC) و استفاده از آن به عنوان یک سونوکاتالیزور کارآمد برای تخریب و معدنی‌سازی رنگ Acid blue 7(AB7) گزارش شده است. به منظور بررسی ساختار کریستالی، مورفولوژی و گروه‌های عاملی سطحی، نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM و FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین تاثیر دو پارامتر عملیاتی مهم یعنی مقدار کاتالیزور و غلظت اولیه‌ی آلاینده، بر راندمان تخریب رنگ AB7 بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که راندمان حذف سونوکاتالیزوری AB7 با افزایش مقدار کاتالیزور و همچنین کاهش غلظت اولیه‌ی آلاینده، افزایش می‌یابد. بنا به بررسی‌های صورت‌گرفته، فرآیند سونوکاتالیزوری ناهمگن در حضور سونوکاتالیزور MoS_2/BC قادر به حذف ٪ ۹۴/۷ از آلاینده‌ی رنگی AB7 در مدت ۴۰ دقیقه و تحت شرایط بهینه‌ی عملیاتی، یعنی غلظت 1/5 g/L از کاتالیزور و غلظت 20 mg/L از آلاینده، می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *تصفیه‌ی آب، سونوکاتالیزور، نانوکامپوزیت، مولیبدن دی‌سولفید، بیوچار.*

مقدمه

در دهه‌های اخیر، با پیشرفت سریع اقتصاد وکشاورزی و صنعتی شدن جوامع، آب به منبعی کمیاب تبدیل شده و نگرانی‌هایی در خصوص تصفیه‌ی مناسب و احیای آن ایجاد شده است. حضور گسترده‌ی رنگ‌های آلی در فاضلاب‌های صنعتی حاصل از صنایع چرم، کاغذ، نساجی و همچنین صنایع غذایی، دارویی و آرایشی منجر به آلودگی قابل توجه محیط زیست می‌شود [۱]. این پساب‌های آلوده به رنگ‌های آلی، شامل رنگدانه‌های بسیار سمی و غیرقابل تجزیه‌ی بیولوژیکی می‌باشند که گروه‌های عاملی آروماتیک داشته و برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده مضر هستند. بسیاری از این آلاینده‌های رنگی با نور، اکسیژن، اسیدها و بازها واکنش نداده و در نتیجه در محیط باقی می‌مانند [۲]. همین امر به حذف ناقص آن‌ها توسط سیستم‌های تصفیه‌ی فاضلاب موجود، منجر می‌شود. بیشتر تصفیه‌خانه‌های فاضلاب از روش‌های بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه‌ی آب استفاده می‌کنند که به دلیل ساختار مولکولی پیچیده، عدم امکان تجزیه‌ی بیولوژیکی و غلظت کم این آلاینده‌ها در فاضلاب، روش‌های مذکور برای تصفیه‌ی آن‌ها مؤثر نیستند [۳]. امروزه

*a_khataee@tabrizu.ac.ir

فناوری‌های پیشرفته‌ی تصفیه‌ی آب از طریق فرآیندهای اکسایش پیشرفته مانند اکسایش فنتون، اوزوناسیون، اکسایش الکتروشیمیایی، فرآیند فوتوکاتالیزوری، فرآیند سونوکاتالیزوری و فرآیند سونوفوتوکاتالیزوری به‌عنوان راهکاری موثر برای تصفیه‌ی آب و فاضلاب، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. طی این فرآیندها گونه‌های رادیکالی با عملکرد غیرانتخابی و دارای حداقل یک الکترون جفت‌نشده مانند رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$)، آنیون رادیکال سوپراکسید ($^{\bullet}O_2^-$)، رادیکال هیدروپراکسیل ($HOO^{\bullet}$) و یا رادیکال آلکوکسیل ($^{\bullet}OR$) تشکیل شده و با آلاینده‌ها وارد واکنش می‌شوند. رادیکال هیدروکسیل به دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالای خود (با پتانسیل اکسایش ۲/۸ ولت) نسبت به سایر گونه‌ها بیشتر مورد توجه بوده و تولید آن پدیده‌ای مهم در از بین بردن آلاینده‌ها با استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته به شمار می‌رود. حضورکاتالیزور در فرآیندهای اکسایش پیشرفته مقدار این عوامل اکسیدکننده‌ی پرقدرت را افزایش داده و تخریب آلاینده‌ها را تسریع می‌کند [۴]. در میان انواع فرآیندهای اکسایش پیشرفته، استفاده از تابش امواج اولتراسونیک به دلیل عملکرد ساده، کاهش مصرف مواد شیمیایی و کاربرد گسترده‌ی آن در برابر انواع مختلف آلاینده‌ها، بسیار مورد توجه است [۵]. تاکنون گروه‌های تحقیقاتی زیادی بر روی مواد سونوکاتالیزور تمرکز کرده‌اند. در بین این مواد، مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) به‌دلیل پایداری شیمیایی خوب و مورفولوژی قابل تنظیم، به طور گسترده‌ای در سال‌های اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است. تابش امواج اولتراسونیک، منجر به تشکیل زوج‌های الکترون-حفره در این کاتالیزور نیمه هادی می‌شود که بازترکیبی این زوج‌ها در سطح توده‌ی کاتالیزوری، راندمان واکنش سونوکاتالیزوری را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، تراکم کم و فعالیت ضعیف سایت‌های فعال MoS_2 کاربرد گسترده‌ی آن را در زمینه فرآیندهای سونوکاتالیزوری محدود کرده است. از طریق ترکیب کردن MoS_2 با مواد کربنی مختلف می‌توان بر این مسائل غلبه کرده و یک سونوکاتالیزور کارآمدتر ایجاد نمود [۶]. از این رو، در کار پژوهشی حاضر برای بهبود خواص سونوکاتالیزوری MoS_2، کامپوزیت آن با بیوچار به روش هیدروترمال سنتز گردید و در فرآیند سونوکاتالیزوری ناهمگن برای حذف ماده‌ی رنگزای آبی اسیدی ۷ (AB7) به کار گرفته شد. همچنین تاثیر پارامترهایی مانند مقدار کاتالیزور و غلظت اولیه‌ی آلاینده بر راندمان حذف سونوکاتالیزوری بررسی شد.

بخش تجربی

سنتز نانوکامپوزیت MoS_2/BC

برای سنتز نانوکامپوزیت از یک روش هیدروترمال ساده بهره گرفته شد [۷]. به طور خلاصه، مقدار ۱/۲۳ گرم نمک سدیم مولیبدات دوآبه و ۱/۵۲ گرم تیواوره به ۶۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شده و تا انحلال کامل هم زده شد. سپس مقدار ۰/۰۸ گرم از بیوچار به محلول فوق اضافه شده و به مدت حداقل نیم ساعت با همزن مغناطیسی به شدت همزده شد تا ذرات بیوچار به خوبی در مخلوط واکنشی پراکنده شوند. سپس مخلوط حاصل به یک اتوکلاو تفلونی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت در آونی با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتیگراد قرار گرفت. درنهایت رسوب سیاهرنگ نانوکامپوزیت با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شده و پس از شست‌وشو با آب مقطر، در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد خشک گردید. MoS_2 خالص نیز به روش مشابه و بدون اضافه کردن بیوچار، سنتز گردید.

بررسی فعالیت سونوکاتالیزوری

به منظور بررسی فعالیت سونوکاتالیزوری، مقدار معینی از نانوکامپوزیت سنتز شده به درون یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر از آلاینده‌ی AB7 با غلظت مشخص اضافه گردید. سپس ظرف واکنش در یک حمام التراسونیک با توان ۱۵۰ وات، تحت تابش امواج التراسونیک قرار گرفته و واکنش سونوکاتالیزوری آغاز شد. افزایش دمای حمام التراسونیک در طی فرآیند، با افزودن یخ به درون آب حمام، کنترل گردید. در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه، از ظرف واکنش نمونه برداری شده و مقدار جذب نمونه‌های حاصل توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در

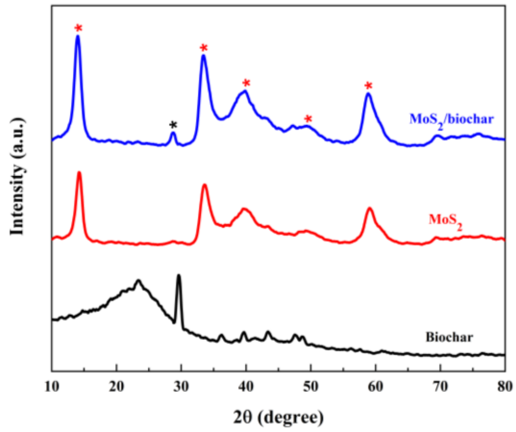
طول موج ماکزیمم ۶۳۰ نانومتر قرائت گردید. سپس راندمان حذف با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه شد:

$$DE\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

نتایج و بحث

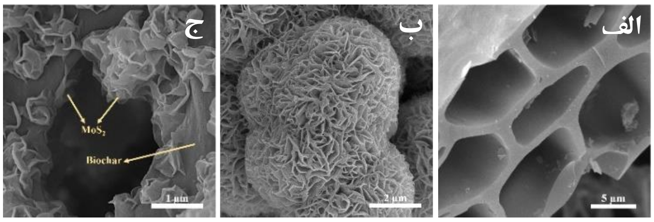
شناسایی و بررسی خواص نانوکامپوزیت

شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس MoS_2، بیوچار و نانوکامپوزیت MoS_2/BC را نشان می‌دهد. به وضوح می‌توان دریافت که نانوکامپوزیت MoS_2/BC همان ساختار کریستالی MoS_2 را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش هر دو نانوساختار در θ۲ های معادل ۱۴/۱۲، ۳۳/۴۲، ۳۹/۹۷، ۴۹/۷۲ و ۵۸/۸۷ درجه دیده می‌شوند که به بازتاب صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۳)، (۱۰۵) و (۱۱۰) در MoS_2 هگزاگونال نسبت داده می‌شوند [۸ و۹]. این نتایج نشان می‌دهد که سنتز MoS_2 بر روی بستر کربنی بیوچار، تاثیری روی ساختار کریستالی آن نداشته است. همچنین یک پیک پراش دیگر برای نانوکامپوزیت در °۲۸/۸۷ = θ۲ مشاهده شده است که مربوط به صفحه (۱۰۴) فاز $CaCO_3$ در بیوچار است. پیک‌های مشاهده شده در طیف بیوچار وجود فازهای SiO_2 و $CaCO_3$ را به اثبات می‌رساند [۱۰ و۱۱]. فضای بین لایه‌ای نانوصفحات MoS_2 با استفاده از معادله‌ی براگ محاسبه گردید و اندازه‌ی آن به ازای پیک مستقر در °۱۴/۱۲ = θ۲، به مقدار ۰/۶۲۶ نانومتر به دست آمد.



شکل ۱- طیف XRD نانوکامپوزیت و اجزای سازنده‌ی آن.

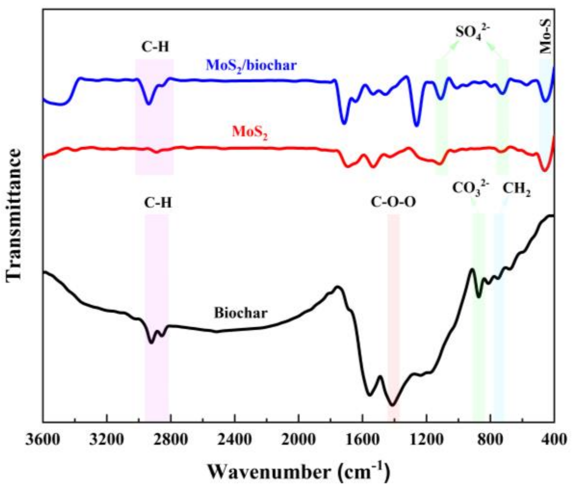
به منظور بررسی مورفولوژی سطحی نمونه‌ها تصاویر SEM آن‌ها به دست آمد. شکل ۲-الف ساختار متخلخل و لانه‌زنبوری بیوچار را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲-ب نشان داده شده است، نانوصفحات MoS_2 با ضخامت نسبی ۵۲ نانومتر در یک ساختار یکنواخت گل‌مانند آرایش یافته‌اند. قطر این ساختارهای گل‌مانند درحدود ۶-۳ میکرومتر می‌باشد. با بررسی تصویر SEM نانوکامپوزیت که در شکل ۲-ج نشان داده شده است، می‌توان دریافت که نانوصفحات MoS_2 به طور موفقیت-آمیزی بر روی سطح بیوچار و همچنین در داخل حفرات آن سنتز شده‌اند.



شکل ۲- تصاویر SEM الف) بیوچار، ب) MoS_2 و ج) نانوکامپوزیت MoS_2/BC.

به منظور بررسی گروه‌های عاملی سطحی نانوساختارها از آنالیز FT-IR استفاده شد که طیف‌های مربوط به آن در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های جذبی مختلفی برای بیوچار در اعداد موجی ۶۷۸، ۷۴۴، ۸۷۱، ۱۴۲۵، ۲۸۵۶ و ۲۹۲۰ cm^{-1} مشاهده شده است که می‌توان آن‌ها را به ترتیب به ارتعاش خمشی Si-O-Si، ارتعاش خمشی CH_2، ارتعاش خمشی CO_3^{2-}، ارتعاش کششی گروه C-O-O، و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H نسبت داد [۱۲ و ۱۳]. پیک جذبی شناسایی شده در ۴۵۵ cm^{-1} برای MoS_2 و نانوکامپوزیت MoS_2/BC می‌تواند ناشی از ارتعاش پیوند Mo-S باشد [۱۴]. پیک‌های جذبی مشاهده‌شده در بالاتر از ۶۰۰ cm^{-1} (۷۲۷ cm^{-1} و ۱۱۱۱) می‌توانند در نتیجه‌ی تشکیل گروه-های سولفاتی باشند که در اثر اکسیداسیون سطحی MoS_2 در تماس با هوا ایجاد می‌شوند [۱۵]. پیک‌های جذبی مشاهده شده در ۱۶۳۹ cm^{-1} و ۳۴۹۰ برای نانوکامپوزیت، می‌توانند مربوط به ارتعاش خمشی و کششی مولکول‌های آب جذب شده باشند [۱۶]. دو باند جذبی مشاهده شده در اعداد موجی ۲۸۴۱ cm^{-1} و

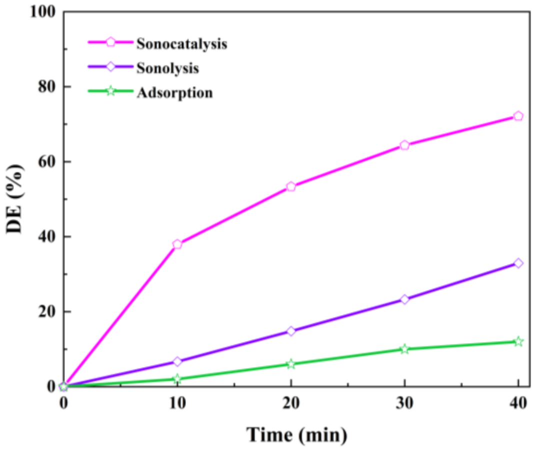
۲۹۳۹ را می‌توان به کشش متقارن و نامتقارن پیوند C-H نسبت داد.



شکل ۳- طیف FT-IR نانوکامپوزیت و اجزای سازنده‌ی آن.

مقایسه‌ی کارایی فرآیندهای سونولیز، جذب سطحی و سونوکاتالیزوری

آزمایش‌های کنترلی اولیه‌ای به منظور مقایسه‌ی کارایی فرآیندهای مختلف در حذف رنگ AB7 انجام شد. نتایج مربوط به این آزمایش‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل، فرآیند جذب سطحی نقش ناچیزی در حذف رنگ AB7 دارد و همچنین فرآیند التراسونیک به تنهایی، به دلیل تولید اندک رادیکال‌های فعال، نقش قابل توجهی در تخریب آلاینده ایفا نمی‌کند. این در حالی است که فرآیند سونوکاتالیزوری بالاترین راندمان تخریب را نشان می‌دهد که می‌توان این عملکرد بالا را به تشکیل زوج‌های الکترون-حفره در سطح کاتالیزور نسبت داد. حفرات تولید شده قادرند که مولکول‌های آب را به رادیکال $^{\bullet}OH$ اکسید کنند و از این طریق یا به‌طور مستقیم، مولکول‌های آلاینده را تخریب کنند. الکترون‌ها نیز می‌توانند با احیای اکسیژن محلول در آب، رادیکال‌های فعال $O_2^{\bullet-}$ را تولید کنند که به نوبه‌ی خود در تخریب آلاینده‌ی هدف نقش دارند [۱۷].



شکل ٤- مقایسه کارایی فرآیندهای مختلف در حذف رنگ AB7.
(غلظت آلاینده: ۲۰ mg/L، غلظت کاتالیزور: ۰/۵ g/L)

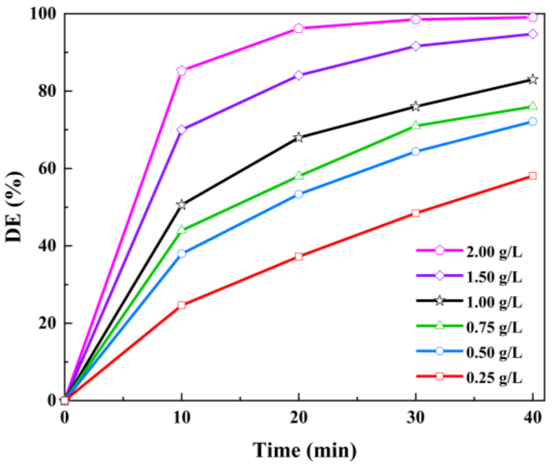
بررسی اثر مقدار کاتالیزور در راندمان حذف سونوکاتالیزوری

تاثیر غلظت کاتالیزور MoS_2/BC بر راندمان تخریب رنگ AB7 مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). همانطور که نتایج نشان می‌دهد، افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۲۵ g/L تا ۲ g/L منجر به افزایش راندمان تخریب آلاینده‌ی هدف می‌شود که می‌توان علت آن را به افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس کاتالیزور و به دنبال آن افزایش تولید گونه‌های رادیکالی فعال، نسبت داد [۱۸]. از آنجایی که با تغییر مقدار کاتالیزور از ۱/۵ g/L به ۲ g/L افزایش ناچیزی در راندمان تخریب آلاینده ایجاد می‌شود، انتخاب مقدار ۱/۵ g/L به عنوان غلظت بهینه از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر خواهد بود. این مقدار از کاتالیزور قادر به حذف ۹۴/۷٪ از آلاینده‌ی هدف در مدت زمان ۴۰ دقیقه می‌باشد.

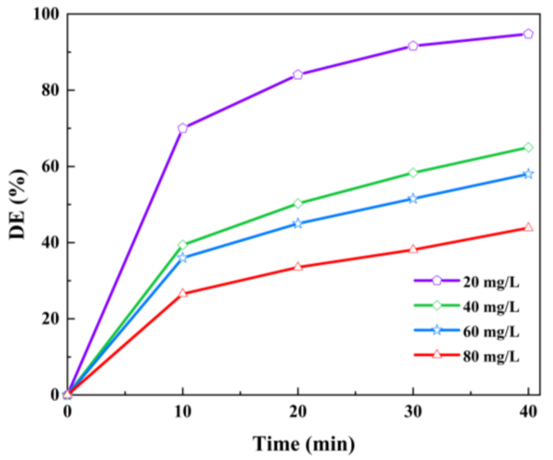
بررسی اثر غلظت اولیه‌ی آلاینده در راندمان حذف سونوکاتالیزوری

از آنجایی‌که غلظت آلاینده‌ها نقش مهمی در فرآیندهای تصفیه‌ی آب دارد، تاثیر غلظت اولیه‌ی رنگ AB7 بر راندمان تخریب سونوکاتالیزوری، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج ارائه-شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آلاینده از ۲۰ mg/L به ۸۰ mg/L، راندمان تخریب آلاینده به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. چون با افزایش غلظت آلاینده،

کاتالیزور نمی‌تواند سایت‌های فعال کافی برای تولید گونه‌های رادیکالی موثر در تخریب آلاینده را فراهم نماید [۱۹].



شکل ۵- بررسی اثر غلظت‌های مختلف کاتالیزور MoS_2/BC بر کارایی حذف سونوکاتالیزوری AB7. (غلظت آلاینده: ۲۰ mg/L)



شکل ۶- بررسی اثر غلظت‌های مختلف آلاینده‌ی AB7 بر کارایی حذف سونوکاتالیزوری آن. (غلظت کاتالیزور: ۱/۵ g/L)

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت MoS_2/BC با استفاده از یک روش هیدروترمال ساده سنتز شد و خواص ساختاری آن با استفاده از تکنیک‌های XRD، SEM و FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت. این نانوکامپوزیت فعالیت سونوکاتالیزوری بالایی برای حذف آلاینده‌ی AB7 نشان داد. راندمان حذف سونوکاتالیزوری AB7 با افزایش مقدار کاتالیزور و همچنین کاهش غلظت اولیه‌ی آلاینده، افزایش نشان داد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که فرآیند سونوکاتالیزوری ناهمگن در حضور سونوکاتالیزور MoS_2/BC قادر به حذف ٪۹۴/۷ از آلاینده‌ی رنگی AB7 در مدت ۴۰ دقیقه و تحت شرایط بهینه‌ی عملیاتی، یعنی غلظت ۱/۵ g/L از کاتالیزور و غلظت ۲۰ mg/L از آلاینده، می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز به دلیل حمایت‌های انجام گرفته اعلام می‌دارند.

منابع

[1] Rafiq A., Ikram M., Ali S., Niaz F., Khan M., Khan Q., Maqbool M. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, *J. Ind. Eng. Chem.*, 97: 111-128 (2021).

[2] Peter D.N., Pushpakumar R., Jayaseelan E., Ananthi N. Ordered cubic mesoporous KIT-5 functionalized with g-C_3N_4 nano particles for the complete discoloration and degradation of cationic dye, *Mater. Today Proc.*, (2020).
DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.162

[3] Sheng C., Nnanna A.G.A., Liu Y., Vargo J.D. Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system, *Sci. Total Environ.*, 550: 1075-1083 (2016).

[4] Yap H.C., Pang Y.L., Lim S., Abdullah A.Z, Ong H.C., Wu C.H. A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16: 601-628 (2019).

[5] Karaca M., Kiranşan M., Karaca S., Khataee A., Karimi A. Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite, *Ultrason. Sonochem.*, 31: 250-256 (2016).

[6] Zou L., Qu R., Gao H., Guan X., Qi X., Liu C., Zhang Z., Lei X. MoS_2/RGO hybrids prepared by a hydrothermal route as a highly efficient catalytic for sonocatalytic degradation of methylene blue, *Results Phys.*, 14: 102458 (2019).

[7] Miao H., Hu X., Sun Q., Hao Y., Wu H., Zhang D., Bai J., Liu E., Fan J., Hou X. Hydrothermal synthesis of MoS_2 nanosheets films: Microstructure and formation mechanism research, *Mater. Lett.*, 166: 121-124 (2016).

[8] Zhang X., Huang X., Xue M., Ye X., Lei W., Tang H., Li C. Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS_2 microspheres, *Mater. Lett.*, 148: 67-70 (2015).

[9] Chang K., Chen W. In situ synthesis of MoS_2/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries, *Chem. Commun.*, 47: 4252-4254 (2011).

[10] Qiu X., Fang Z., Liang B., Gu F., Xu Z. Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres, *J. Hazard. Mater.*, 193: 70-81 (2011).

[11] Jin D., Yue L. Tribological properties study of spherical calcium carbonate composite as lubricant additive, *Mater. Lett.*, 62: 1565-1568 (2008).

[12] Mostafa N.Y., Shaltout A.A., Omar H., Abo-El-Enein S.A. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1nm tobermorites, *J. Alloys Compd.*, 467: 332-337 (2009).

[13] Khataee A., Kayan B., Gholami P., Kalderis D., Akay S. Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using TiO_2-biochar nanocomposite, *Ultrason. Sonochem.*, 39: 120-128 (2017).

[14] Das R., Mishra H., Srivastava A., Kayastha A.M., Covalent immobilization of β-amylase onto functionalized molybdenum sulfide nanosheets, its kinetics and stability studies: A gateway to boost enzyme application, *Chem. Eng. J.*, 328: 215-227 (2017).

[15] Arefi-Oskoui S., Khataee A., Safarpour M., Vatanpour V. Modification of polyethersulfone ultrafiltration membrane using ultrasonic-assisted functionalized MoS_2 for treatment of oil refinery wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 238: 116495 (2020).

[16] Kumaresan L., Mahalakshmi M., Palanichamy M., Murugesan V. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Sr^{2+} doped TiO_2 nanoplates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49: 1480-1485 (2010).

[17] Qiu P., Park B., Choi J., Thokchom B., Pandit A.B., Khim J. A review on heterogeneous sonocatalyst for treatment of organic pollutants in aqueous phase based on catalytic mechanism, *Ultrason. Sonochem.*, 45: 29-49 (2018).

[18] Das R., Bhaumik M., Giri S., Maity A. Sonocatalytic rapid degradation of Congo red dye from aqueous solution using magnetic Fe^0/polyaniline nanofibers, *Ultrason. Sonochem.*, 37: 600-613 (2017).

[19] Hu S.B., Li L., Luo M.Y., Yun Y.F., Chang C.T., Aqueous norfloxacin sonocatalytic degradation with multilayer flower-like ZnO in the presence of peroxydisulfate, *Ultrason. Sonochem.*, 38: 446-454 (2017).

Investigation on the Sonocatalytic Activity of MoS_2/Biochar Nanocomposite for Degradation of Acid Blue 7 dye

Mahsa Dastborhan, Samira Arefi-Oskoui, Alireza Khataee *

Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes,

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract*:*

In this research, synthesis of MoS_2/biochar (MoS_2/BC) nanocomposite and its application as an efficient sonocatalyst for degradation and mineralization of Acid blue 7 (AB7) dye has been reported. In order to investigate the crystalline structure, surface morphology and functional groups of the synthesized nanocomposite, it was evaluated using XRD, SEM and FT-IR analyzes. Also, the effect of two important operational parameters, namely the catalyst dosage and the initial concentration of contaminant, on the degradation efficiency of AB7 dye has been investigated. The results show that the sonocatalytic removal efficiency of AB7 enhances with increasing the amount of catalyst as well as decreasing the initial concentration of the contaminant. According to our study, the heterogeneous sonocatalytic process in the presence of MoS_2/BC sonocatalyst can remove 94.7% of AB7 in 40 minutes under optimal operating condition (the catalyst and contaminant dosages of 1.5 g/L and 20 mg/L, respectively).

Keywords: Water treatment; Sonocatalyst; Nanocomposite; Molybdenum disulfide; Biochar.

*Corresponding author: a_khataee@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۰۶۷ تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های هموژن اسیدی و بازی از روغن پسماند آشپزی

مریم حلمی*[۱]، فاطمه حلمی[۲]

۱- دانشکده علوم پایه و فناوری‌های همگرا، واحد علوم تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: *در این تحقیق، بیودیزل از روغن پسماند آشپزی با استفاده از کاتالیست بازی سدیم هیدروکسید وکاتالیست اسیدی اسید سولفوریک تهیه شد. اثر سه فاکتور اصلی درصد وزنی کاتالیست (wt%)، نسبت متانول به روغن و زمان (h) بر روی فرآیند ترانس-استریفیکاسیون بررسی شد . در شرایط بهینه بازده بیودیزل در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید نسبت ۱۰:۱ متانول به روغن، wt% ۲ کاتالیست و زمان 3h برابر با ۹۸٪ شد.* بیودیزل در حضور wt% ۴ کاتالیست اسید سولفوریک، نسبت ۱۰:۱ متانول به روغن و زمان h ۲۴ بازده نهایی بیودیزل برابر با ۸۵٪ شد. در پایان خواص فیزیکی و شیمیایی دو نمونه بیودیزل تولید شده اندازه‌گیری شد که کاملا مطابق با استاندارد *ASTM* بود.

واژه های کلیدی: *بیودیزل، واکنش ترانس‌استریفیکاسیون، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، روغن پسماند آشپزی*

مقدمه

بیودیزل نوعی سوختی سبز است که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خود می‌تواند جایگزین گازوئیل در موتورهای دیزلی شود. بیودیزل نسبت به سایر سوخت‌های فسیلی دارای مزایای دیگری است از جمله اینکه غیر سمی، تجدید پذیر و سازگار با محیط زیست است [۱].

بیودیزل شامل مخلوطی از مونو آلکیل استرهای اسید چرب است که از واکنش ترانس‌استریفیکاسیون و استریفیکاسیون منبع روغن تری‌گلیسرید با الکل کوتاه زنجیر (مانند متانول و اتانول) در حضور کاتالیست مناسب تولید می‌شود. در این فرآیند منبع روغن تری‌گلیسرید می‌تواند چربی حیوانات، روغن گیاهی تازه و یا مستعمل باشد [۲].

کاتالیست‌هایی که معمولا برای تولید بیودیزل استفاده می‌شوند به دو دسته اسیدی و بازی تقسیم می‌شوند [۳]. کاتالیستهای بازی مانند سدیم هیدروکسید (NaOH) و پتاسیم هیدروکسید (KOH) بیشتر در فرآیندهای تولید بیودیزل در مقیاس صنعتی استفاده می‌شوند. معمولا زمانی که از کاتالیست‌های هموژنی بازی استفاده می‌شود شرایط واکنش برای تولید بیودیزل در حالت ملایم است (دمای بین $50\ ^oC$ تا $65\ ^oC$).

استفاده از کاتالیست‌های هموژنی بازی دارای مزیت‌های دیگری است از جمله اینکه می‌تواند بیودیزل را با بازده بالا در مدت زمان کم تولید نماید اما ایرادی که به آن‌ها می‌گیرند این است که نسبت به کیفیت روغن اولیه حساس هستند یعنی اگر روغن حاوی مقادیر زیادی آب و اسید چرب باشد واکنش جانبی

*Maryam.helmi90@gmail.com

صابونی شدن اتفاق می‌افتد و بازده نهایی واکنش به شدت کاهش پیدا می‌کند [۴] همچنین برای خنثی‌سازی محصول به دفعات مکرر آبشویی نیاز است که منجر به تولید فاضلاب زیادی می‌شود [۵]. لذا برخی محققان برای تولید بیودیزل کاتالیست‌های هموژن اسیدی را پیشنهاد می‌دهند.

کاتالیست‌های هموژن اسیدی مانند اسید سولفوریک (H_2SO_4) و اسید کلریدریک (HCl) نسبت به کیفیت پایین روغن اولیه مقاوم هستند و می‌توانند فرآیند تولید بیودیزل را بدون واکنش جانبی صابونی شدن انجام دهند اما به دلیل خاصیت اسیدی خود موجب خوردگی را کتور می‌شوند [۶].

در این مطالعه بیودیزل با استفاده از دو نوع کاتالیست هموژن اسیدی اسید سولفوریک و بازی سدیم هیدروکسیدتولید شد. اثر سه فاکتور مهم زمان (h)، وزن کاتالیست (wt%) و نسبت متانول به روغن بر روی بازده بیودیزل بررسی گردید. در نهایت خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل‌های تولید شده با استاندارهای پیشنهادی ASTM اندازه‌گیری و مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

سدیم هیدروکسید (۹۵٪)، اسید سولفوریک (۹۲٪-۹۸٪)، سدیم سولفات (۹۰٪) و متانول (۹۸٪) از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند. روغن پسماند آشپزی از کافه‌تریا دانشکده فنی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم‌و تحقیقات جمع‌آوری شد.

آماده‌سازی روغن پسماند آشپزی

روغن پسماند آشپزی بدلیل اینکه دارای یکسری ناخالصی-های جامد است ابتدا توسط فیلتراسیون خلا جداسازی شد سپس به مدت ۳۰min در دمای ۸۰ ^{o}C حرارت دید و در مرحله پایانی سدیم‌سولفات به آن اضافه شد تا مرحبه آبگیری انجام شود.

تولید بیودیزل

ابتدا g ۵۰ روغن پسماند آشپزی که در مرحله قبل تصفیه شده بود درون بالن دو دهانه که یک دهانه مجهز به دماسنج و دهانه دیگر متصل به مبرد است قرار داده شد، سپس مقادیر مختلف کاتالیست سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک (wt% ۴-۱) به آن اضافه گردید. در پایان نسبت‌های مولی متفاوت متانول به روغن (۶:۱، ۸:۱، ۱۰:۱ و ۱۲:۱) به مخلوط واکنش اضافه شد. چون قدرت کاتالیستی سدیم هیدوکسید و اسید سولفوریک با یکدیگر متفاوت است بنابراین زمان واکنش بر اساس قدرت هرکدام از کاتالیزورها انتخاب شد یعنی برای کاتالیست بازی سدیم هیدروکسید بازه‌ی زمانی h ۴-۱ و برای کاتالیست اسیدی اسیدسولفوریک بازه‌ی زمانی واکنش از h ۳۲-۱۲ انتخاب گردید. پس از اتمام زمان واکنش، مخلوط بیودیزل و گلیسرول درون قیف جداکننده ریخته شد تا دو فاز گردد، پس از گذشت مدت زمانی فاز بالا بیودیزل و فاز پایین گلیسرول کاملا از یکدیگر جدا شدند. فاز بالا به دفعات مکرر با آب مقطر شسته شد تا pH=۷ آن خنثی شود. بازده بیودیزل بر اساس معادله ۱ محاسبه شد.

$$\text{بازده بیودیزل} = (\text{وزن روغن}/\text{وزن بیودیزل}) \times 100 \qquad (۱)$$

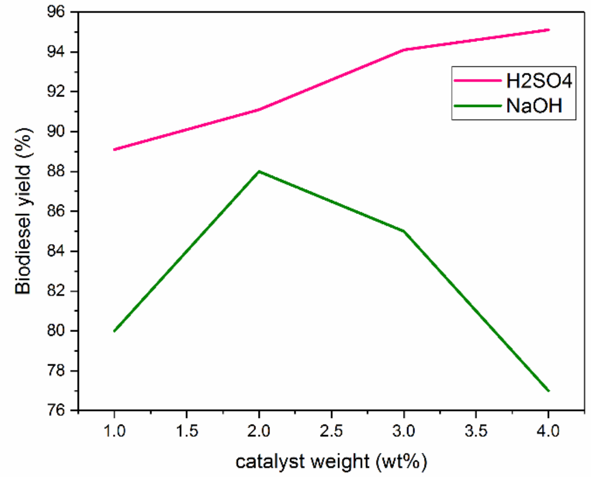
بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل

خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل‌های تولید شده بر اساس استاندارد ASTM (چگالی، ویسکوزیته، نقطه اشتعال، نقطه ابری و نقطه ریزش) اندازه‌گیری شد. نمونه بیودیزل تولید شده در تاریکی، دمای اتاق و درون شیشه‌ی در بسته نگهداری شد.

نتایج و بحث

اثر وزن کاتالیست بر روی بازده بیودیزل

بمنظور بررسی اثر وزن کاتالیست تمامی آزمایشها در مقدار ثابت نسبت متانول به روغن ۶:۱ و دمای ۶۵ C^{o} انجام شد. با افزایش وزن کاتالیست سدیم هیدروکسید از wt% ۱ تا wt% ۲ در مدت زمان h ۲ بازده بیودیزل از ۸۰٪ تا ۸۸٪ افزایش یافت. برای کاتالیست اسیدسولفوریک نیز با افزایش مقدار کاتالیست از wt% ۱ تا wt% ۴ در مدت زمان h ۱۶ بازده از ۷۰٪ به ۷۷٪ افزایش یافت. اما زمانی‌که کاتالیست بیشتر از این مقدار افزایش می‌یابد اثر چشمگیری بر روی بازده نداشته‌است لذا مقدار بهینه کاتالیست برای سدیم هیدروکسید wt% ۲ و برای اسید سولفوریک wt% ۴ انتخاب شد.



شکل ۱- اثر وزن کاتالیست بر روی بازده بیودیزل

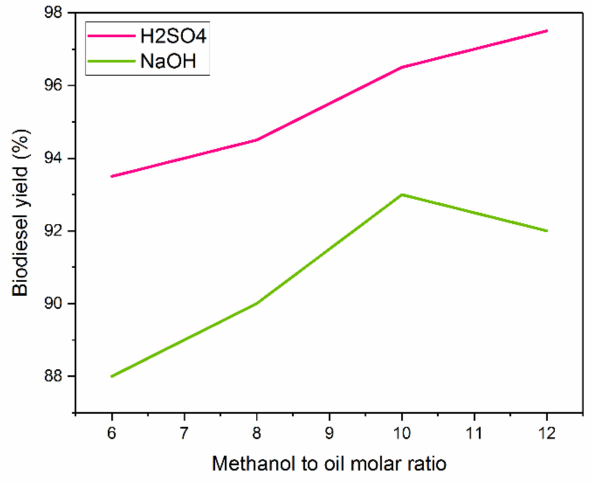
اثر نسبت مولی متانول به روغن بر روی بازده بیودیزل

یکی از مهترین فاکتورها برای تولید بیودیزل نسبت مولی الکل به روغن می‌باشد. برای هر دو کاتالیست سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک با افزایش نسبت مولی متانول به روغن از ۶:۱ به ۱۰:۱ بازده بیودیزل به ترتیب به ۹۳٪ و ۸۰٪ افزایش می‌یابد. بصورت تنوری برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون تنها به سه مول متانول نیاز است اما در حقیقت با افزایش متانول محصول بیودیزل بیشتری تولید می‌شود و واکنش به سمت تولید محصول هدایت می‌شود [۷]. اما زمانی که مقدار متانول بیشتر از ۱۰:۱ باشد بازده نهایی بیودیزل کاهش می‌یابد. حلمی و همکاران [۸] علت کاهش بازده را کاهش غلظت متانول به روغن دانسته‌اند. علاوه-براین بازیابی حلال متانول در نستهای بالا بسیار سخت است. بنابراین در ادامه کار مقدار بهینه متانول ۱۰:۱ انتخاب شد.

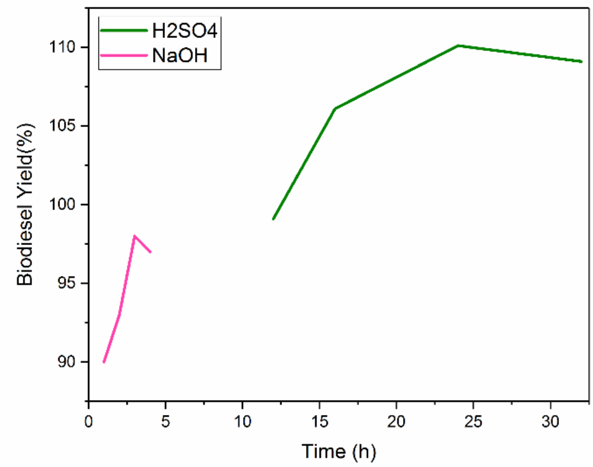
اثر زمان واکنش بر بازده بیودیزل

در این بخش، چون قدرت کاتالیستی سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک با یکدیگر فرق می کند بنابراین محدوده زمانی انتخاب شده برای هرکدام از این کاتالیست‌ها با یکدیگر متفاوت است.

همانطور که در شکل ۳ مشخص است . زمانی که کاتالیست سدیم هیدروکسید (نسبت مولی متانول به روغن ۱۰:۱، دمای ۶۵ C° و در حضور ۲ wt%) از ۱ تا ۳ ساعت افزایش یافت بازده برای با ۹۸٪ می‌شود و افزایش زمان از ۳ به ۴ ساعت تاثیر قابل مشاهده-ای بر روی بازده نداشت. برای کاتالیست اسید سولفوریک (نسبت مولی متانول به روغن ۱۰:۱، دمای ۶۵ C° و در حضور ۲ wt%) با افزایش زمان واکنش تا ۲۴ ساعت بازده برابر ۸۵٪ شد. افزایش مقدار زمان بیشتر از این مقدار باعث کاهش بازده بیودیزل شد چون واکتش استریفیکاسیون در زمان طولانی برگشت‌پذیر است [۹]. تمام ازمایشهای انجام شده در حضور کاتالیست بازی سدیم-هیدروکسید و اسیدی اسید سولفوریک به ترتیب در جدول ۲ و ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲- اثر نسبت متانول به روغن بر روی بازده بیودیزل



شکل ۳- اثر زمان بر روی بازده بیودیزل

جدول ۱- اثر متغیر زمان، وزن کاتالیست سدیم هیدروکسید و نسبت مولی الکل به روغن بر روی بازده بیودیزل

بازده بیودیزل(٪)	نسبت مولی الکل به روغن	زمان h	وزن کاتالیست wt%
۸۰	٦:۱	۲	۱
۸۸	٦:۱	۲	۲
۸۵	٦:۱	۲	۳
۷۷	٦:۱	۲	٤
۹۰	۸:۱	۲	۲
۹۳	۱۰:۱	۲	۲
۹۲	۱۲:۱	۲	۲
۹۰	۱۰:۱	۱	۲
۹۸	۱۰:۱	۳	۲
۹۷	۱۰:۱	٤	۲

جدول ۲- اثر متغیر زمان، وزن کاتالیست پتاسیم هیدروکسید و نسبت مولی الکل به روغن بر روی بازده بیودیزل

بازده بیودیزل(٪)	نسبت مولی الکل به روغن	زمان h	وزن کاتالیست wt%
۷۰	٦:۱	۱٦	۱
۷۲	٦:۱	۱٦	۲
۷۵	٦:۱	۱٦	۳
۷۷	٦:۱	۱٦	٤
۷۸	۸:۱	۱٦	٤
۸۰	۱۰:۱	۱٦	٤
۸۱	۱۲:۱	۱٦	٤
۷٤	۱۰:۱	۱۲	٤
۸۵	۱۰:۱	۲٤	٤
۸٤	۱۰:۱	۳۲	٤

خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل

خواص فیزیکی و شیمیایی روغن از اهمیت زیادی برخودار است زیرا عملکرد سوخت را در موتور دیزلی تعیین می‌کند. بنابراین در کار حاضر خواص فیزیکی و شیمیایی (چگالی، ویسکوزیته، نقطه اشتعال، نقطه ابری، نقطه ریزش ، عدد یدی و عدد صابونی) نمونه‌های بیودیزل تولید شده در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد و با مقادیر پیشنهادی استاندارد ASTM مقایسه گردید. هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقادیر بصورت متوسط گزارش شد و در جدول ۳ نشان داده شد. لازم به ذکر است که تمام مقادیر و خواص فیزیکی و شیمیایی به ترکیب اسید چرب اشباع و اشباع نشده روغن پسماند آشپزی بستگی دارد و بر روی احتراق سوخت بیودیزل درون موتورهای دیزلی اثر قابل توجهی می‌گذارد. ترکیب و درصد اسیدهای چرب اشباع و غیر اشباع روغن پسماند در گزارش حلمی و همکاران [۱۰] آمده است.

چگالی نمونه‌ها توسط ظرف پیکنومتر با ظرفیت ۵۰ mL بر اساس معادله ۲ اندازه‌گیری شد.

$$density = A_1 - A_2 / A_2 - A_1 \times Densityofwater \qquad (۲)$$

در این معادله A_1 وزن پیکنومتر خالی، A_2 وزن پیکنومتر حاوی آب و A_3 وزن پیکنومتر حاوی بیودیزل است. چگالی آب نیز ۰/۹۹۷ kg/m^3 در نظر گرفته شد. برای یک سوخت خوب هرچه چگالی کمتر باشد بهتر است زیرا اتمیزه شدن سوخت در موتورهای دیزلی صورت می‌گیرد و دوده‌ی کمتری تولید می‌شود و موتور با حداکثر قدرت کار می‌کند [۱۱]. بر اساس جدول ۳ مقادیر چگالی برای بیودیزل تولید شده با سدیم هیدروکسید برای با ۰/۸۸۸ kg/m^3 و برای اسید سولفوریک برابر با ۰/۸۸۵ kg/m^3 است. دلیل نزدیکی این مقادیر به این علت است که روغن اولیه یکسانی برای تولید بیودیزل استفاده می‌شود.

با استفاده از ویسکومتر ردوود ویسکوزیته نمونه‌های بیودیزل اندازه‌گیری و تمام آزمایشات در دمای ۴۰ C^o انجام شد. اثر ویسکوزیته در دمای پایین بسیار مهم است زیرا بر روی اتمیزه شدن سوخت اثر می‌گذارد [۱۲]. با استفاده از معادله ۳ ویسکوزیته را اندازه گیری می‌کنند.

$$V_k = 0.26t - 179 / t \qquad (۳)$$

که V_k ویسکوزیته و t زمان می باشد. بیودیزل‌های تولید شده در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک مقدار ویسکوزیته به ترتیب برابر با ۴/۵ cst و ۴/۳ cst می‌باشد که در محدوده تعیین شده در استاندارد ASTM می‌باشند.

نقطه اشتعال حداقل دمایی است که سوخت تبدیل به بخار می‌شود. هرچه دمای اشتعال سوخت بالاتر باشد حمل‌ونقل و

ذخیره‌سازی سوخت ایمن‌تر است [۱۲]. تقطه اشتعال بیودیزل‌های تولید شده در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک به ترتیب برابر با ۱۳۲°C و ۱۳۰C° می‌باشد که در محدوده تعیین شده در استاندارد ASTM می‌باشند.

نقطه ابری حداقل دمایی است که سوخت شروع به کدر شدن می‌کندو نقطه ابری برای سوخت بیودیزل در حضور کاتالیست اسیدی و بازی به‌ترتیب برابر با ۲°C- است. نقطه ریزش حداقل دمایی است که سوخت شروع به ژلاتین شدن می‌کند و دیگر جریان ندارد را گویند که این مقدار برای هر دو بیودیزل تولید شده ۵ C°- می‌باشد. تمام خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های بیودیزل تولید شده مطابق با استاندارد ASTM است. همانطور که مشخص است خواص هر دو نمونه بیودیزل تولید شده توسط کاتالیست بازی سدیم هیدروکسید و کاتالیست اسیدی اسیدسولفوریک کاملا نزدیک به هم می‌باشد زیرا روغن خوراک اولیه هر دو روغن پسماند آشپزی است.

جدول ۳- خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل

خواص فیزیکی و شیمیایی	واحد	بیودیزل تولید شده با سدیم-هیدروکسید	بیودیزل تولید شده با اسید سولفوریک	ASTM
چگالی	Kg/m^3	۰/۸۸۸	۰/۸۸۵	۰/۸۸۱
ویسکوزیته	cst	٤/٥	٤/٣	۲ تا ٦
نقطه اشتعال	C°	۱۳۲	۱۳۰	حداقل ۱۳۰
نقطه ابری	C°	-۲	-۲	۱۲ تا ۳-
نقطه ریزش	C°	-۵	-۵	۱۰تا۱۵-

نتیجه گیری

در این مطالعه، واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن پسماند آشپزی در حضور دو نوع کاتالیست بازی سدیم هیدروکسید و اسیدی اسید سولفوریک انجام و اثر سه فاکتور اصلی درصد وزنی کاتالیست، نسبت متانول به روغن و زمان بر روی بازده بررسی شد. شرایط بهینه واکنش ترانس‌استریفیکاسیون در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید برابر با ۲ wt% وزنی کاتالیست، نسبت متانول به روغن ۶:۱ و زمان ۳ h بازده ۹۸٪ بدست آمد. بیودیزل در حضور ۴ wt% کاتالیست اسید سولفوریک، نسبت ۱۰:۱ متانول به روغن و زمان ۲۴ h با بازده نهایی بیودیزل ۸۵٪ تولید شد. خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولید شده مطابق با استاندارد ASTM بود. از آنجا که کاتالیست سدیم هیدروکسید در زمان کوتاه‌تری بیودیزل را با بازده بالاتری تولید کرد پیشنهاد می‌شود آن را به عنوان فاز فعال بر روی پایه‌های کاتالیزوری مختلف نشانده و در فرآیند تولید بیودیزل استفاده کنند.

منابع

[1] Sahabdheen A.B., Arivarasu A., Synthesis and characterization of reusable heteropoly acid nanoparticles for one step biodiesel production from high acid value waste cooking oil – Performance and emission studies, *Mater. Today: Proceedings 22:* 383-392 (2020).

[2] Samavi M., Ghobadian B., Ardjmand M., Seyfkordi A., Prediction of biodiesel properties and its characterization using fatty acid profiles, *Korean J. Chem. Eng. 33(7):* 2042-2049 (2016).

[3] Talebian-Kiakalaieh A., Amin N.A.S., Zarei A., Noshadi I., Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model, *Appl. Energy 102:* 283-292 (2013).

[4] Sulaiman N.F., Wan Abu Bakar W.A., Toemen S., Kamal N.M., Nadarajan R., In depth investigation of bi-functional, Cu/Zn/γ-Al2O3 catalyst in biodiesel production from low-grade cooking oil: Optimization using response surface methodology, *Renew. Energy 135:* 408-416 (2019).

[5] Tayebee R., Jarrahi M., H6P2W18O 62/Nanoclinoptilolite as an efficient nanohybrid catalyst in the cyclotrimerization of aryl methyl ketones under solvent-free conditions, *RSC Adv. 5(27):* 21206-21214 (2015).

[6] Wu X., Chen X., Guan H., Wang X., Chen L., A recyclable thermo-responsive catalytic system based on poly(N-isopropylacrylamide)-coated POM@SBA-15 nanospheres, *Catal. Commun. 51:* 29-32 (2014).

[7] Tan Y.H., Abdullah M.O., Kansedo J., Mubarak N.M., Chan Y.S., Nolasco-Hipolito C., Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones, *Renew. Energy 139:* 696-706 (2019).

[8] Helmi M., Tahvildari K., Hemmati A., Parametric optimization of biodiesel synthesis from Capparis spinosa oil using NaOH/NaX as nanoheterogeneous catalyst by response surface methodology, *Braz. J. Chem. Eng. 38:* 61-75 (2020).

[9] Halim S.F.A., Kamaruddin A.H., Fernando W.J.N., Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: Optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies, *Bioresour. Technol. 100(2):* 710-716 (2009).
[10] Helmi M., Tahvildari K., Hemmati A., Aberoomand Azar P., Safekordi A., Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM), *Fuel 287:* 119528 (2020).
[11] Helmi M., Hemmati A., Tahvildari K., Biodiesel Production from Amygdalus scoparia Using KOH/Al2O3 Catalyst: Optimization by Response Surface Methodology, *Iran. J. Energy Environ. 12(1):* 34-44 (2021).
[12] Sharma Dugala N., Singh Goindi G., Sharma A., Evaluation of physicochemical characteristics of Mahua (Madhuca indica) and Jatropha (Jatropha curcas) dual biodiesel blends with diesel, *J. King Saud Univ. Eng. Sci.* (2020).

Biodiesel Production Using Homogeneous Acid and Alkali Catalysts from Waste Cooking Oil

Maryam Helmi [a], **Fatemeh Helmi** [b]

[a] *Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

[b] *Chemical & Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this study, biodiesel samples were produced from waste cooking oil using sodium hydroxide as homogenous alkali catalyst and sulphuric acid as acid homogenous catalyst. The effect of three key parameters including catalyst weight (wt%), methanol to oil molar ration and time (h) were investigated in transesterification reaction. The biodiesel yield was 98% in present 2 wt% sodium, methanol to oil 10:1 and time of 3 h. when using 4 wt% sulphuric acid as catalyst, methanol to oil molar ratio of 10:1 and time of 24 h, the final yield of biodiesel was 85%. Finally, the physicochemical properties of biodiesel samples were measured and they have good agreement with ASTM standard.

Keywords: Biodiesel; Trans-esterification reaction; Ssodium hydroxide, Sulphuric acid, Waste cooking oil

*Corresponding author: maryam.helmi90@gmail.com

مقاله ۱۰۶۸

مقایسه عملکرد کاتالیست‌های نیکل مولیبدن بر روی مزوپور سیلیکا در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی برش‌های نفتی

سیده ساجده جعفریان امیری[۱]، حسن نیکخواه*[۲]، احمد توسلی[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران
۲- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: *در این پژوهش به منظور بررسی میزان فعالیت مواد مزوپوری سیلیکاتی اصلاح شده بر روی واکنش گوگردزدایی هیدروژنی، ماده مزوپور سیلیکای TUD-1 با یک روش ساده سنتز شد و ساختار آن با استفاده از یون‌های آلومینیوم (با سنتز نمونه Al-TUD-1) اصلاح گردید. مواد سنتز شده به عنوان پایه کاتالیست NiMo در فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی از دو برش نفتی دیزل سنگین و نفت سفید پالایشگاه تهران مورد استفاده قرار گرفتند. ویژگی‌های مختلف مواد و کاتالیست‌های سنتز شده با روش‌های BET و NH_3-TPD آنالیز شدند. نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده نشان دادند که کاتالیست NiMo/Al-TUD-1 بهترین عملکرد با راندمان‌های ۸۷/۶۸ و ۸۵/۰۳ به ترتیب برای خوراک‌های دیزل سنگین و نفت سفید داشته است، که این عملکرد به دلیل خواص بافتی مناسب شامل سطح ویژه نسبتا زیاد و اندازه حفرات بزرگ و همچنین میزان اسیدیته مناسب این کاتالیست نسبت به کاتالیست‌های دیگر می‌باشد.*

کلمات کلیدی: *گوگردزدایی هیدروژنی، نیکل مولیبدن کاتالیست، TUD-1، نفت سفید، دیزل سنگین*

مقدمه

انرژی؛ یک کلمه با پنج حرف، اما بزرگترین دغدغه دنیای امروز بشر. امروزه افزایش روز افزون جمعیت جهان و پیشرفت‌های شگرف جامعه بشری در زمینه‌های مختلف علمی که منجر به توسعه عظیم صنعت و تکنولوژی شده؛ بیش از هرچیز موکد این نکته است که نیاز جهان به انرژی و منابع آن روز به روز در حال افزایش است. همزمان با افزایش استخراج و استفاده از نفت سبک و محصولات میان تقطیر در صنعت حمل و نقل، نگرانی پیرامون آلایندگی این نوع سوخت‌ها نیز روز به روز در حال افزایش است و سازمانهای جهانی مربوط به حفاظت از محیط‌زیست به طور مداوم در حال تدوین قوانین زیست محیطی سخت‌تر در خصوص میزان آلایندگی سوخت و حامل‌های مختلف انرژی می‌باشند [۱]. به عنوان مثال میزان حد مجاز گوگرد در سوخت‌های مربوط به حمل و نقل از ۵۰۰ ppmw در سال‌های گذشته به ۱۵ ppmw و ۱۰ ppmw در سال ۲۰۰۹، بترتیب توسط ایالات متحده و اتحادیه اروپا (استاندارد یورو ۵) کاهش یافته است [۲]. گوگردزدایی هیدروژنی فرآیندی است که به طور گسترده برای حذف گوگرد از گاز طبیعی و محصولات فرآوری شده نفتی مانند بنزین، سوخت جت، نفت سفید، سوخت دیزل و روغن‌های سوختی استفاده می‌شود. فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی با شکسته شدن پیوند کربن–سولفور و تشکیل پیوندهای کربن–هیدروژن و هیدروژن–سولفور همراه خواهد بود؛ بنابراین یک فرآیند هیدروژنولیز محسوب می‌شود. در یک

hasan.nikkhah@ut.ac.ir

واحد گوگردزدایی صنعتی؛ مانند یک پالایشگاه، واکنش گوگردزدایی هیدروژنی در یک راکتور بستر ثابت، در یک دمای بالا در محدوده ۲۹۰ الی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، و یک فشار بالا در محدوده ۱۴ تا ۱۳۸ بار و در حضور کاتالیست مناسب که معمولا فلز مولیبدن همراه با پروموتر کبالت روی پایه گاما آلومینا (کاتالیست $CoMo/Al_2O_3$) است، انجام می‌شود. همچنین از فلز نیکل نیز به عنوان عامل پروموتر برای کاتالیست مولیبدن استفاده می‌شود (کاتالیست $NiMo/Al_2O_3$) و در مواردی که خوراک ورودی به واحد به سختی واکنش داده و فرآیند می‌شود (مثلا خوراک حاوی مقادیر زیاد از ترکیبات نیتروژنی)، مخلوطی از این دو کاتالیست استفاده خواهد شد [۳] که در واقع به راندمان کلی واکنش افزوده و منجر به رسیدن به میزان بالاتر حذف ترکیبات گوگردی می‌شود. سولفیدهای فلزی که به عنوان کاتالیست برای این فرآیند استفاده می‌شوند؛ بر روی یک ماده با مساحت سطح بالا به عنوان پایه قرار می‌گیرند. یک پایه بسیار مرسوم و پرکاربرد برای کاتالیست‌های فرآیند گاما آلومینا می‌باشد که در صنعت پالایشگاهی در سراسر جهان بسیار مرسوم و پرکاربرد است [۴]. اما امروزه از کاتالیستهای اسیدی با مساحت سطح بالا استفاده میشود. مزوپور سیلیکا TUD-1 (Technische Universiteit Delft) با ساختار اسفنجی با اندازه حفرات مزوپور برای ترکیبات گوگردی حجیم مناسب است اما میتوان با اصلاحاتی در ساختار آن فعالیت گوگردزدایی آن را بهبود بخشید [۵].

هدف از پژوهش حاضر؛ سنتز و بکارگیری پایه‌های جدید و با خواص مناسب برای کاتالیست فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی می‌باشد. به منظور این هدف؛ ماده مزوپور سیلیکای TUD-1 با استفاده از پیش ماده‌های مربوطه سنتز گردیده و ساختار آن توسط دو روش؛ یکی با وارد کردن دانه‌های زئولیت به مخلوط سنتزی مزوپور و سنتز پایه هیبریدی ZSM-5/TUD-1(ZT) و دیگری با واردکردن مستقیم پیش ماده آلومینیومی به مخلوط سنتزی مزوپور و سنتز مزوپور اصلاح شده Al-TUD-1، اصلاح و بهینه‌سازی شد. سپس عملکرد کاتالیست در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

ساخت کاتالیست

برای تهیه کاتالیست ابتدا باید پایه‌های کاتالیستی سنتز شود. برای تهیه پایه مزوپوری TUD-1 با استفاده از منبع سیلیکاتی تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به صورت زیر عمل شد: ابتدا مقدار مشخصی تری اتانول آمین و آب با هم مخلوط میشود. سپس به مخلوط بدست آمده فطره قطره TEOS اضافه شد. پس از حدود یک دقیقه هم خوردن مداوم مواد؛ محلول تترا اتیل آمونیوم هیدروکساید (TEAOH) به صورت قطره قطره به آرامی، ضمن هم خوردن، به مخلوط اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت توسط هم زن مغناطیسی به شدت هم زده شد تا ژل نسبتا شفاف بدست آید. سپس مخلوط ژل مانند به مدت ۲۴ ساعت دیگر درون آون با دمای ۹۸ درجه سانتی گراد خشک گردیدند. در مرحله بعد ماده خشک شده به درون یک اتوکلاو از جنس استیل ضدزنگ و با محفظه تفلونی منتقل گردیده و به مدت ۱۸ ساعت تحت دمای ۵± ۱۷۸ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس درون کوره تا دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۱۰ ساعت حرارت داده شد پس از مرحله کلسینه کردن، ماده مزوپور سیلیکای TUD-1 به صورت ذرات درشت کریستالی بی‌رنگ تا سفید رنگ بدست آمد.

برای تهیه این پایه نیز همه مراحل مربوط به سنتز TUD-1 تکرار شدند؛ با این تفاوت که در اینجا مقدار مشخصی از ترکیب آلومینیوم ایزوپروپوکساید در مخلوطی شامل اتانول و ایزوپروپانول (با کمی حرارت دیدن) حل شده و پیش از افزودن مخلوط آب و TEA در حین سنتز مزوپور، به TEOS در حال هم خوردن اضافه گردید. سپس ژل بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت سکون یافته و سپس به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک گردید و پس از آن نیز مراحل پخت هیدروترمال درون اتوکلاو و سپس مرحله کلسینه کردن نیز انجام شد تا مزوپور اصلاح شده نهایی بدست آید. مقدار آلومینیوم در ترکیب نهایی بدست آمده برابر با نسبت مولی Si/Al=50 انتخاب گردید؛ که بر اساس مقدار بهینه بدست آمده در مقالات برای فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی، می‌باشد.

پس از تهیه پایه‌های مورد نظر کاتالیست NiMo/TUD-1 و NiMo/Al-TUD-1 با استفاده از نمکهای آمونیوم هپتامولیبدات و نیکل نیترات به روش تلقیح تر سنتز شدند. درصد وزنی مولیبدن و نیکل به ترتیب برابر ۸ و ۲/۵ بود.

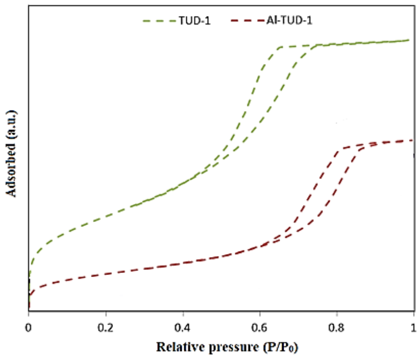
پس از سنتز کاتالیست‌ها، به منظور تعیین مشخصات آنها، آنالیزهای مشخصه یابی BET و NH_3-TPD رامان انجام شد.

نتایج و بحث

آنالیز مشخصه‌یابی نانوکاتالیست‌ها

جدول ۱ خواص بافتی و تخلخل نمونه‌ها که حاصل از ایزوترم‌های جذب–واجذب نیتروژن است را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رفت؛ مزوپور TUD-1 سنتز شده دارای مساحت سطح بالا و حجم و اندازه حفرات نسبتا بزرگی بوده که با مقادیر گزارش شده در پژوهش‌های دیگر مطابقت دارد [۵]. در نمونه Al-TUD-1 نیز اندازه و حجم حفرات و سطح ویژه نمونه نسبت به نمونه TUD-1 کاهش یافته است. کاهش در اندازه حفرات احتمالا به دلیل افزایش در ضخامت دیواره‌های مزوپور پس از وارد شدن Al به ساختار ماده است و نشان می‌دهد که بخشی از پیش ماده آلومینیومی به دیواره‌های مزوپور چسبیده و یا حفرات را مسدود کرده‌اند [۶].

شکل ۱ ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن را در دمای ۱۹۶- درجه سانتی گراد برای پایه‌های سنتز شده نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود؛ همه نمونه‌های مزوپوری (پایه‌های TUD-1، -Al-TUD) دارای ایزوترم نوع IV بودند که وجود ساختار مزوپوری را در این مواد تایید می‌کند [۷]. همچنین حلقه نوع H_2 در این نمونه‌ها دلالت بر ساختار حفرات نامنظم و بهم پیوسته دارد که ویژگی مزوپور TUD-1 می‌باشد [۸].



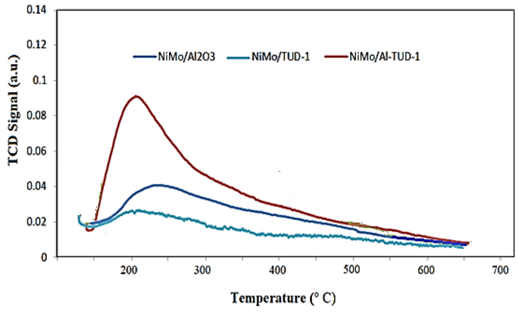
شکل ۱- ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن برای پایه‌های سنتز شده

در نمونه‌های کاتالیست NiMo تهیه شده، با بارگذاری فلزات نیکل و مولیبدن بر روی پایه‌ها، مقدار سطح ویژه و حجم حفرات نسبت به پایه‌های مربوطه کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند. دلیل این امر مسدود شدن حفرات و ساختار متخلخل پایه توسط فاز فعال کاتالیستی می‌باشد.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌های سنتزی

نمونه	سطح BET ($m^2 g^{-1}$)	میانگین اندازه (قطر) حفرات (nm)	حجم کل حفرات ($cm^3 g^{-1}$)
TUD-1	۷۳۹	۶/۸	۱/۰۳۸
Al-TUD-1	۶۷۱	۶/۵	۰/۹۳۵
Al_2O_3	۲۱۲	۳/۴	۰/۵۳۷
NiMo/TUD-1	۵۱۷	۶/۶	۰/۷۸۳
NiMo/Al-TUD-1	۴۴۳	۶/۴	۰/۷۲۴
$NiMo/Al_2O_3$	۱۶۷	۳/۳	۰/۴۱۹

خواص اسیدی کاتالیست‌های ساپورت شده با استفاده از روش NH_3-TPD مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ نمودار مربوط به واجذب آمونیاک حاصل از این آنالیز را نشان می‌دهد و نتایج حاصل از آن به صورت مقدار اسیدیته هریک از نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۲- نمودار NH_3-TPD کاتالیست‌های ساپورت شده

غلظت جایگاه‌های اسیدی به صورت میلی مول NH_3 بیان شده که فرض می‌شود به صورت استوکیومتری یک مولکول آمونیاک در یک مکان اسید جذب شده است . اسیدیته کل گزارش‌شده در این جدول، مجموع جایگاه‌های ضعیف، متوسط و قوی اسید است. با توجه به اندازه‌گیری‌ها، پیک‌ها در سه محدوده دمایی متفاوت به حضور سه نوع مکان اسیدی در سطح اختصاص دارد. بنابراین، پیک‌ها در > ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۰۰ – ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و > ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب اسیدیته ضعیف، متوسط و قوی شناسایی شدند. همان‌طور که در جدول ۴–۲ مشاهده می‌شود، قدرت اسیدی کاتالیست با ساپورت‌های مختلف از روند

NiMo/TUD-1<NiMo/Al_2O_3< NiMo/Al-TUD-1 پیروی می‌کند. طبق انتظار پایه تقریبا خنثی TUD-1 منجر به ایجاد اسیدیته چندانی نشده است.

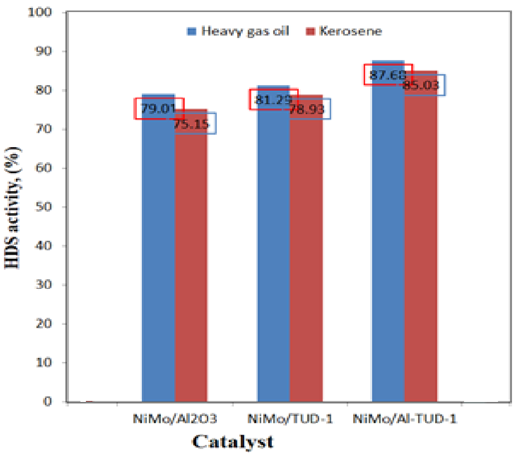
جدول۲- خواص اسیدی کاتالیست‌های تهیه شده

کاتالیست	اسیدیته (mmol NH_3/gr)			
	< ۲۰۰°C	۲۰۰-۳۰۰°C	>۳۰۰°C	کل
NiMo/Al_2O_3	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۴۰
NiMo/TUD-1	۰/۰۷	۰/۱۱	۰/۱۴	۰/۳۲
NiMo/Al-TUD-1	۰/۱۴	۰/۴۲	۰/۴۸	۱/۰۴

شکل ۳ نتایج مربوط به آزمایشات گوگردزدایی از دو برش نفتی نفت سفید و گازوئیل سنگین پالایشگاه تهران را نشان می‌دهد؛ که به ترتیب در شرایط واکنش (H_2/Oil = 175 nl/L, 30 bar, LHSV = 4 h-1, T=310 °C) و (H_2/Oil = 195 nl/L, 30 bar, LHSV = 2 h-1, T=380 °C) برای نفت سفید و دیزل سنگین به انجام رسیدند. عملکرد کاتالیستی در این آزمایش‌ها به صورت درصد حذف محتوی گوگرد از خوراک اندازه‌گیری شد. همانطور که انتظار می‌رفت، کاتالیست NiMo/Al-TUD-1 بهترین عملکرد را با راندمان‌های ۸۷/۶۸ و ۸۵/۰۳ درصد به ترتیب برای گازوئیل سنگین و نفت سفید نشان داد. در مقابل کاتالیست مرسوم بر پایه گاما آلومینا با راندمان‌های ۷۹/۰۱و ۷۵/۱۵ درصد، عملکرد بسیار ضعیف‌تری را نسبت به کاتالیست با پایه مزوپور در گوگردزدایی از برش‌های نفتی داشته است.

از شکل۳ می‌توان ملاحظه کرد که ترتیب فعالیت کاتالیست‌ها برای واکنش گوگردزدایی از هر دو خوراک نفت سفید و گازوئیل سنگین بدین صورت می‌باشد:

NiMo/Al-TUD-1>NiMo/TUD-1>NiMo/Al_2O_3



شکل۳- میزان فعالیت کاتالیست‌ها در واکنش گوگردزدایی هیدروژنی از برش‌های نفتی

به طور کلی عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های HDS متاثر از عوامل متعددی همچون خواص بافتی کاتالیست (مساحت سطح، اندازه و شکل حفرات و حجم حفرات)، میزان پراکندگی فلزات فعال [۹]، خواص اسیدی کاتالیست و ماهیت پایه می‌باشد [۱۰]. از مهمترین این عوامل می‌توان به ویژگی‌های حفرات موجود در پایه کاتالیست اشاره کرد؛ که برای تبدیل واکنش دهنده‌ها و ترکیبات گوگردی حجیم و با سایز مولکولی بزرگ بسیار حائز اهمیت می‌باشد. حفرات بزرگ، نفوذ واکنش دهنده به درون ساختار کاتالیست را آسان‌تر و امکان‌پذیرتر کرده و امکان دستیابی فاز فعال کاتالیست به مولکول‌های واکنش‌دهنده را بیشتر می‌کند. از این رو، مواد مزوپور به دلیل داشتن اندازه حفرات بزرگ در مطالعات متعددی برای واکنش‌گوگردزدایی از ترکیبات گوگردی حجیم مانند دی بنزوتیوفن و ۴و۶-دی متیل دی بنزوتیوفن مورد استفاده قرار گرفته‌اند و نتایج نشان داده است که سایز حفره کوچکتر منجر به ایجاد مقاومت نفوذ پس از بارگذاری فلزات فعال کاتالیستی بر روی پایه می‌شود و بر روی عملکرد HDS کاتالیست بسیار تاثیر گذار است [۱۱]،[۱۲]،[۱۳]. در این

مطالعه، فعالیت بالاتر کاتالیستها بر پایه مزوپور نسبت به پایه آلومینا گواه همین موضوع است.

دیگر فاکتور تاثیرگذار مهم بر عملکرد کاتالیست‌های گوگردزدایی هیدروژنی خصوصا برای ترکیبات گوگردی حجیم، میزان اسیدیته کاتالیست (پایه) می‌باشد. همانطور که در مقالات گزارش شده است؛ کاتالیست با خواص اسیدی مناسب می‌تواند تبدیل مولکول‌های گوگردی حجیم را در فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی بهبود ببخشد [۱۰،۱۴]. یک توضیح برای این ویژگی این است که اسیدیته می‌تواند سرعت واکنش‌های آلکیل زدایی و ایزومریزاسیون را بهبود ببخشد؛ که این واکنش‌ها مولکول‌های بزرگ و مقاوم را به گونه‌های واکنش‌پذیرتر تبدیل کرده و بنابراین، فرآیند HDS را ارتقاء می‌دهند [۱۰]. توضیح دیگر این است که ساپورت‌های با خواص اسیدی ممکن است فعالیت کاتالیستی را با یک مسیر واکنش هیدروژناسیون ثانویه از طریق سرریز اتم‌های هیدروژن از ذرات فلزی به مولکول‌های گوگردی آروماتیکی، که بر روی سایت‌های اسیدی مجاور ذرات فلز جذب شده‌اند، بهبود ببخشند [۱۵].

در این پژوهش؛ تاثیر میزان اسیدیته کاتالیست در فعالیت آن با مقایسه دو نمونه کاتالیست NiMo/TUD-1 و NiMo/Al-TUD-1 به وضوح مشخص می‌شود. همانطور که نتایج BET نشان دادند (شکل ۱ و جدول۱) هردو نمونه دارای ساختار یکسان و خواص بافتی (اندازه و حجم حفره و مساحت سطح) مشابهی هستند؛ اما همانطور که دیده شد؛ فعالیت کاتالیستی NiMo/Al-TUD-1 بیشتر از کاتالیست بر پایه TUD-1 بود. این اختلاف در میزان فعالیت کاتالیستی احتمالا به طور اساسی ناشی از تاثیر میزان اسیدیته در دو کاتالیست می‌باشد. مطابق با نتایج NH_3-TPD؛ مقدار اسیدیته کل کاتالیست NiMo/Al-TUD-1 بیشتر از اسیدیته کاتالیست NiMo/TUD-1 می‌باشد.

بیشتر بودن فعالیت NiMo/TUD-1 نسبت به کاتالیست NiMo/TUD-1 نشان دهنده تاثیر بیشتر خواص اسیدی نسبت به خواص بافتی می‌باشد. در پژوهش‌های مختلفی مکانیزم چگونگی تاثیر پایه اسیدی بر فعالیت گوگردزدایی هیدروژنی فلزات سولفیدی مورد بررسی قرار گرفته است. سولیس و همکارانش [۱۶] در پژوهشی افزایش در فعالیت کاتالیست سولفیدی بر روی پایه اسیدی را به بهبود خواص هیدروژناسیون آن‌ها مربوط دانستند که به تاثیرات الکترونیکی اسیدیته بر روی فاز سولفیدی فلز نسبت داده شده است. همچنین ولتز و همکارانش [۱۷] در پژوهشی دیگر با مطالعه رفتار HDS تیوفن بر روی یک کاتالیست حاوی زئولیت؛ اثر هم افزایی پایه اسیدی را بر فاز فلز سولفیدی به سه دلیل نسبت دادند: (۱) جذب سطحی تیوفن بر روی سایت‌های اسیدی منجر به غلظت بیشتر واکنش دهنده در اطراف ذرات فلز سولفیده شده و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد، (۲) غلظت بالای پروتون‌ها در مجاورت ذرات فلز سولفیده می‌تواند منجر به شتاب گرفتن مرحله تعیین کننده سرعت در واکنش HDS تیوفن شود و همچنین پروتون‌ها ممکن است بطور مستقیم موجب تسریع شکست پیوند C-S شوند؛ و (۳) برهمکنش بین ذرات فلز سولفیده و پروتون‌های پایه اسیدی ممکن است منجر به تشکیل تعداد زیادی گروه اسیدی SH بر روی سطح سولفیده شود که این گروه‌ها احتمالا درگیر واکنش HDS تیوفن شده و فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهند.

نتیجه گیری

در این پژوهش یک نمونه مزوپور TUD-1 با اندازه حفرات بزرگ و سطح ویژه بالا سنتز شده و سپس نمونه اصلاح شده آن با آلومینیوم تهیه گردید و سپس در فرآیند گوگردزدایی از برش های نفتی دیزل سنگین و نفت سفید پالایشگاه تهران به عنوان پایه برای کاتالیست NiMo مورد استفاده قرار گرفتند. ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی پایه‌ها و کاتالیست‌های سنتز شده با روش‌های BET و NH_3-TPD مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از تست های راکتوری نشان داد که بالاترین میزان تبدیل در فرآیند گوگردزدایی از هر دو خوراک استفاده شده مربوط به کاتالیست NiMo/Al-TUD-1 بوده است که با راندمان های حدود ۸۰ ٪عملکرد بسیار خوبی را برای فرآیند گوگردزدایی داشته است. پس از آن کاتالیست‌های NiMo/TUD-1 و $NiMo/Al_2O_3$ با راندمان‌هایی در محدوده های ۷۰ عملکرد پایینتری را داشته‌اند.

عملکرد بسیار خوب و بالاتر کاتالیست NiMo/Al-TUD-1 به عواملی همچون مساحت سطح ویژه بالا و مناسب، اندازه حفرات بزرگ و همچنین اسیدیته مناسب پایه Al-TUD-1 مربوط می‌باشد.

منابع

[1] Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel 86:*1216–31 (2007).

[2] Ganiyu S.A., Alhooshani K., Sulaiman K.O., Qamaruddin M., Bakare I.A., Tanimu A., et al. Influence of aluminium impregnation on activated carbon for enhanced desulfurization of DBT at ambient temperature: Role of surface acidity and textural properties. *Chem. Eng. J. 303:* 489–500 (2016).

[3] Schuit G.C.A., Gates B.C.; Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. *AIChE J. 19:* 417–38 (1973).

[4] Liu H., Yin C., Li H., Liu B., Li X., Chai Y., et al. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel–copper–molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel. *Fuel 129:* 138–46 (2014).

[5] Waller P., Shan Z., Marchese L., Tartaglione G., Zhou W., Jansen J.C., et al. Zeolite Nanocrystals Inside Mesoporous TUD-1: A High-Performance Catalytic Composite. Chem. Eur. J. 10: 4970–4976 (2004).

[6] Xia Z., Fu J., Duan A., Han L., Wu H., Zhao Z., et al. Post Synthesis of aluminum modified mesoporous TUD-1 materials and their application for FCC diesel hydrodesulfurization catalysts. *Catalysts 7:* 1–20 (2017).

[7] Jansen J.C., Shan Z., Marchese L., Zhou W., Puil N., Maschmeyer T., A new templating method for three-dimensional mesopore networks. *Chem. Commun. 8:* 713–714 (2001).

[8] Dam J., Badloe D., Ramanathan A., Djanashvili K., Kapteijn F., Hanefeld U., Synthesis, characterisation and catalytic performance of a mesoporous tungsten silicate: W-TUD-1. *Appl. Catal. A. Gen. 468:*150–159 (2013).

[9] Saih Y., Segawa K., Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Appl. Catal. A Gen. 353:* 258–265 (2009).

[10] Pérot G., Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catal. Today 86:*111–128 (2003).

[11] Turaga U.T., Song C., MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil. *Catal. Today 86:*129–140 (2003).

[12] Dhar G.M., Kumaran G.M., Kumar M., Rawat K.S., Sharma L.D., Raju B.D., et al. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Catal. Today 99:* 309–314 (2005).

[13] Sampieri A., Pronier S., Blanchard J., Breysse M., Brunet S., Fajerwerg K., et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS_2/MCM-41 and MoS_2/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO_3. *Catal. Today 107–108:* 537–544 (2005).

[14] Sun Y., Prins R., Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Noble Metals Supported on Mesoporous Zeolites. *Angew. Chemie. Int. Ed. 47:* 8478–8481 (2008).

[15] Lin S.D., Vannice M.A., Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts .I. Benzene Hydrogenation. *J. Catal. 143:* 539–553 (1993).

[16] Solís D., Agudo A.L., Ramírez J., Klimova T., Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites. *Catal. Today 116:* 469–477 (2006).

[17] Welters W.J.J., de Beer V.H.J., van Santen R.A., Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity. *Appl. Catal. A Gen. 119:* 253–269 (1994).

Catalytic Activity of NiMo supported on Mesopore Silica for the Hydrodesulfurization of Oil Cuts

Sajedeh Jafarian [a], Hasan Nikkhah [b]*, Ahmad Tavasoli [b]

[a] *Department of Applied Chemistry, faculty of chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*
[b] *Department of Applied Chemistry, faculty of chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran*

Abstract

In this study, in order to investigate the activity of modified silicate mesoporous materials on HDS reaction, mesoporous silica TUD-1 was synthesized by a simple method and its structure was mudified using aluminum ions (with Al-TuD-1 sample synthesis). After preparing their respective NiMo catalysts, these catalysts were used in the HDS reaction of heavy diesel and kerosene of the Tehran refinery. The different properties of the materials and catalysts were analyzed by BET and NH_3-TPD methods. The results of the experiments showed that NiMo/Al-TuD-1 catalyst had the best performance among all catalysts with efficiencies of 87.68 and 85.03 % for kerosene and heavy gas oil feeds, respectively, which was due to its Suitable textural properties includes relatively high specific surface area and large pore size as well as suitable acidity compared to other prepared catalysts.

Keywords: Hydrodesulfurization (HDS); NiMo catalyst; TuD-1, Kerosene; Heavy diesel.

*Corresponding author: hasan.nikkhah@ut.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۶۹

داربست های اسفنجی بر پایه پلی ساکارید با مواد فعال به عنوان سیلانت در هموراژ خارجی

پریا رستم زاده*[۱]، محمد صادق امینی فضل*[۱]، محمود زارعی**[۲]، فاطمه وفائی[۳]

۱-آزمایشگاه پژوهشی مواد پیشرفته پلیمری، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز
۲-ازمایشگاه پژوهشی پالایش محیط زیست، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز
۳- آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز

چکیده: *حوا دث گوناگونی از قبیل تصادفات، خونریزی ناشی از جراحی و تروما باعث ایجاد خونریزی های کنترل نشده می شود، از این رو کنترل سریع خونریزی به منظور کاهش تلفات جانی، مرگ و میر و خسارات اقتصادی از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مطالعه داربست های اسفنجی بر پایه پلی ساکارید حاوی ترکیبات زیست سازگار و زیست تخریب پذیر به همراه مواد فعال(کلروفیل) برای افزایش روند تسریع لخته شدن خون استفاده شده است. آنالیز های بررسی مورفولوژی، اندازه گیری میزان تخلخل و ظرفیت جذب خون به منظور بررسی خصوصیات اولیه اسفنج در شرایط in vitro انجام شد. نتایج حاصل از مطالعات امکان بکارگیری اسفنج های بر پایه پلی ساکارید به عنوان سیلانت در هموراژ خارجی را نشان داد.*

واژه های کلیدی: *اسفنج های بر پایه پلی ساکارید، هموراژ، کلروفیل*

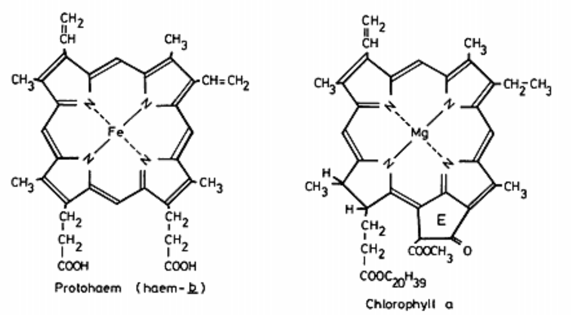
مقدمه

حوادث گوناگونی شامل جنگ، تصادفات و بلایای طبیعی منجر به خون ریزی های بسیار گسترده در بدن انسان می کند [۱]، به طوری که خونریزی های کنترل نشده دلیل اصلی مرگ و میر در دوره های پیش بیمارستانی بوده و منجر به بروز هیپوترمی، کوآگولوپاتی و نارسایی اعضای مختلف بدن می شود، علاوه بر این عفونت باکتریایی در محل زخم یکی دیگر از نگرانی های مهم است که در موارد شدید منجر به مرگ ناشی از سپسیس می شود. عوامل ذکر شده کاهش سرعت روند انعقاد خون و ترمیم زخم را به همراه دارد [۲].

فرایند هموستازی برای جلوگیری از اتلاف قسمت عمده خون ضروری است. به طور کلی فرآیند انعقاد خون شامل دو مرحله هموستاز اولیه و آبشار انعقادی است با این حال بدون داشتن عوامل هموستاتیک در شرایط بحرانی روند طبیعی انعقاد طی نمی شود. یک ماده هموستاتیک باید توانایی بالا در جذب مایعات بدن را داشته، زیست سازگار، زیست تخریب پذیر بوده و تاثیر منفی در فرآیند های انعقاد خون و ترمیم زخم نداشته باشد. در سال های اخیر داربست های بیومتریال به عنوان کنترل کننده های خونریزی بسیار کارآمد

*ms.amini@tabrizu.ac.ir , mzarei@tabrizu.ac.ir

شناخته شده اند. این مواد به دلیل ویژگی های منحصر به فرد ساختاری، عملکردی و فیزیکوشیمیایی مایعات بدن را به خوبی جذب کرده و توانایی میزبانی سلول های مختلف بدن را دارند [۳]. تا به امروز طیف گسترده ای از مواد بیولوژیکی مشتق شده مبتنی بر پلی ساکارید ها به عنوان مواد هموستاتیک از قبیل فیبرینوژن، فیبرین، آلبومین، ترومبین، کلاژن، ژلاتین، کیتوسان، نشاسته، آلژینات ، سلولز [۲]، پکتین [۴]، بررسی شده اند. پکتین، یک اصطلاح کلی برای گروهی از پلیمرهای طبیعی است که به عنوان مواد ساختاری در همه گیاهان زراعی وجود دارد. بنابراین بخشی از رژیم طبیعی انسان است. مواد زیستی مبتنی بر پکتین به طور گسترده ای در مهندسی بافت، پانسمان زخم، دارورسانی و سایر کاربردهای پزشکی مورد توجه هستند [۴]. کربوکسی متیل سلولز(CMC) یک مشتق از سلولز با تعدادی گروه کربوکسی متیل در ساختار خود است. کربوکسی متیل سلولز یک ماده زیست سازگار است و در کاربرد های زیست پزشکی استفاده می شود [۵]. کلروفیل رنگیزه ای سبزاست که به دلیل نقش مهمی که در فتوسنتز دارد، برای رشد گیاهان از اهمیت زیادی برخورد دار است. این رنگیزه با جذب انرژی خورشیدسبب تثبیت کربن هواو تولید مواد قندی می شود.



شکل۱- ساختار کلروفیل و هموگلوبین

از مدتها قبل کلروفیل برای ترمیم زخم استفاده می شود و از نظر علمی دارای خواص ضد میکروبی و از لحاظ ساختاری بسیار شبیه به هموگلوبین است، این ماده از لحاظ بیوشیمیایی از چهار مولکول پروتئینی تشکیل یافته که به وسیله ی یک گروه پروستتیک،اتم منیزیم، به هم اتصال یافته اند در حالی که اتم مرکزی در هموگلوبین اتم آهن است (شکل ۱) [۶]. بنابراین این دو ماده بسیار شبیه به هم بوده و عملکرد یکسانی در محیط های متفاوت دارند. در یک بررسی در سال ۲۰۱۰ هاجوش و همکاران در زمینه تهیه اسفنجهای ژلاتین برای تسریع هموستاز مطالعاتی انجام دادند، در این بررسی برای مدیریت موثرتر خونریزی هایی که در طی مراحل جراحی اتورینولارینگولوژی دیده می شود از اسفنج های ژلاتین استفاده شد. این اسفنج ها در روشهای جذب خون در شرایط آزمایشگاهی ، جذب بسیار سریع خون انسان را نشان دادندکه دو تا سه برابر سریعتر دستگاههای هموستاتیک عمل کردند. در یک مدل خونریزی آزمایشگاهی با استفاده از رگهای انسانی، ماتریس اسفنجی ژلاتینی جدید باعث هموستاز خونریزی کمتر از یک دقیقه شد. در این مطالعه هموستاز نه تنها با فشار مکانیکی بلکه با خواص بیوفیزیکی ماده مورد استفاده حاصل می شود که باعث قطع فوری خونریزی خصوصاً در بیمارانی که داروهای ضد انعقاد خون مصرف می کنند می شوند[۷]. در سال ۲۰۱۵ کان و همکاران، اسفنج هموستاتیک مبتنی بر گرافن را تهیه کردند. در این مطالعه، عملکرد یک اسفنج گرافن (CGS) را به عنوان یک هموستات نشان دادند. اسفنج گرافن کراس لینک شده می تواند بلافاصله (<۴۰ میلی ثانیه) پلاسما را جذب و یک لایه سلول خونی ایجاد کند و در نهایت منجر به لخته شدن خون شود. فعل و انفعال بین رابط CGS و سلولهای خونی نشان می دهد که انعقاد سریع خون در درجه اول به غنی سازی هموسیت ها و

پلاکت ها در سطح زخم نسبت داده می شود. یک آزمایش لخته شدن خون کامل در شرایط آزمایشگاهی اثر بخشی CGS را برجسته می کند. با توجه به آماده سازی آسان ، کم هزینه ، غیر سمی بودن و ماندگاری طولانی اسفنج CGS پتانسیل زیادی برای درمان خونریزی های حاصل از تروما دارد. در این مطالعه به بررسی اسفنج های بر پایه پلی ساکارید پرداخته می شود که با انتخاب پلیمرهای طبیعی نظیر، پکتین، کربوکسی متیل سلولزو نیز کلروفیل به عنوان جایگزین هموگلوبین برای افزایش روند انعقاد خون در خونریزی های وسیع استفاده شده است [۸].

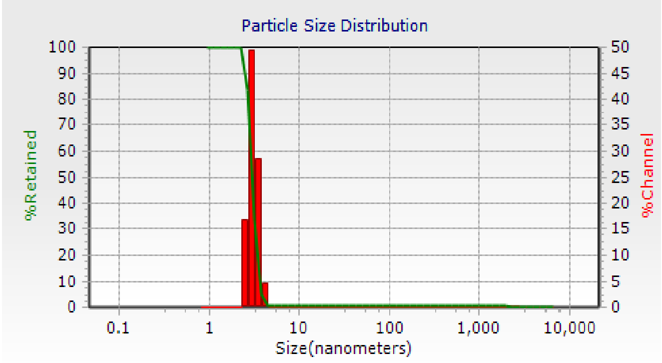
بخش تجربی

مواد

پکتین(سیگما آلدریچ)، کربوکسی متیل سلولز(سیگما آلدریچ)، گلیسیرول(سیگما آلدریچ)، استون(شرکت دکتر مجللی)، کلسیم کلرید(مرک آلمان)، اتانول(شرکت دکتر مجللی)، اتیلن دی آمین ترا استیک اسید(مرک آلمان)، خون کامل انسان، برگ تازه اسفناج.

استخراج کلروفیل

برای استخراج کلروفیل از برگ های اسفناج تازه استفاده شد، برگ ها خرد شده و چندین بار با آب مقطر و استون شسته شدند در نهایت کلروفیل در استون استخراج شده و در یخچال نگهداری شدند [۶]. به منظور تعیین اندازه نانوذرات استخراج شده کلروفیل از آنالیز پراکندگی نوری دینامیکی استفاده شد. نتایج در شکل ۲ آورده شده است.



Peaks Summary		
Dia(nm)	Vol%	Width
3.02	100	0.8

شکل ۲- توزیع اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات کلروفیل

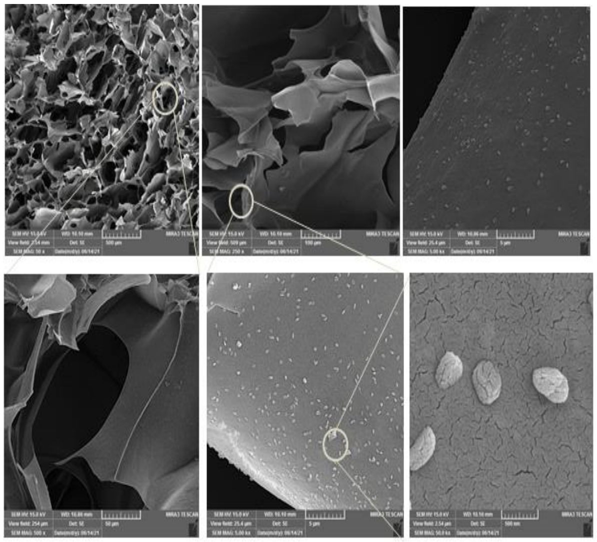
تهیه اسفنج های بر پایه پلی ساکارید

اسفنج های بر پایه پلی ساکارید با تکنیک خشک کردن انجمادی تهیه شد. به طور خلاصه محلول ۰/۲ گرم کربوکسی متیل سلولز در۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه تهیه شد. در ادامه محلول ۳٪wt محلول پکتین حاوی گلیسرول تهیه شد. محلولهای CMC و پکتین با نسبت حجم ۱:۵ ترکیب شدند. در ادامه ۰/۱ گرم از کلروفیل استخراج شده به ترکیب اضافه شد. اسفنج های خشک شده در محلول کلرید کلسیم در اتانول به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شدند. سپس اسفنج ها با اتانول دو بار به مدت ۱۰دقیقه شستشو داده شدند. نسبت وزنی مواد جامد به $CaCl_2$ ۱:۱۰ بود. در مرحله آخر اسفنج ها در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

نتایج و بحث

بررسی تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی

پس از تهیه اسفنج ها، تصاویر SEM از مورفولوژی سطح و برش عرضی نمونه ها انجام و در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی اسفنج های بر پایه پلی ساکارید و نانوذرات کلروفیل در سطح آن

با توجه به شکل ۳ تخلخل داربست های اسفنجی بر پایه ساکارید و نانوذرات کلروفیل موجود در سطح آن به وضوح قابل مشاهده است.

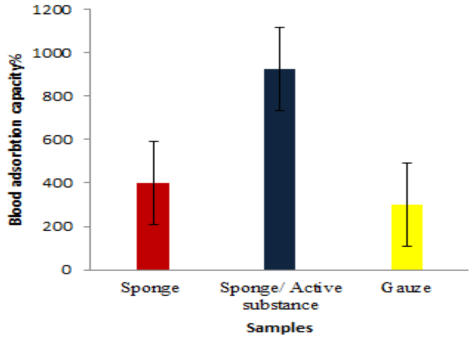
میزان جذب خون

برای بررسی میزان جذب در شرایط in vitro نمونه هایی با ابعاد $2cm \times 2cm \times 0/5cm$ تهیه شدند. وزن اولیه نمونه ها تعیین شد. نمونه ها در محلول حاوی ۱ میلی لیترخون تازه انسانی و ۱۰۰ میکرولیتر محلول EDTA ۲٪ غوطه ور شدند و وزن نهایی آن ها مشخص شد، سپس با استفاده از رابطه ۱ ظرفیت جذب خون توسط اسفنج ها اندازه گیری شد.

رابطه۱.

$$BAC=\frac{(B\ final\ weight-B\ inital\ weight)}{B\ inital\ weight}\times 100$$

شکل ۴ نتایج اندازه گیری ظرفیت جذب خون برای داربست ها و گاز نشان می دهد. مطابق شکل داربست اسفنجی حاوی ماده فعال کلروفیل ظرفیت جذب خون بسیار بالایی در مقایسه با دو گروه دیگر نشان می دهد. با توجه به این موضوع می توان گفت نانوذرات کلروفیل در روند تهیه و آماده سازی داربست ها تخریب نشده و حضور فعال دارند به طوری که حضور نانوذرات کلروفیل در این داربست به عنوان ماده منعقد کننده خون باعث افزایش ظرفیت جذب خون در شرایط in vitro شده و می تواند ماتریس شبیه به لخته خون را فراهم کند که این ماترس به نوبه خود علاوه بر اینکه به عنوان سیلانت عمل خواهد کرد بلکه باعث افزایش روند انعقاد خون نیز در هموراژ خواهد شد.



شکل ٤- اندازه گیری ظرفیت جذب خون برای ۳ گروه ، داربست اسفنجی حاوی ماده فعال کلروفیل، اسفنج بدون ماده فعال و گاز

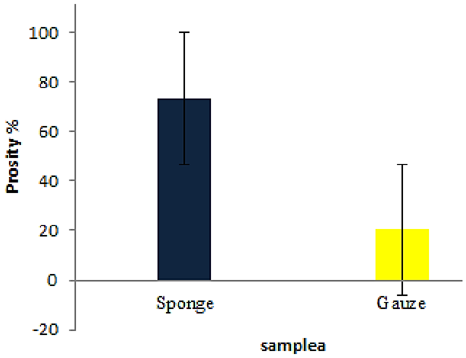
اندازه گیری تخلخل

به منظور اندازه گیری میزان تخلخل اسفنج ها نمونه هایی با ابعاد $2cm \times 2cm \times 0/5cm$ تهیه و وزن اولیه آن ها ثبت شد. نمونه ها در اتانول غوطه ور شدند و وزن ثانویه آن ها اندازه گیری شد. میزان تخلخل از رابطه ۲ محاسبه شد.

رابطه۲.

$$Prosity\ (\%)=\frac{P\ final\ weight-P\ inital\ weight}{\rho V}$$

در این رابطه به ترتیب p initial، p final، V و ρ وزن اولیه اسفنج ها قبل و بعد از غوطه ور سازی در اتانول، V حجم قبل از غوطه ورسازی در اتانول و ρ چگالی اتانول(ثابت) است.



شکل ۵- نتایج اندازه گیری تخلخل برای داربست اسفنجی بر پایه پلی ساکارید و گروه کنترل(گاز)

شکل ۵ نتایج اندازه گیری تخلخل برای داربست اسفنجی بر پایه پلی ساکارید را در مقابل گروه کنترل گاز نشان می دهد، با توجه به اینکه تخلخل بالا از پارامتر های مهم برای افزایش ظرفیت جذب مایعات بدن (خون) است مطابق شکل ۴، داربست اسفنجی بر پایه پلی ساکارید ویژگی کافی برای استفاده در موارد هموراژ خارجی را دارا می باشد.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی داربست های اسفنجی بر پایه پلی ساکارید به عنوان ترکیبات زیست تخریب پذیر و زیست سازگار تهیه شد. بررسی خصوصیات فیزیکی و نتایج آنالیزهای بررسی مورفولوژی، میزان تخلخل و ظرفیت جذب خون نشان داد که داربست های اسفنجی بر پایه پلی ساکارید ویژگی های مناسبی از لحاظ استحکام و تخلخل به دلیل حضور دو نوع پلیمر با نسب های بهینه در کنار هم به عنوان سیلانت برای جذب مایعات خروجی بدن را دارا می باشند. علاوه بر این در این مطالعه از نانوذرات کلروفیل به عنوان کمک کننده در افزایش روند انعقاد در هموراژهای خارجی استفاده و نتایج قابل قبولی گزارش شد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از دانشگاه تبریز جهت مساعدت های انجام گرفته برای انجام این پژوهش، قدردانی و سپاسگزاری می نمایند.

منابع

[1] Huang Y., Zhao X., Zhang Z., Liang Y., Yin ZH., Chen B., Bai L., Han Y., Gue B., Degradable gelatin-based IPN cryogel hemostat for rapidly stopping deep noncompressible hemorrhage and simultaneously improving wound healing. *Chem. Mater. 32(15):* 6595-6610 (2020).

[2] Khan M.A., Mujahid M., A review on recent advances in chitosan based composite for hemostatic dressings. *Int. J. Biol. Macromol. 124:*138-147 (2019).

[3] Yang X., Liu W., Li N., Wang M., Liang B., Ullah I., Neve A.L., Feng Y., Chen H., Shi Ch., Design and development of polysaccharide hemostatic materials and their hemostatic mechanism. Biomater. Sci. *5*(12): 2357-2368 (2017).

[4] Kulikouskaya V., Kraskouski A., Hileuskaya K., Zhura A., Tratsyak S., Agabekov V., Fabrication and characterization of pectin- based three- dimensional porous scaffolds suitable for treatment of peritoneal adhesions. *J. Biomed. Mater. Res. A, 107*(8):1814-1823 (2019).

[5] Mokhtarzade A., Mazhar M., Jamavari A., A review of Polyvinyl alcohol/Carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications. *J. Compos. Mater. 2(3):* 69-76 (2020).

[6] Lichtenthaler H.K., Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. *Meth. Enzymol, 148:* 350-382 (1987).

[7] Hajosch R., Suckfuell M., Osseer S., Ahlers M., Flechesenhar K., Schlosshauer B., A novel gelatin sponge for accelerated hemostasis. J. *Biomed. Mater. Res.* - B *Appl. Biomater 94*(2): 372-379 (2010).

[8] Quan K., Li G., Luan D., Yuan Q., Tao L., Wang X., Black hemostatic sponge based on facile prepared cross-linked graphene. *Colloids Surf. B 132:* 27-33 (2015).

Polysaccharide-based Sponge Scaffolds with Active Ingredients as Sealants in External Haemorrhage

Paria Rostamzadeh [a], Mohammad Sadegh Amini Fazl [a]*, Mahmud Zarei [b], Fatemeh Vafaei [c]

[a] *Advanced Polymeric Materials Research Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Tabrizb*

[b] *Environmental Refining Research Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Tabriz*

[c] *Central Laboratory of Tabriz University*

Abstract*:*

Various events, such as accidents, surgical bleeding, and trauma, cause uncontrolled bleeding, so rapid haemorrhage control is important to reduce casualties, mortality, and economic losses. In this study, polysaccharide-based sponge's scaffolds containing biocompatible and biodegradable compounds along with active ingredients (chlorophyll) were used to increase the process of accelerating blood clotting. Morphological analysis, porosity measurement and blood absorption capacity were performed to evaluate the initial properties of the sponge in in vitro condition. The results showed the possibility of using polysaccharide-based sponges as sealants in external haemorrhage.

Keywords: Polysaccharide based Sponges; Haemorrhage; Chlorophyll

*Corresponding author: ms.amini@tabrizu.ac.ir, mzarei@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۰۷۰

تجزیه و تحلیل سیمواستاتین با استفاده از یک سنسور الکتروشیمیایی جدید بر اساس خمیر کربن اصلاح‌شده

مجید کلاته بجدی*[1]، سمیه رنجبری[1]، محمد بهبهانی[2]

۱- ایران، خراسان جنوبی، بیرجند، بلوار شهید آوینی، دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی
۲- ایران، خوزستان، دشت آزادگان، پردیس صنعتی دانشگاه شهید چمران اهواز

چکیده. *یک سنسور الکتروشیمیایی بر پایه خمیر کربن اصلاح‌شده برای تعیین غلظت سیمواستاتین با استفاده از فریت نیکل اصلاح شده با چیتوسان به عنوان عامل اصلاح‌کننده جدید، ساخته شد. داروی مذکور یکی از مهم ترین و پرکاربردترین داروهای مصرفی بین بیمارانی است که از چربی خون بالا رنج می برند. برای ریخت شناسی اصلاحگر، از طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی عبوری، مغناطیس سنج ارتعاشی و پراش اشعه ایکس استفاده شد. از تکنیک های ولتامتری شامل ولتامتری چرخه ای و همچنین ولتامتری تپی تفاضلی برای مطالعات و اندازه گیری های الکترو شیمیایی استفاده شد. این حسگر دارای دو گستره خطی از ۰/۱تا۳ نانومولار و ۳نانومولار تا ۱۰نانومولار با حد تشخیص ۰/۰۳۵ نانو مولار برای داروی سیمواستاتین بود.*

واژه های کلیدی: *سنسور الکتروشیمیایی، سیمواستاتین، خمیر کربن، ولتامتری چرخه ای، فریت نیکل*

مقدمه

یکی از عمده‌ترین علل مرگ‌ومیر سال‌های اخیر انسان‌ها در سراسر جهان بیماری‌های قلبی-عروقی است که علت عمده آن عوارض عروق کرونر()می‌باشد. پدید آمدن این عارضه با انسداد ناگهانی شریان کرونر و قطع شدن جریان خون این شریان و محدودیت اکسیژن‌رسانی به قلب رخ می‌دهد[۱]. با افزایش یک درصد LDL در خون، به میزان یک درصد به بیماری عروق کرونر اضافه می‌شود و افزایش یک‌درصدی HDL در خون باعث کاهش دو تا سه‌درصدی این بیماری می گردد[۲]. با تغییر در شیوه زندگی مانند ورزش کردن، پرهیز از مصرف دخانیات و کنترل وزن می¬توان تا حدی قابل‌قبول برای درمان و جلوگیری از ابتلا به اختلات هیپرلیپیدی گام برداشت، اما زمانی که این اقدامات در بیماران دارای خطر، کافی نباشد باید از داروهای تنظیم‌کننده لیپید استفاده کرد[۳]. استاتین‌ها درمان خط اول برای بیماری‌های قلبی عروقی و اختلالات تصلب شرایین مربوط به هیپوکلسترولمی هستند آن‌ها با مهار آنزیم هیدروکسیل متیل گلوتاریل کوآنزیم (HMG-CoA reductase)، از ساخت کلسترول جلوگیری کرده و منجر به کاهش غلظت خونی آن[۴-۵] و افزایش خون‌رسانی در بیماران هیپر کلسترولمی با تنظیم تون عروق شریان کرونری و بهبودی بیمار پس از طی دوره شش ماه می شوند[۶-۸].

سیمواستاتین با فرمول شیمیایی $C_{25}H_{38}O_5$، تحت نام تجاری Zocor عرضه می شود، و همانند سایر اعضای خانواده استاتین ها از داروهای کاهنده چربی خون بشمار می رود. این دارو به عنوان یک داروی کمکی همراه با رژیم غذایی در درمان افزایش

*m.kalatebojdi@birjand.ac.ir

کلسترول خون ناشی از سطح بالای کلسترول LDL در بیمارانی که در معرض خطر ابتلا به بیماری شریان کرونر بوده و به درمان با رژیم غذایی پاسخ نمی‌دهند تجویز می گردد. سیمواستاتین با مهار آنزیم HMG-CoA reductase باعث کاهش سرعت سنتز کلسترول LDL در کبد شده و در نهایت سبب کاهش میزان کلسترول خون می شود. از عوارض جانبی این دارو می‌توان به یبوست، سردرد و حالت تهوع اشاره کرد و در موارد حادتر ممکن است سبب تحلیل عضلات، مشکلات کبدی و افزایش سطح قند خون شود. در افراد مبتلا به نارسایی کلیوی بهتر است این دارو در دوز پایین‌تر تجویز شود[۹-۱۲]. اندازه گیری میزان این دارو در نمونه های مختلف توسط روشهایی چون HPLC [۱۳]، -HPLC MSS/MSS [۱۴] و روشهای اسپکترومتری[۱۵]، انجام شده است که بیشتر آنها نیازمند دستگاهوری گران و صرف زمان زیاد است.

روشهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری ترکیبات مختلف دارویی و یون ها به کار گرفته شده است. قیمت مناسب دستگاهی، صرف زمان اندک و نیاز به حداقل آماده سازی نمونه از مزایای بینظیر این روشها است. تعدد تکنیکهای بکار رفته در روشهای الکتروشیمایی کار مطالعه بر پایه آن را برای شیمیدانان تجزیه جذاب نموده است [۱۸-۱۶].

همه ی اینها ما را بر آن داشت تا یک روش ساده و ارزان و سریع برای اندازه گیری داروی مذکور ارائه بدهیم.

بخش تجربی

دستگاه ها و مواد مصرفی

آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از یک پتانسیواستات پالم سنس مدل (EN 50،081-2)، یک PC برای جمع‌آوری و پردازش داده‌ها و یک سل شیشه‌ای با گنجایش ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول و سه الکترود مرجع کار و کمکی برای پیش برد روند تحقیق استفاده شد. از الکترود خمیر کربن اصلاح‌شده توسط NF@Ch به عنوان الکترود کار، یک الکترود کالومل اشباع‌شده به عنوان مرجع و یک الکترود کمکی پلاتین (ساخت شرکت آذر الکترود، ایران) برای اندازه‌گیری‌های ولتامتری استفاده گردید. الکترود کار به‌صورت جداگانه ساخته شد. تمام پتانسیل‌های این تحقیق نسبت به الکترود مرجع و در دمای آزمایشگاه گزارش‌شده است. تنظیم pH توسط دستگاه Metrohm 691 pH/mV انجام شد و یک همزن مغناطیسی مدل MR 3001Heidolph برای مخلوط کردن محلول‌ها استفاده شد. آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه KYKY, EM3200SEM بدین‌صورت که پودر نمونه به‌آرامی بر روی قطعه‌های از جنس استیل ضدزنگ، توزیع شد، انجام پذیرفت. ۳-تیول-پروپیل تری اتوکسی سیلان، دی-فروکتوز و سایر واکنشگرها با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه و استفاده شد. در تمامی مراحل از آب دو بار تقطیر به‌دست‌آمده از سیستم تصفیه (USA Millipore, Bedford, MA,) استفاده شد. تمامی مواد شیمیایی ساخت شرکت مرک آلمان و زیگما امریکا، آب دو بار تقطیر از شرکت سرم‌سازی رازی، نمک $CuCl_2.2H_2O$ $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ برای سنتز نانوذره اکسید مس، نمک $NiCl_2.6H_2O$ و نمک $FeCl_3.6H_2O$ برای سنتز فریت نیکل مغناطیسی، نمک‌های $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ و $CuCl_2.2H_2O$مرک برای سنتز فریت مس، سدیم هیدروکسید مرک و استیک اسید مرک و همچنین چیتوسان و گلوتارآلدئید زیگما برای اصلاح سطح. نمونه‌های پلاسما و ادرار از بیمارستان ولیعصر بیرجند تهیه گردید. مقادیر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر ATV در متانول تهیه و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد. محلول های مورد استفاده پس از رسیدن محلول به دمای محیط و با رقت محلول پایه، قبل از هر آزمایش، تهیه شد.

تهیه الکترود اصلاح‌شده

به‌منظور تهیه الکترود نسبت وزنی معینی از پودر گرافیت، اکوسان به عنوان چسب و چیتوسان عامل‌دار شده(NF@Ch) به عنوان اصلاحگر به‌خوبی با یکدیگر بر روی هیتر با دمای ۴۰ درجه در مدت ۲۰ دقیقه مخلوط گشت تا مخلوط خمیری همگنی حاصل شود. به دلیل خاصیت جامد بودن اکوسان تمام مراحل آماده‌سازی الکترود بر روی هیتر انجام شد و سپس به درون یک سرنگ انسولین که درون آن یک سیم مسی قرار داشت منتقل

گردید و به‌منظور به دست آوردن سطحی صاف بر روی کاغذ روغنی به‌خوبی صیقل داده شد تا سطحی براق حاصل شود.

سنتز نانوذره $NiFe_2O_4$

در ابتدا مقادیر ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های $NiCl_2.6H_2O$ و $FeCl_3.6H_2O$ را با غلظت‌های ۰/۲ مولار و ۰/۴ مولار به‌طور جداگانه تهیه و به‌منظور ترکیب شدن دو محلول به مدت ۳۰ دقیقه بعد از مخلوط شدن توسط همزن ترکیب هم زده شد و در ادامه برای رساندن pH محلول به ۱۰، از ۱۰۰ میلی‌لیتر سود ۱ مولار استفاده شد، و برای تشکیل نانو ذرات فریت نیکل مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه در حمام قرار داده شد و پس‌ازآن رسوب حاصل را صاف و با آب دیونیزه و اتانول شسته شد. سپس به‌منظور کلسینه شدن رسوب به‌دست‌آمده را ظرف ۳ ساعت در آون خلأ در دمای ۷۰ درجه و بعد از آن به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه قرار داده شد.

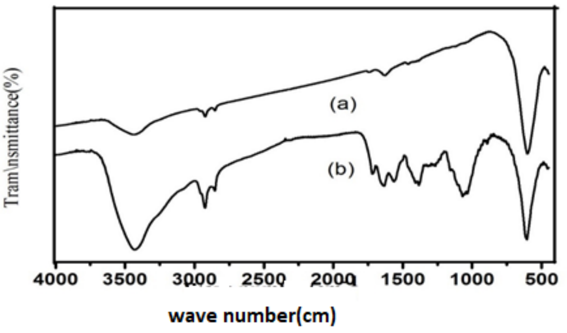
اصلاح بسترهای سنتز شده با چیتوسان پلیمری شده

به هدف عامل دار کردن سطح بستر در ابتدا ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۵٪ اسید استیک حجمی-حجمی تهیه و مقدار ۲ گرم چیتوسان در آن حل گردید(اسید استیک حلال چیتوسان است. چیتوسان سطح نانوذره را می‌پوشاند) و مقدار ۰/۵ گرم از نانوذره سنتز شده و ۵ میلی‌لیتر گلوتارآلدئید به محلول اضافه شد و ۳۰ دقیقه دیگر پخش شد و سپس ۲۰ دقیقه روی استیرر هم زده شد و در ادامه به‌منظور خشک شدن، در آون در دمای ۶۰ درجه حرارت داده شد و در پایان کار محصول به‌دست‌آمده را با اسید استیک ۲٪حجمی-حجمی دو بار شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت مجدداً در آون با دمای ۵۰ درجه قرار داده شد.

شناسایی بستر سنتز شده

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه

برای بررسی طیف FT-IR به هدف شناسایی بستر سنتز شده بر پایه فریت نیکل، به کمک KBr اقدام به ساخت قرص گردید. طیف مربوط به بستر فریت نیکل و طیف مربوط فریت نیکل اصلاح‌شده با چیتوسان پلیمری شده در شکل ۱ نمایش داده‌شده است.

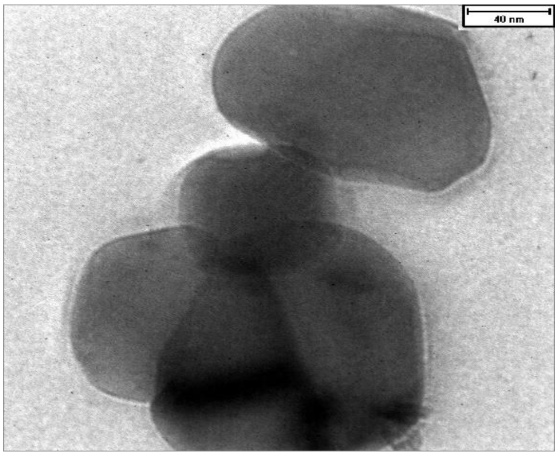


شکل ۱- **طیف FT- IR فریت نیکل(a)، فریت نیکل اصلاح‌شده با چیتوسان پلیمری شده (b)**

نتایج طیف FT-IR در شکل ۱ برای بستر فریت نیکل مغناطیسی اصلاح‌شده با چیتوسان عامل دار شده به تصویر گذاشته‌شده است. همان‌طور که مشخص است نوار مشاهده‌شده در کامپوزیت مغناطیسی در cm^{-1} ۶۰۶ مربوط به گروه جذب فلز –اکسیژن است که نشان می‌دهد بستر فریت نیکل سنتز شده است. باند پهن در cm^{-1} ۳۴۲۹ مربوط به پیوند O-H است که نشان از رطوبت نمونه است. نتایج طیف FT-IR بستر فریت نیکل مغناطیسی اصلاح‌شده با چیتوسان عامل دار شده در شکل۱ نمودار(b) مشاهده می‌شود. نواری که در cm^{-1} ۶۰۶ تصویر مشاهده‌شده، نشان از این دارد که پیوند فلز–اکسیژن در بستر اصلاح‌شده، حفظ‌شده است و باند پهنی که در cm^{-1} ۳۴۲۹ مشاهده‌شده به پیوند O-H وN-H کششی و نیز پیوندهای هیدروژنی مربوط است، که به خاطر قرارگیری این گروه‌ها در چیتوسان تثبیت‌شده بروی بستر می‌باشد. پیک حاصل‌شده در cm^{-1} ۱۰۶۸ به C-N مرتبط است و نوار موجود در cm^{-1} ۱۳۸۴مرتبط با N-H خمشی و نوار موجود در cm^{-1} ۱۷۱۹و۱۶۳۳مرتبط به گروه C=O استیلی چیتوسان و عامل آلدئیدی گلوتارآلدئید است. باندهای مشاهده‌شده درcm^{-1} ۲۸۵۴ و ۲۹۲۴ مربوط به C-H آلکانی می‌باشد که همه موارد نشان می‌دهند که چیتوسان عامل-دار شده روی سطح نانوذرات فریت نیکل تثبیت‌شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

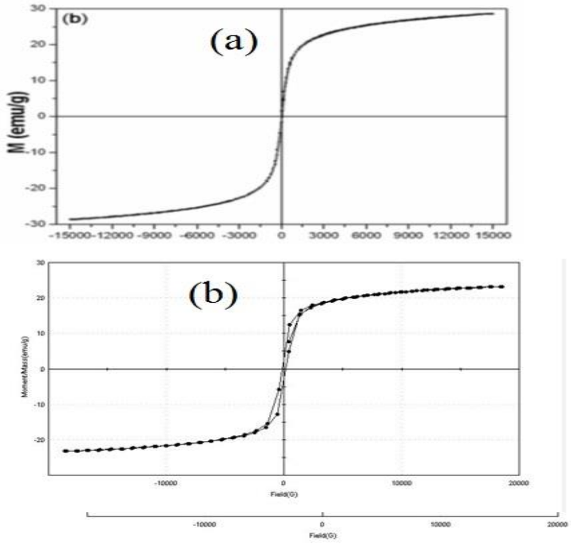
میکروسکوپ‌های الکترونی، ابزاری ویژه برای تعیین ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می‌شوند. از این میکروسکوپ‌ها برای مطالعات ساختار کریستال‌ها، تقارن و جهت‌گیری و نقص‌های بلوری می‌توان بهره برد. بررسی ساختار بستر سنتز شده که در تصاویرشکل۲ مشاهده می‌گردد توسط تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری انجام پذیرفت. تصاویر به‌دست‌آمده بیانگر تشکیل کامپوزیت با اندازه ذرات بین ۷۰-۲۰ نانومتر از نانو ذرات فریت نیکل اصلاح‌شده با چیتوسان پلیمری شده است. ساختار چین‌خورده نشان از بهبود خواص مکانیکی بستر است.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی اصلاحگر

بررسی ساختار مغناطیسی بستر با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی VSM

مغناطش یک نمونه از ماده با ابعاد مختلف توسط دستگاه‌های مغناطیس‌سنج به روش‌های گوناگونی و در شرایط متفاوت دمایی، میدان مغناطیسی و جهت‌گیری نمونه، مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرند. اساس کار دستگاه VSM، قانون القای فارادی است که با ارتعاش نمونه و برقراری اعمال میدان مغناطیسی به آن، سبب به وجود آمدن یک جریان القایی در سیم‌پیچ‌های قرار داده‌شده در دستگاه می‌شود که متناسب با مغناطش نمونه می‌باشد. با برقراری این جریان القایی به کامپیوتر متصل به دستگاه و نمایش حلقه پسماند، مغناطش نمونه مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد. درشکل ۳ نمودارهای به‌دست‌آمده از میزان مغناطش بستر فریت نیکل و فریت نیکل اصلاح‌شده با چیتوسان با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) در دمای اتاق مشاهده می‌گردد. از مقایسه دو شکل، کاهش مقدار مغناطش نانو بستر فریت نیکل مغناطیسی اصلاح‌شده با چیتوسان عامل‌دار شده در غیاب با نانو ذرات فریت نیکل مغناطیسی نتیجه می شود. این کاهش نشان از تثبیت بالای چیتوسان بر روی نانو ذرات است. با وجود کاهش در مقدار مغناطش بستر اصلاح‌شده، خواص مغناطیسی بستر جوابگوی نیاز جداسازی بستر با میدان مغناطیسی خارجی می باشد.

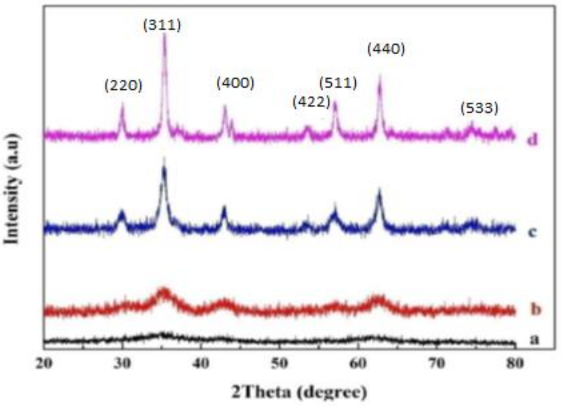


شکل۳- a) بررسی ساختار مغناطیسی فریت نیکل، b) بررسی ساختار مغناطیسی فریت نیکل اصلاح‌شده با چیتوسان پلیمری شده

الگوی پراش پرتوایکس

XRD یا همان پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) از تکنیک‌های قدیمی و بسیار کاربردی در بررسی خصوصیات کریستال‌ها می‌باشد. در روش XRD از پراش اشعه ایکس توسط نمونه، به هدف بررسی ویژگی‌های مختلف نمونه استفاده می‌شود. این روش برای تعیین کمیات ساختار کریستالی مانند هندسه شبکه، تعیین اندازه کریستال‌ها، ثابت شبکه، تعیین فاز کریستال‌ها، جهت‌گیری تک‌کریستال، عیوب شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، استرس، تنش و غیره، قابل‌استفاده است. به هدف بررسی آمورف یا بلوری بودن کامپوزیت سنتز شده، از پراش اشعه ایکس

در دامنه روبشی ۲Θ(۲۰-۸۰) استفاده شد. در شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس فریت نیکل اصلاح‌شده با چیتوسان عامل‌دار شده، نشان داده‌شده است. در پهن‌شدگی قله‌ها مواردی مانند اندازه حوزه‌های کریستالی، تأثیر تجهیزات آزمایشگاهی، اثرات گرمایی و ناهمگنی محلول جامد مؤثر می‌باشند. شکل ۴ پراش اشعه X برای فریت نیکل بعد از سنتز، b کلسینه شده در دمای ۵۰۰،کلسینه شده،c در دمای ۷۰۰ و d کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس را نشان می دهند. الگوی پراش اشعه ایکس فریت نیکل ساختار کریستالی در۲Θ برابر با (۳۰٫۶۲)، (۳۶/۰۵)، (۳۷/۷۲)، (۴۳/۷۲)، (۵۴/۱۲)، (۵۷/۲۷)، (۶۳/۳۲)، (۷۴/۳۳) درجه با اندازه های میلری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۳) نشان میدهد که همه پیک¬های مشخص‌شده مربوط به ساختار فریت نیکل است که با داده¬های استاندارد برای فریت نیکل سازگار است.



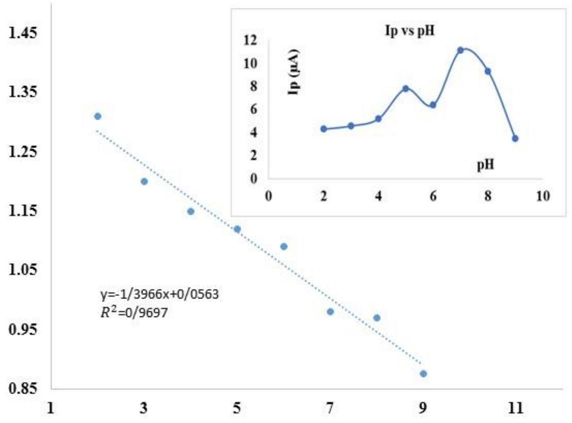
شکل ٤- پراش اشعه X برای فریت نیکل بعد از سنتز، bکلسینه شده در دمای ۵۰۰،کلسینه شده، cدر دمای ۷۰۰ و d کلسینه شده در دمای۹۰۰ درجه سلسیوس.

نتایج و بحث

برای بهینه سازی شرایط آزمایش و حصول بهترین پاسخ ممکن الکترود برای داروی سیمواستاتین، اثر عوامل مختلف بر روی اندازه گیری الکتروشیمیایی داروی مذکور بررسی شد.

اثر pH

همان‌طور که در بررسی پیشین ذکر شد، pH محیط به عنوان یکی از عوامل تأثیرگذار در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی شناخته می‌شود و می‌تواند با تأثیر بر محیط به عنوان یکی از عوامل مؤثر در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بر جریان حاصل از اکسیداسیون داروی سیمواستاتین مؤثر باشد. علاوه بر این، تأثیر pH بر پتانسیل پیک نیز می‌تواند نشان‌دهنده نوع مکانسیم اکسیداسیون دارو و حضور پروتون‌ها در حین فرآیند باشد. از همین حیث، تأثیر pH بر روی رفتار اکسایشی داروی سیمواستاتین توسط تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محلول بافرهای فسفاته مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵).



شکل ۵-(نمودار a تأثیر pH بر جریان پیک در یک محلول ۴٫۵×〖۱۰〗^(-۴)حاوی SMW برسطح NF@Ch -mCPE درpH- های(۲ تا۹) (PBS) 0.1M) با سرعت پیمایش100 mVs-1 در دمای 25/0±1 °C ، b) اثر pH بر پتانسیل پیک آندی.

جریان پیک اکسیداسیون سیمواستاتین در pHهای پایین‌تر مشاهده نشد، به همین سبب این محدوده بهینه برای داروی سیمواستاتین انتخاب گردید. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند بیشترین جریان پیک آندی سیمواستاتین برای بیوسنسور پیشنهادی در pH= ۷ حاصل می‌شود. بنابراین pH ۷ به عنوان بهینه برای تمام اندازه‌گیری‌های ولتامتری در نظر گرفته شد. پتانسیل پیک آندی همان‌طور که در شکل ۵ قابل‌مشاهده است، به pH محلول وابسته

است. بستگی پتانسیل پیک آندی برای سیمواستاتین با pH با معادله زیر شرح داده می‌شود

$$Ep_a\,(V)= -0.0245\ pH+ 1.3699 \qquad (R^2=0.994)$$

با توجه به رابطه مربوط به شیب این منحنی:

۰/۰۵۹۲ (h/n) V/pH

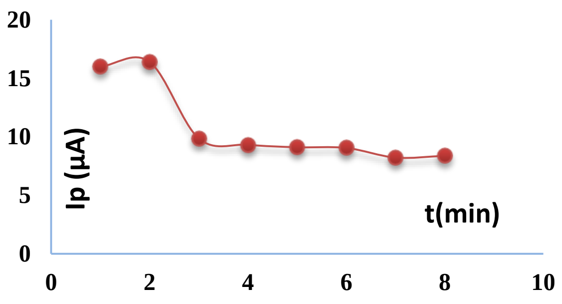
که در آن h, n به ترتیب تعداد پروتون‌ها و الکترون‌های شرکت‌کننده در فرآیند الکترودی است که نشان‌دهنده وابستگی pH جریان پیک ولتامتری با شیب (v/pH) ۰/۰۵۶۳۵ است که نشان از نزدیکی مقدار مورد انتظار۰/۰۵۹۲ برای یک واکنش دوالکترونی و دوپروتونی است که مکانیسم پیشنهادشده را تائید می‌نماید. بر این اساس، پتانسیل اکسید شدن سیمواستاتین با افزایش pH محلول، به سمت پتانسیل‌های کمتر مثبت میل می کند که نشان از دپروتونه شدن در حین اکسیداسیون است، که در pHهای بالاتر تسهیل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که اکسیداسیون سیمواستاتین شامل تعداد الکترون و پروتون برابراست، که در توافق با گزارش‌های قبلی می‌باشد.

بهینه‌سازی مقدار درصد اصلاحگر

به‌منظور مطالعه ویژگیهای الکترود خمیرکربن و انتخاب مخلوط بهینه برای پیشبرد روند کار، الکترودهای مختلفی با درصد اصلاحگرهای متفاوتی از NF@Ch-mCPE به هدف مطالعه عملکرد الکترود اصلاح‌شده بر روی داروی سیمواستاتین توسط ولتامتری چرخه ای در pH 7 برای به دست آمدن بیشترین جریان مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده با افزایش میزان اصلاحگر استفاده‌شده درون خمیر کربن پرکننده الکترود، پاسخ الکتروشیمیایی به میزان ٪۵ وزنی/ وزنی اصلاحگر به‌شدت افزایش می یابد و بعد از آن با افزایش بیشتر درصد اصلاحگر، جریان رو به نزول می گذارد که نشان از افزایش مقاومت الکترود به دلیل خاصیت نارسانا بودن اصلاحگر را داراست.

اثر زمان تجمع

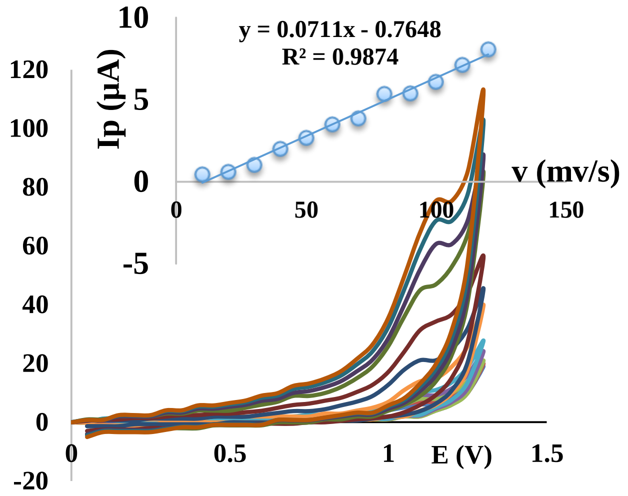
با غوطه‌ور کردن الکترود اصلاح‌شده درون محلول حاوی دارو و پولیش دادن سطح الکترود در هر اندازه‌گیری اثر زمان تجمع بر جریان پیک آندی در بازه‌های زمانی متفاوت حاصل شد. به مدت ۱۲۰ ثانیه بیشترین جریان پیک به دست آمد و بعد از گذشت این زمان، به دلیل اشباع محل‌های فعال موجود بر روی سطح الکترود توسط دارو جریان سیر ثابت را طی کرد و زمان تجمع ۱۲۰ ثانیه به عنوان زمان بهینه برای سایر آزمایشات در نظر گرفته شد.



شکل ٦- اثر زمان تجمع، بر پاسخ الکتروشیمیایی الکترود اصلاح‌شده

اثر سرعت پیمایش

از مهم‌ترین عواملی که مطالعه تغییرات آن ضروری است، بررسی اثر سرعت پیمایش در اندازه گیری های ولتامتری است که از نتایج حاصل از آن می توان اطلاعات ارزشمندی در رابطه با سنتیک و مکانیسم واکنش در تفهیم آنچه در جریان واکنش به وقوع می پیوندد کسب کرد. بنابراین، تأثیر سرعت پیمایش پتانسیل در اکسیداسیون الکتروشیمیایی سیمواستاتین در سطح NF@Ch-mCPE توسط ولتامتری چرخه ای با سرعت‌های پیمایش مختلف، از ۱۰ تا ۱۲۰mVS^{-1} بررسی شد (شکل۷).



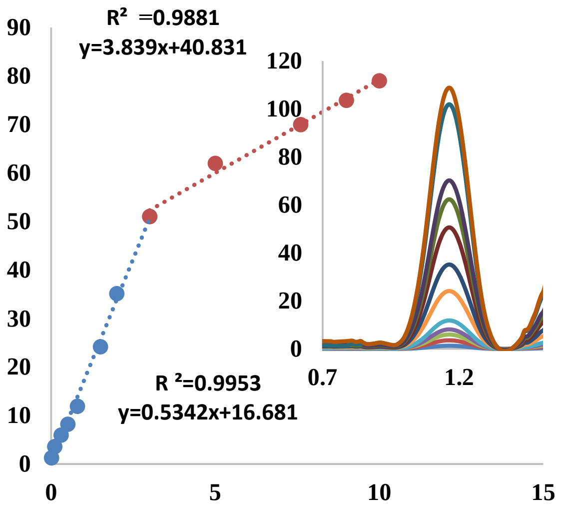
شکل ۷- بررسی اثر سرعت روبش اکسیداسیون الکتروشیمیایی سیمواستاتین در سطح NF@Ch-mCPE توسط CV با سرعت های پیمایش مختلف، از ۱۰ تا 120 mVS^{-1}

با بررسی نمودار جریان پیک (Ipa/µA) برحسب سرعت پیمایش (mVs^{-1}) برای داروی سیمواستاتین خطی با شیب ۰/۰۷۱۱ حاصل شد. این رفتار نشان‌دهنده‌ی جذب این‌گونه روی سطح الکترود اصلاح‌شده است.

گستره خطی و حد تشخیص

با توجه به حساسیت بالای داروی سیمواستاتین نسبت به نور و تخریب سریع نمونه، ازولتامتری موج مربعی برای تعیین گستره خطی داروی سیمواستاتین، برای به دست آوردن منحنی درجه‌بندی استفاده شد. این روش نسبت به سایر روش‌های پالسی به زمان بسیار کمتری نیاز دارد و سرعت پیمایش پتانسیل در آن می‌تواند به‌راحتی تا ۱ ولت در ثانیه نیز برسد. شکل۸ ولتاموگرام‌های موج مربعی داروی سیمواستاتین را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود دارای دو گستره خطی از ۰/۱تا۳ نانومولار و ۳نانومولارتا ۱۰نانومولاربا حد تشخیص ۰/۰۳۵ نانو مولار برای داروی سیمواستاتین بدست آمد که معادله خط مربوط به هرکدام در زیر آمده است:

$I\mu A=16.681\ C\ M+0.5342\ R^2=0.995 \qquad I\mu A=3.8394\ C\ M+40.831\ R^2=0.98813$



شکل ۸- نمودارهای کالیبراسیون خطی NF @ Ch-mCPE به‌دست‌آمده در غلظت های مختلف سیمواستاتین

نتیجه گیری

یک سنسور الکتروشیمیایی اصلاح‌شده برای تعیین اثر سیمواستاتین با استفاده از NF @ Ch به عنوان عامل اصلاح‌کننده جدید برای الکترودهای کربنی اصلاح‌شده مورد استفاده قرار گرفت. حساسیت الکترود اصلاح‌شده نسبت به دارو به علت مساحت سطح زیاد الکترود اصلاح‌شده نسبت به الکترود اصلاح‌نشده، بالا بود. رفتار الکتروشیمیایی سیمواستاتین نشان می-دهد که سنسور اصلاح‌شده پیشنهادی حساسیت زیادی را نشان می‌دهد. بازه خطی بودن در غلظت‌های مختلف، برای الکترود پیشنهادی، گستره‌ی وسیعی را در برمی گیرد و حد تشخیص کمی نسبت به مطالعات گذشته، از خود نشان داد. این سنسور، نمونه‌ای از کاربرد مزوپروس کربن‌ها در سنسورهای الکتروشیمیایی دارویی را نشان داد.کشف راه و روشی برای اندازه گیری میزان غلظت داروها جزو مطلوبات امروزه بشر مدرن است. با توجه به اهمیت این موضوع، کشف و شناسایی روشی که بتواند تعیین غلظت ترکیبات دارویی را در کمترین زمان ممکن و با صرف هزینه اندک، چه به لحاظ دستگاهوری و نیروی متخصص و چه به لحاظ مواد مصرفی، از اهمیت روزافزونی برخوردار است. با توجه به موارد مذکور، روش پیشنهادی مزایای بالا را داشته و برای اندازه گیری داروی سیمواستاتین به کار گرفته شد.

منابع

[1] Garza M.A., Wason E.A., Zhang J.Q., Cardiac remodeling and physical training post myocardial infarction. *World J. Cardiol. 7(2):* 52-64 (2015).

[2] Dayakar E., Sree C.S., Sanjay E., Study on the prevalence of dyslipidemia in type 2 diabetes mellitus, *Int. J. Adv. Med., 6 (3):* 786-792, (2019).

[3] Thompson P.D., Clarkson P., Karas R.H., Statin-Associated Myopathy, *J. Am. Med. Assoc., 289(13)*: 1681–1690(2003).

[4] El-Ganainy S.O., El-Mallah A., Abdallah D., Khattab M. M, El-Khatib A. S., Mohy El-Din M.M., A novel investigation of statins myotoxic mechanism: effect of atorvastatin on respiratory muscles in hypoxic environment, *Toxicol. Lett., 305(1):* 58–64(2019).

[5] Bielinska A., Gluszko P., Statins–are they potentially useful in rheumatology Polish Arch. *Intern. Med., 117 (9):* 420–425(2018).

[6] Egashira K., Reduction in serum cholesterol with pravastatin improves endothelium- dependent coronary vasomotion in patients with hypercholesterolemia, *Circulation, 89:* 2519–2524 (1994).

[7] Treasure C.B., Beneficial effects of cholesterol-lowering therapy on the coronary endothelium in patients with coronary artery disease, *N. Engl. J. Med., 332(8)*: 481–487 (1995).

[8] Anderson T. J., Meredith I. T., Yeung A. C., Frei B., Selwyn A. P., and Ganz P., The effect of cholesterol-lowering and antioxidant therapy on endothelium-dependent coronary vasomotion, *N. Engl. J. Med. 332(8):* 488–493 (1995).

[9] Pitt B., Mancini G.B.J., Ellis S.G., Rosman H.S., Park J.S., Mcgovern M.E., Pravastatin limitation of atherosclerosis in the coronary arteries (PLAC I): Reduction in atherosclerosis progression and clinical events, *J. Am. Coll. Cardiol., 26(5):* 1133–1139 (1995).

[10] Woscops P.S., Clinical Investigation and Reports Influence of Pravastatin and Plasma Lipids on Clinical Events in the West of Scotland Coronary, *Circulation, 97(1):* 1440–1445 (1998).

[11] Zamani B., Babapour B., Doustkami H., Mousavi M., Compare the effect of high and low doses of atorvastatin on the levels of high-sensitivity C-reactive protein in patients with acute coronary syndrome, *Int. J. Res. Med. Sci., 4(9)*: 3895–3899 (2016).

[12] Kastelein J.J.P., Comparison of effects of simvastatin versus atorvastatin on high-density lipoprotein cholesterol and apolipoprotein A-I levels, *Am. J. Cardiol. 86(2):* 221–223 (2000).

[13] Nováková.L., Šatínský. D., Solich., P. *Trends Anal. Chem. 27 (4):* 352-367 (2008).

[14] Barrett B., Huclová J., Bořek-Dohalský V., Němec B., Jelínek I., Validated HPLC–MS/MS method for simultaneous determination of simvastatin and simvastatin hydroxy acid in human plasma. *J. Pharma. Biomed. Anal. 41(2):* 517-526 (2006).

[15] Arayne M.S., Sultana N., Hussain F., Ali S.A., Validated spectrophotometric method for quantitative determination of simvastatin in pharmaceutical formulations and human serum. *J. Anal. Chem. 62 (1):* 536–541 (2007).

[16] Kalate Bojdi M., Behbahani M., Ranjbari S., Developing an electrochemical sensor based on modified siliceous mesocellular foam for efficient and easy monitoring of cadmium ions. *Chem. Select 5 (22):* 6617-6625 (2020).

[17] Bojdi M.K., Behbahani M., Hesam G., Mashhadizadeh M.H ., Application of magnetic lamotrigine-imprinted polymer nanoparticles as an electrochemical sensor for trace determination of lamotrigine in biological samples. *RSC Adv. 6 (38):* 32374-32380 (2016).

[18] Bojdi M.K., Behbahani M., Omidi F., Hesam G., Application of a novel electrochemical sensor based on modified siliceous mesocellular foam for electrochemical detection of ultra-trace amounts of mercury ions. *New J. Chem. 40 (5):* 4519-4527 (2016).

Analysis of Simvastatin Using a New Electrochemical Sensor based on Modified Carbon Paste

Majid Kalate Bojdi [a*], Somayeh Ranjbari [a], Mohammad Behbahani [b]

[a] *Iran, South Khorasan, Birjand, Shahid Avini Blvd., Birjand University, Faculty of Science, Department of Chemistry*

[b] *Iran, Khuzestan, Azadegan plain, Shahid Chamran University of Ahvaz Industrial Campus*

Abstract*:*

An electrochemical sensor based on a modified carbon paste was developed to determine the concentration of simvastatin using chitosan-modified nickel ferrite as a new modifier. This drug is one of the most important and widely used drugs among diabetics. For the corrector morphology, infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, vibration magnetometer and X-ray diffraction were used. Voltammetric techniques including cyclic voltammetry as well as differential pulse voltammetry were used for electrochemical studies and measurements. This sensor had two linear ranges from 0.1 to 3 nM and 3 nm 10 to 10 nM with a detection limit of 0.035 nM for simvastatin

Keywords: Electrochemical sensor; Simvastatin; Carbon paste; Cyclic voltammetry; Nickle ferrite

---

*Corresponding author: m.kalatebojdi@birjand.ac.ir

مقاله ۱۰۷۱

کاربرد کربن فعال جهت حذف COD از فاضلاب پتروشیمی پلیمر

آذر اسدی[1*]، فاطمه جلالی[2]

۱- گروه شیمی کاربردی ، دانشکده نفت و گاز گچساران ، دانشگاه یاسوج ، کهگیلویه و بویر احمد، ایران
۲- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده: *در این تحقیق ، عملکرد کربن فعال در سه سطح غلظت برای حذف روغن از فاضلاب پتروشیمی پلیمر ارزیابی شد. سه سطح غلظت کربن فعال شامل ۲۰۰ ، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر طی ۹۰ ساعت از زمان کار آزمایش شد. این تحقیق در سیستم منقطع (غیر پیوسته) با غلظت اولیه مواد آلی 1000 (COD) میلی گرم در لیتر انجام شد. با توجه به نتایج به دست آمده ، عملکرد ۲۰۰ ، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر از کربن فعال تقریباً بعد از ۹۰ ساعت مشابه بود. بنابراین ، می توان نتیجه گرفت که ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر از کربن فعال در شرایط آزمایشگاهی با عملکرد طولانی مدت انتخاب مناسبی است. با این حال ، در عملیات کوتاه مدت، غلظت کربن فعال بالاتر بهتر عمل می کند.*

واژه های کلیدی: *کربن فعال، حذف مواد آلی، فاضلاب پتروشیمی پلیمر*

مقدمه

کربن فعال در وسیع ترین مفهوم آن اصطلاحی است که شامل طیف وسیعی از مواد کربنی بی شکل است که میزان تخلخل بالایی را نشان می دهد و سطح بین ذرات را افزایش می دهدکه با احتراق ، احتراق جزئی یا تجزیه حرارتی آن انواع مواد کربنی به دست می آیند [۱].کربن فعال یک فناوری متداول است که بر اساس جذب آلاینده ها بر روی سطح استفاده می شود [۲].استفاده از کربن فعال در حذف برخی از مواد آلی (مانند ریزآلاینده ها) ، از آب آشامیدنی یا فاضلاب موثر است. کربن فعال بطور خاص برای دستیابی به سطح داخلی بسیار بزرگ (بین ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ متر مربع در گرم) تولید می شود [۳].این سطح داخلی بزرگ ، کربن فعال را برای جذب ایده آل می کند. کربن فعال در دو نوع وجود دارد: کربن فعال پودری و کربن فعال گرانولی. کربن فعال گرانولی بیشتر در تصفیه آب استفاده می شود. شکل دانه ای دارای یک سطح داخلی بزرگ و منافذ کوچک است ، و شکل پودری با قطر منافذ بزرگتر و سطح داخلی کوچکتر همراه است [۴].

کربن های فعال جاذب های منحصر به فرد و همه کاره ای هستند و برای حذف بوی نامطبوع ، رنگ ، طعم و سایر ناخالصی های آلی و معدنی از فاضلاب خانگی و صنعتی ، بازیابی حلال ها

*azarasadi_88@yahoo.com, a.asadi@yu.ac.ir

، تصفیه هوا در مکان های مسکونی ، رستوران ها ، فرآوری غذا، و صنایع شیمیایی؛ در حذف رنگ از شربت های مختلف و محصولات دارویی ؛ در کنترل آلودگی هوا از اگزوزهای صنعتی و خودرو ؛ در تصفیه بسیاری از محصولات شیمیایی ، دارویی و غذایی ؛ و در انواع کاربردهای فاز گازی به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرند [۵].

تمرکز تحقیق حاضر بر حذف مواد آلی از فاضلاب واقعی پتروشیمی پلیمر به دلیل کربن فعال است. در این مطالعه ، سه سطح غلظت کربن فعال در مطالعه طولانی مدت به مدت ۱۰۰ ساعت در نظر گرفته شد و حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) به عنوان نماینده ای از حذف مواد آلی گاه به گاه گزارش شد.

بخش تجربی

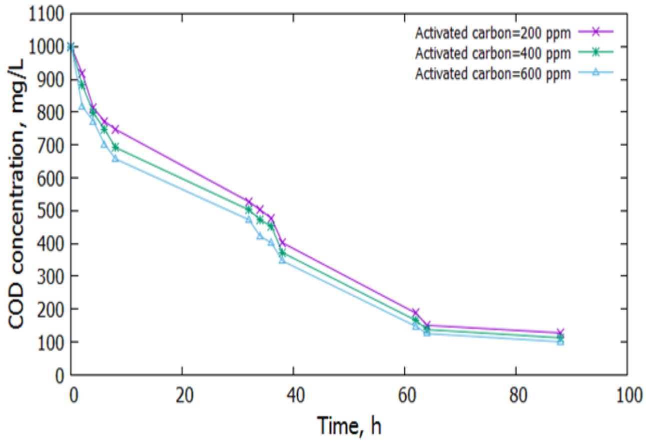
فاضلاب پتروشیمی پلیمر از پتروشیمی تولید پلیمر (کرمانشاه ، ایران) جمع آوری شد. نمونه ها در دمای ۴ درجه سانتی گراد به جهت حفاظت و جلوگیری از تغییرات قابل توجه در ویژگی های فاضلاب ذخیره شدند. مقدارCOD ، مواد معلق و pH فاضلاب پلیمری پتروشیمی به ترتیب ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر ، ۵۲۰ میلی گرم در لیتر و ۷/۵ گزارش شد .

در این تحقیق ، ۲۵۰ سی سی فاضلاب پلیمری پتروشیمی و سه سطح غلظت کربن فعال شامل ۲۰۰ ، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر به سه ارلن مایر اضافه شد. گاهی اوقات ، نمونه ای از هر ارلن مایر برای آزمایش غلظت COD باقی مانده گرفته می شود. در حقیقت ، فاضلاب پلیمری پتروشیمی فاضلاب روغنی است و از تست COD به عنوان شاخصی برای حذف روغن استفاده می شود.

غلظت COD با استفاده از روشهای استاندارد تعیین شد. برای COD ، یک روش رنگ سنجی با روش برگشت بسته ایجاد شد. از اسپکتروفتومتر (DR 5000، Hach، Jenway، USA) در طول ۶۰۰ نانومتر برای اندازه گیری جذب نمونه های COD استفاده شد.

نتایج و بحث

داده های غلظت COD نسبت به زمان مطابق شکل ۱ برای تمام غلظت کربن فعال ترسیم شده است. یک روند مشابه برای تمام سطح غلظت کربن فعال مشاهده شده است و غلظت COD فاضلاب پلیمری پتروشیمی در طول زمان روند کاهش را نشان داد. روند کاهش در ساعات اولیه به طور قابل توجهی بیشتر بود ، با این حال ، با گذشت زمان روند کاهش ملایم تر شد به طوری که پس از ۸۰ ساعت کاهش COD معنی دار نبود. به عنوان یک حقیقت ، می توان نتیجه گرفت که پس از ۸۰ ساعت ، غلظت تعادل برای هر سه سطح غلظت COD به دست آمده است. علاوه بر این ، غلظت COD اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر برای ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر از غلظت کربن فعال به میزان قابل توجهی کاهش یافت ، به طوری که پس از ۲ ساعت ، غلظت COD 917، 882، 817 میلی گرم در لیتر به ترتیب برای غلظت کربن فعال ۲۰۰ ، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر بود. لازم به ذکر است که پس از ۹۰ ساعت غلظت COD فاضلاب به ترتیب ۱۲۸ ، ۱۱۳ و ۱۰۱ میلی گرم در لیتر برای غلظت ۲۰۰ ، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن فعال بود. به طور کلی ، تفاوت معنی داری از نظر حذف COD برای ۲۰۰ ، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیترکربن فعال وجود ندارد که می توان نتیجه گرفت که ۲۰۰ میلی گرم بر لیترکربن فعال برای جداسازی روغن از فاضلاب مناسب تر است.



شکل ۱. غلظت COD در مقابل زمان در سه سطح غلظت کربن فعال

نتیجه گیری

در این تحقیق ، محتوای روغن یک فاضلاب واقعی پتروشیمی پلیمر توسط کربن فعال در سه سطح غلظت مختلف شامل ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیترحذف شد. بر اساس نتایج ، غلظت COD اولیه از ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به ۱۲۸ ، ۱۱۳ و ۱۰۱ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای غلظت های کربن فعال ۲۰۰ ، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت. در نتیجه ، کربن فعال می تواند انتخاب مناسبی برای حذف روغن از فاضلاب پتروشیمی پلیمری واقعی باشد.

منابع

[1] Ahmad AA., Hameed BH. Reduction of COD and ,color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon, *J of Hazardous Material.*, 172(2-3): 1538-1543 (2009).

[2] El-Nass MH., Al-Zuhair S., Alhaija MA. Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pitactivated carbon, *J of Hazardous Material.*, 173(1-3): 750-757 (2010).

[3] Boehler M., Zwickenpflug B., Hollender J., Ternes T., Jossand A., Siegrist H. Removal of micropollutants in municipal wastewatertreatment plants by powder-activated carbon, *Water science & Technology.*, 66(10): (2012).

[4] El-Darsa FMSE., IbrahimaMA., Adel MEGabr. Reduction of COD in water-based paint wastewater using threetypes of activated carbon, *Desalination and Water Treatment.*, 52:16-18 (2014)

[5] Fernanda MF, Qiuyan Y. Organic matter removal from landfill leachate by adsorption using spentcoffee grounds activated carbon, *Sustainable Materials & Technologies.*, 23: (2019)

Application of Activated Carbon for COD Removal from Polymer Petrochemical Wastewater

Azar Asadi [1*], Fatemeh Jalali [2]

[a] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran 75918-74831, Iran*

[b] *Environmental Research Center (ERC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

Abstract*:*

In this research, the performance of activated carbon in three concentration levels for oil removal from polymer petroleum wastewater was evaluated. Three concentration levels of activated carbon including 200, 400 and 600 ppm were tested over 90 h of operation time. This research was done in batch system with initial COD concentration of 1000 mg/l. From the obtained results, the performance of 200, 400 and 600 ppm was similar approximately after 90 h. therefore, it can be concluded that 200 ppm of activated carbon is an appropriate choice in an experimental condition with long-term operation. However, in short-time operation higher activated carbon concentration is more favorite.

Keywords: Activated carbon; COD removal; Polymer petrochemical wastewater

*Corresponding author: azarasadi_88@yahoo.com, a.asadi@yu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۷۲

جذب زیستی فلز سنگین سرب از محیطهای آبی توسط جلبک تک سلولی هماتوکوکوس پلوویالیس

طیبه امجدی[۱]، رضا زارعی پور[*۲] جعفر رازقی[۳]، روح اله متفکرآزاد[۴]

۱- گروه زیست شناسی گیاهی- دانشکده علوم طبیعی- دانشگاه تبریز
۲- گروه شیمی- دانشکده علوم پایه- دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
۳- گروه زیست شناسی گیاهی- دانشکده علوم طبیعی- دانشگاه تبریز
۴- گروه زیست شناسی گیاهی- دانشکده علوم طبیعی- دانشگاه تبریز

چکیده: *فلزات سنگین از جمله مهم ترین آلاینده های منابع آب می باشند که برای سلامتی انسان و محیط زیست بسیار خطر ناک هستند. یکی از راه های مؤثر برای حذف فلزات سنگین، استفاده از جاذب های زیستی است و جلبک ها به عنوان یکی از مهمترین جاذب های فلزات سنگین مطرح می باشند. در این پژوهش امکان جذب سرب توسط جلبک سبز تک سلولی هماتوکوکوس پلوویالیس با استفاده از جذب اتمی و براساس پارامترهای pH، غلظت فلز سنگین، غلظت بیومس جاذب، دما و زمان تماس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در pH بهینه‌ی ۶، غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر، غلظت فلز سنگین سرب ۲۵ میلی گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، بیش‌ترین جذب جاذب زیستی هماتوکوکوس (۹۸/۶۹ درصد) به دست آمد. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که این جلبک میتواند به عنوان جاذبی موثر در حذف عنصر سرب از محلول های آبی استفاده شود.*

واژه های کلیدی: *جلبک هماتوکوکوس پلوویالیس، سرب، جاذب زیستی، فلزات سنگین*

مقدمه

فلزات سنگین به دلیل رشد فعالیتهای صنعتی وارد محیط زیست شده اند که این امر محیط زیست را با خطر مواجه خواهد کرد. سمیت زیاد فلزات سنگین حتی در غلظت های کم نیز منجر به ایجاد نگرانی های جهانی شده است [۱]. تمایل زیاد فلزات سنگین به ماندگاری، چرخش و خاصیت تجمع پذیری در زنجیره ی غذایی از مهم ترین عواملی است که اهمیت آن ها را دو چندان می کند [۲]. بنابراین تصفیه و حذف فلزات سنگین قبل از تخلیه به منابع آبی لازم و ضروری است. روشهای مرسوم برای حذف فلزات سنگین از قبیل رسوب شیمیایی، تبادل یونی، روشهای الکتروشیمیایی، استخراج با حلال و فیلتراسیون غشایی و غیره گران قیمت و دارای محدودیت هستند [۳]. حذف زیستی فلزات سنگین از محیط ها و منابع آبی راهکاری مؤثر و سازگار با محیط زیست است؛ از دلایل این امر می توان به کارایی و راندمان بالای حذف، هزینه پایین فرایند و امکان تولید مقادیر زیاد جاذب اشاره کرد [۴]. فرآیند حذف بیولوژیکی آلاینده ها به وسیله ی موجوداتی نظیر باکتری، قارچ ها، تک سلولی ها و جلبک ها صورت می گیرد [۵]. اما به علت وجود ترکیبات پلی‌ساکاریدی

*zareipour@azaruniv.ac.ir

در دیواره‌ی سلولی جلبک‌ها و فراوانی آن‌ها در اکوسیستم‌های مختلف، این موجودات از قابلیت بالاتری در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی برخوردارند این امر سبب شده که به استفاده از جلبک‌ها در فرایند جذب زیستی بیشتر توجه شود [۶]. در میان یون های فلزی مختلف موجود در فاضلاب ها سرب یکی از متداول ترین فلزات است. این عنصر سمی و کشنده به طور عمده در استخوان ها، مغز، کلیه، و ماهیچه ها جمع می شود. صدمه به اندام هایی نظیر کبد، کلیه، و قلب، اختلال های یادگیری و رفتاری در کودکان و اختلال در سیستم ایمنی از دیگر آثار مخرب فلز سنگین سرب است. آلودگی اصلی سرب ناشی از اتومبیل ها، کارخانجات باتری سازی، صنایع نساجی، رنگ، شیشه، چاپ وغیره است [۷]. تجمع فلزات توسط میکروارگانیسم ها (جذب زیستی) می‌تواند توسط یک مجموعه ای از مراحل چهارگانه زیر اعمال شود: ۱- به دام انداختن به وسیله ی اجزای سلولی، ۲- انتقال فعال در سرتاسر غشای سلولی، ۳- تبادل کاتیونی و ۴- جذب سطحی [۸]. همچنین مطالعات نشان می‌دهد که جذب وابسته به غلظت زیست توده، مقدار pH، دما و در دسترس بودن فلزات سنگین است [۹]. مطالعات مختلفی در زمینه جذب زیستی توسط جلبک ها صورت گرفته است از جمله: در مطالعه ای که لی و چانگ (۲۰۱۱) انجام دادند هدف اصلی آنها در این تحقیق، جستجوی جلبک مناسب برای تصفیه ی فاضلاب بود. در این مطالعه ظرفیت جذب بیولوژیکی از محلول های آبی جلبک سبز Spirogyra و Cladophora برای سرب Pb (II) و مس Cu (II) مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که هر دو جاذب توان بالایی در جذب زیستی این دو فلز سنگین دارند [۱۰]. در پژوهشی دیگر ادریس و همکاران (۲۰۱۳) جذب کادمیوم و سرب را از محلول آبی با استفاده از جلبک سبز *Chlorella vulgaris* بررسی کردند. پارامترهای مختلف جذب مانند زمان تماس، غلظت یون فلز اولیه و مقدار بیومس مورد بررسی قرار گرفت مشخص شد که حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم و سرب به ترتیب ۱۴۹/۹ و ۱۷۸/۵ میلیگرم (فلزی) g^{-1} بیومس است [۱۱].

دراین مطالعه از جلبک هماتوکوکوس پلوویالیس (Haematococcus pluvialis)استفاده گردید که یک جلبک تک سلولی ساکن آب های شیرین می باشد و قوی ترین منبع تولید آستاگزانتین (3.3-(dihydroxy-β-caroten-4.4dione از گروه کاروتنوئیدها است. هدف از انجام این پژوهش ارزیابی پتانسیل این جلبک در حذف فلز سنگین سرب با تکیه بر فاکتور های pH، زمان تماس، غلظت آلاینده، دما و مقدار جذب است.

بخش تجربی

۱-تهیه جاذب: جلبک تک سلولی هماتوکوکوس پلوویالیس در محیط کشت BG11 استریل که برای رشد میکرو جلبک‌ها می-باشد، کشت شدند. برداشت زیست توده در اواخر فاز لگاریتمی انجام گرفت. برداشت زیست توده جهت انجام آزمایش‌های جذب سرب با استفاده از سانتریفیوژ، در فاز رشد لگاریتمی انجام گرفت.

۲-تهیه محلول سرب: برای انجام آزمایش مورد نظر از نمک نیترات سرب استفاده شد. استوک یک لیتری این محلول فلزی با اضافه کردن ۰/۰۵ گرم از نیترات سرب در بالن حجمی یک لیتری آب مقطر تهیه گردید. غلظت‌های مختلف محلول‌های آزمایش با رقیق‌سازی مناسبی از محلول استوک اولیه آماده شد.

۳-بررسی اثر pH: میزان جذب را در دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد، دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلز سنگین ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ اندازه گیری کردیم.

۴-بررسی اثر دوز جاذب: میزان جذب در pH بهینه شده در مرحله ی قبل، دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد، غلظت اولیه فلز سنگین ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با غلظت های دوز جاذب ۰/۱، ۰/۲۵ ، ۰/۵ ، ۰/۷۵ و ۱ g/L اندازه گیری شد.

۵-بررسی اثر غلظت فلز سنگین: میزان جذب در pH و دوز جاذب بهینه شده مراحل قبل، دمای ۲۵ سانتی گراد و زمان تماس ۱۲۰

دقیقه با غلظت های فلز سنگین ۱۰، ۲۵ ، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg/L اندازه گیری شد.

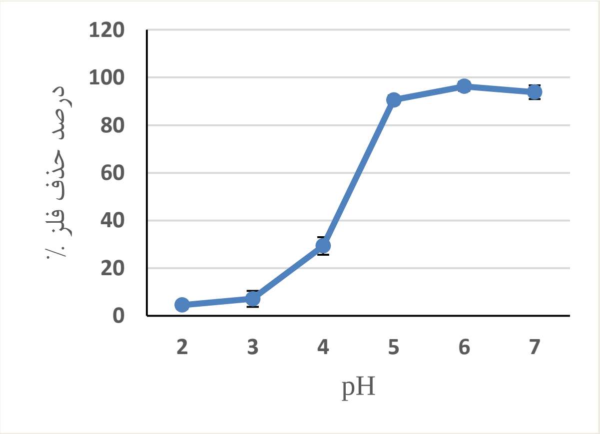
۶-بررسی اثر دما: میزان جذب در pH، دوز جاذب، غلظت فلز سنگین بهینه شده ی مراحل قبل و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با دماهای ۲۰، ۲۳، ۲۵، ۲۸ و ۳۲ درجه سانتی گراد بررسی شد.

۷-بررسی زمان تماس: میزان جذب را در تمامی شرایط بهینه شده ی مراحل قبل با زمان تماس های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه بدست آوردیم.

در همه مراحل میزان سرب باقیمانده در محلول توسط اسپکتوفتومتر جذب اتمی (ASS) ساخت کارخانه Analytik Jena) مدل novaAA Jena) قرائت شد.

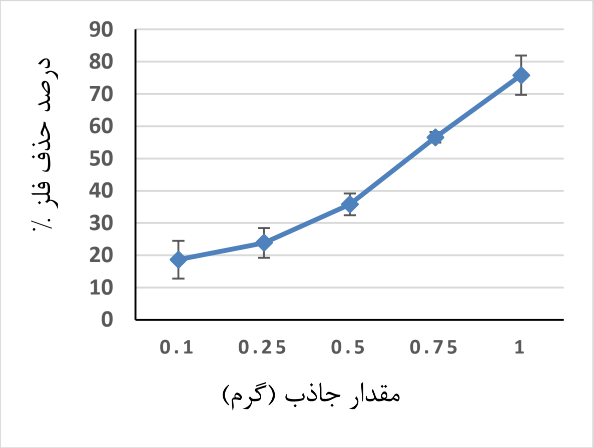
نتایج و بحث

بررسی اثر pH: شکل ۱ نشان می دهد که در pH ۵ تا ۷ مقدار جذب افزایش پیدا کرده‌است و در pH برابر ۶ بالاترین جذب (pH بهینه‌ی جذب) تقریبا ۹۶ درصد را مشاهده می‌کنیم که هر چه pH کمتر باشد جذب فلز سرب بسیار پایین است و با افزایش pH میزان جذب نیز افزایش پیدا کرد.



شکل ۱- تاثیر pH بر درصد حذف (جذب) سرب توسط جاذب

بررسی تاثیر دوز جاذب (بیومس جلبک): همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش جرم جاذب میزان جذب کلی فلز توسط جاذب افزایش یافته و درصد بیش‌تری از فلز از محلول حذف شده است، اما میزان جذب فلز به ازای هر گرم جاذب کاهش یافته‌است. به طوریکه در بیش‌ترین غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر، میزان جذب سرب ۷۶ درصد می‌باشد.

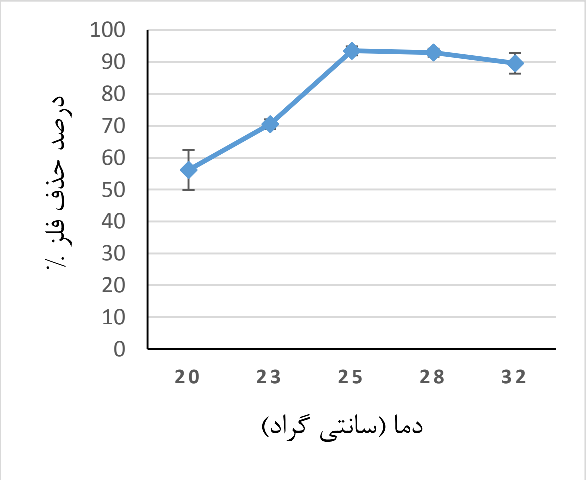


شکل ۲- تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون سرب توسط جاذب

بررسی اثر غلظت فلز سنگین سرب: طبق نتایج شکل ۳ با افزایش غلظت یون‌های فلز سرب در محلول، ابتدا میزان جذب سطحی سرب توسط جاذب افزایش می‌یابد و سپس در یک غلظت معین به حالت اشباع می‌رسد. بیش‌ترین جذب در غلظت سرب ۲۵ میلی گرم بر لیتر تقریبا به میزان ۸۳ درصد می باشد. سپس با افزایش غلظت سرب از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف فلز کاهش می‌یابد.

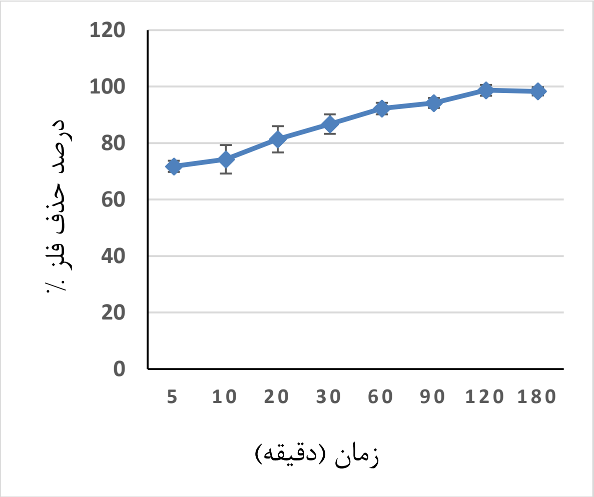
شکل ۳- تاثیر غلظت یون سرب در حذف آن توسط جاذب

بررسی اثر دما: با توجه به شکل ۴ با افزایش دمای محلول از ۲۰ تا ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد میزان جذب فلز سرب افزایش می‌یابد و به طوریکه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد حداکثر جذب فلز تقریبا ۹۳ درصد می‌باشد. با افزایش دما از ۲۵ تا ۳۲ کاهش کمتری در جذب یون سرب از محلول توسط جاذب دیده می‌شود.



شکل ٤- تاثیر دما در حذف زیستی سرب توسط جاذب

بررسی اثر زمان تماس: با توجه به شکل ۵ با افزایش مدت زمان تماس جاذب و محلول، میزان جذب فلز سرب افزایش می‌یابد. بیش‌ترین میزان حذف فلز از محلول در مدت ۱۲۰ دقیقه به میزان ۶۹/۹۸ درصد مشاهده شد البته از دقیقه‌ی ۱۲۰ تا ۱۸۰ میزان جذب فلز ثابت مانده است که نشان می‌دهد سایت‌های اتصال فلز به سطح سلول کاملا اشغال شده است و با افزایش زمان بیش‌تر از ۱۲۰ دقیقه تاثیری بر میزان جذب ندارد.



شکل ٥- اثر زمان تماس در حذف یون سرب توسط جاذب

نتایج حاصل از بررسی اثر pH شکل ۱ نشان می‌دهد که هر چه pH کمتر باشد جذب فلز سرب بسیار پایین است و با افزایش pH میزان جذب نیز افزایش پیدا کرد که این تاثیر مثبت افزایش pH بر جذب فلز را می‌توان به دلیل کاهش رقابت بین پروتون‌ها و کاتیون‌های فلزی برای مکان‌های فعال زیست توده بیان کرد. با بررسی شکل ۲ مشخص شد که با افزایش غلظت جاذب میزان جذب کلی یا درصد حذف فلز سرب توسط جاذب افزایش می‌یابد، زیرا مکان‌های در دسترس برای جذب یا به عبارتی تعداد جایگاه‌های اتصال افزایش می‌یابد. ولی میزان جذب (q_e) به ازای هر گرم جاذب کاهش پیدا کرد زیرا هنگامی که فاصله بین سلول‌ها بیش‌تر است تعداد بیش‌تری از یون‌های فلزی جذب می‌شوند بنابراین افزایش غلظت بیومس باعث کاهش فاصله سلول‌ها (ایجاد توده‌ی زیستی) و سبب کاهش جذب سطحی یون فلزی می‌گردد. با بررسی نتایج شکل ۳ مشخص شد با افزایش غلظت اولیه یون فلزی در محلول میزان جذب (q_e) به ازای هر گرم جاذب افزایش می‌یابد، اما درصد حذف کاهش می‌یابد چون در اوایل جذب مکان‌های اتصال خالی هستند و به تدریج با افزایش یون فلز سرب

این جایگاه‌های اشغال می‌شوند و در نتیجه با کمبود جایگاه‌های اتصال درصد حذف فلز کاهش می‌یابد. طبق نتایج حداکثر جذب یون‌های فلز سرب تا یک زمان معین دیده شد و بعد از این زمان، افزایش این پارامتر تاثیر زیادی بر میزان جذب نداشت و در این زمان معین جذب به تعادل می‌رسد چون که در اوایل جذب، تعداد مکان‌های جذب در سطح دیواره‌ی سلولی جلبک زیاد می‌باشد ولی با گذشت زمان و کاهش تعداد این جایگاه‌ها روند جذب فلز سرب به یک مقدار ثابت می‌رسد [۱۲،۱۳،۱۴].

بنابراین بعد از بدست آمدن شرایط بهینه این پنج پارامتر ظرفیت جذب جلبک هماتوکوکوس پلوویالیس برای فلز سرب ۹۸/۶۹ درصد بدست آمد. که این نتایج با مطالعات دیگر مطابقت دارد از جمله: در سال ۲۰۱۵ جذب زیستی یون Cd و Pb از محلول‌های آبی توسط جلبک Scenedesmus quadricauda مورد ارزیابی قرارگرفت. این پژوهش نشان داد که عوامل زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه فلز و دوز جاذب بر میزان حذف فلزات تاثیرگذار بود و حداکثر میزان جذب‌زیستی این جلبک بر این دو فلز Cd و Pb به ترتیب ۱۳۵/۱ و ۳۳۳/۳ میلی‌گرم بر گرم بود [۱۵]. در مطالعه‌ای دیگر در سال ۲۰۱۳ جذب مس از محیط آبی توسط جلبک Spirulina platensis آزمایش شد. این جلبک در شرایط مختلف pH و زمان تماس، دما، غلظت فلز سنگین و غلظت بیومس خشک مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر جذب ۹۰ درصد در ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مس در pH=۷ با ۰/۰۵ گرم و در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد با ۹۰ دقیقه زمان تماس صورت گرفت [۱۶].

نتیجه گیری

براساس نتایج بدست آمده از این آزمایش حداکثر میزان جذب سرب ۹۸/۶۹ درصد در شرایط بهینه ی pH =۶، میزان جاذب (جلبک) ۱ گرم بر لیتر، مقدار غلظت فلز سنگین سرب ۲۵ میلی گرم بر لیتر، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بدست آمد. با توجه به این نتایج جاذب زیستی *هماتوکوکوس پلوویالیس* توانایی بالایی در حذف فلز سنگین سرب از محیط‌های آبی دارد بنابراین می‌توان از آن برای تصفیه آب‌های آلوده به سرب یا پساب‌های حاوی این فلزات استفاده کرد. شرایط بهینه‌ی جذب و میزان جذب زیستی برای هر جلبک با جلبک دیگر متفاوت خواهد بود و همین‌طور شرایط بهینه جذب و میزان جذب زیستی در یک نوع جلبک برای جذب فلزات مختلف، متفاوت خواهد بود.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله ازآزمایشگاه تحقیقاتی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز که ما را در انجام این تحقیق یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنم.

منابع

[1] Sayadi M.H., Rezeai A. and Sayyed M.R.G. Grain size fraction of heavy metals in soil and their relationship with land use, *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences.*, 7(1): 1-11(2017).

[2] Hmetsarı A. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (Ceramium virgatum): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J of Hazardous Materials.*,157(2-3): 448-454(2008).

[3] Holan Z., Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae., *Biotechnology and Bioengineering.*,43:1001-9(1994).

[4] Flouty, R. and Estephane, G. Bioaccumulation and biosorption of copper and lead by unicellular algae Chlamydomonas reinhardtii in single and binary metal systems, *J. Environmental Management.*, 11: 106-114 (2012).

[5] Iyer, A., Mody, K. and Jha, B. Biosorption of heavy metals by a marine bacterium, *Marine Pollutant Bulletin.*, 50(3): 340-343(2005).

[6] Apiratikul, R. and Pavasant, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by Caulerpalentillifera, *Bioresource Technology.*, 99: 2766–2777(2008).

[7] Sayadi, M.H. and Torabi, S. Geochemistry of soil and human health: A review, *Pollution Research.*, 28(2): 257-262(2009).

[8] Harris, P. O., & Ramelow, G. J. Binding of metal ions by particulate biomass derived from Chlorella vulgaris and Scenedesmus quadricauda, *Environmental science & technology.*, *24*(2), 220-228(1990).

[9] Vogel, M., Günther, A., Rossberg, A., Li, B., Bernhard, G., & Raff, J. Biosorption of U (VI) by the green algae Chlorella vulgaris in dependence of pH value and cell activity, *Science of the total environment.*, *409*(2): 384-395(2010).

[10] Lee YC., Chang SP. The biosorption of heavy metals from aqueous solution by Spirogyra and Cladophora filamentous macroalgae, *Bioresource technology.*,102(9): 5297-5304, (2011).

[11] Edris G., Alhamed Y., and Alzahrani A. Biosorption of cadmium and lead from aqueous solutions by Chlorella vulgaris biomass: equilibrium and kinetic study, *Arabian Journal for Science and Engineering.*, 39(1): 87-93, (2014).

[12] Fraile A., Penche S., Gonzalez F., Blazquez M., Munoz J., Ballester A. Biosorption of copper, zinc, cadmium and nickel by Chlorella vulgaris, *Chemistry and Ecology.*, 21(1): 61-75, (2005).

[13] Abdel-Aty AM., Ammar NS., Ghafar HHA., and Ali RK. Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga Anabaena sphaerica biomass, *Journal of advanced research,* 4(4): 367-374, (2013).

[14] Itoh M., Yuasa M., and Kobayashi T. Adsorption of metal ions on yeast cells at varied cell concentrations, *Plant and Cell Physiology,*16(6): 1167-1169, (1975).

[15] Carfagna S., Lanza N., Salbitani G., Basile A., Sorbo S., and Vona V. Physiological and morphological responses of Lead or Cadmium exposed Chlorella sorokiniana 211-8K (Chlorophyceae), *SpringerPlus.*, 2(1): 1-7(2013).

[16] Al-Homaidan AA., Al-Houri HJ., Al-Hazzani AA., Elgaaly G., and Moubayed NM. Biosorption of copper ions from aqueous solutions by Spirulina platensis biomass, *Arabian Journal of Chemistry.*, 7(1): 57-62(2014).

Biosorption of Lead Heavy Metal from Aquatic Environments by the Unicellular alga *Haematococcus pluvialis*

Taiebeh Amjadi [a], Reza Zareipour [b*], Jafar Razeghi [c], Rouhollah Motafakkerazad [d]

[a] *Department of Plant Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz*

[b] *Department of chemistry, Faculty of Basic Sciences, Shahid madani Azarbaijan University*

[c] *Department of Plant Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz*

[d] *Department of Plant Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz*

Abstract*:*

Heavy metals are one of the most important pollutants in water resources that are very dangerous to human health and the environment. One of the most effective ways to remove heavy metals is the use of biosorbents and algae are one of the heavy metal adsorbents. In this study, the possibility of lead adsorption by uniclellular green alga *Haematococcus pluvialis* were evaluated by atomic absorption based on pH parameters, heavy metal concentration, concentration of adsorbent biomass, temperature and contact time. The results showed that at the optimum pH of 6, adsorbent concentration 1 g l^{-1}, lead heavy metal concentration 25 mg l^{-1}, temperature 25 ° C and contact time 120 minutes, the highest biosorbent uptake of *Haematococcus pluvialis* (98.69%) was obtained. The results of the present study showed that this alga can be used as an effective adsorbent in the removal of lead from aqueous solutions.

Keywords: *Haematococcus pluvialis* algae, lead, bioabsorbent, heavy metals

*Corresponding author: zareipour@azaruniv.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن

مقاله ۱۰۷۳

سید یونس موسوی، مریم نیکزاد، شهرزاد رحمانی

گروه فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایران.

چکیده: *در این پژوهش نانوذرات اکسیدروی (ZnO) و اکسیدروی دوپ شده با آهن (Fe-ZnO) به روش هم‌رسوبی همراه با اولتراسونیک سنتز گردیدند. جهت بررسی ساختار بلوری، گروه‌های عاملی، مورفولوژی و اندازه ذرات و بررسی عناصر شیمیایی نمونه‌های اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن، از آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM و EDS استفاده گردید. الگوهای XRD ساختار استوانه‌ای شش‌وجهی نمونه‌ها و بلوری بودن آن‌ها را تأیید نمود و میانگین اندازه بلور برای نمونه‌های ZnO و Fe-ZnO به‌ترتیب ۲۰/۳۸ و ۱۰/۶۴ نانومتر محاسبه گردید. همچنین براساس نتایج حاصل ازآنالیز FESEM، اندازه متوسط نانوذرات ZnO و Fe-ZnO در حدود ۴۰ و ۷۰ نانومتر محاسبه شد. خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده جهت تخریب تتراسایکلین تحت تابش نورمرئی، مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها نشان داد دوپ نمودن یون آهن سبب بهبود خواص فوتوکاتالیستی اکسیدروی گردید، به‌طوری که بازده تخریب تتراسایکلین توسط نمونه اکسیدروی دوپ شده با آهن برابر با ۷۳ درصد به‌دست آمد که نسبت به بازده نمونه‌ی خالص (۳۹/۶۰ درصد) تخریب بالاتری را از خود نشان داد.*

واژه‌های کلیدی: *اکسیدروی، اکسیدروی دوپ شده با آهن، تخریب فوتوکاتالیستی، تتراسایکلین.*

مقدمه

در سال‌های اخیر، آلودگی محیط زیست که در اثر استفاده بیش از حد از آنتی‌بیوتیک‌ها ایجاد می‌شود، نگران‌کننده شده است. آنتی‌بیوتیک‌ها، به‌عنوان یک دسته مهم از محصولات دارویی و مراقبت‌های فردی، اغلب در انسان یا دام برای عملکرد ضدباکتری استفاده می‌شوند. بیشتر آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور ناقص توسط میکروارگانیسم‌ها در داروهای انسانی و دامپزشکی جذب می‌شوند. آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک، آب‌های زیرزمینی و سطحی حضور دارند. علاوه بر این، رهاسازی مداوم آنتی‌بیوتیک در آب تهدیدی جدی برای سلامتی انسان از طریق ایجاد باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک است. از این رو، وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در آب و از بین بردن آن‌ها به صورت یک چالش در جامعه علمی مطرح است [۱-۳]. در دهه‌های گذشته، مقادیر زیادی آنتی‌بیوتیک با طیف گسترده، مانند تتراسایکلین TC، به وفور در کاربردهای پزشکی و بالینی مورد استفاده قرار گرفته است. تتراسایکلین‌ها با توجه به خصوصیاتی مانند هزینه کم، سمیت پایین و فعالیت با طیف وسیع یکی از پرمصرفترین آنتی‌بیوتیک‌های خوراکی در جهان محسوب می‌شوند. ضمن این‌که به‌دلیل دارا بودن اثرات ضدمیکروبی گسترده، یکی از آنتی‌بیوتیک‌هایی است که به‌طور مکرر برای درمان بیماری‌های عفونی انسان و حیوان نیز تجویز می‌شود [۴-۶]. در سال‌های اخیر، فناوری‌های مختلف تصفیه برای از بین بردن

*mosaviy296@gmail.com

آنتی‌بیوتیک‌ها گزارش شده است که یکی از این روش‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) می‌باشد. متداول‌ترین روش‌های این فرآیند شامل اوزوناسیون، اکسیداسیون فنتون، فتولیز، سونولیز و الکتروشیمیایی است. اگرچه نتایج تحقیقات نشان داده است که فرآیند AOP روشی مؤثر برای تخریب آنتی‌بیوتیک‌های مقاوم در محلول آبی است، اما هنوز هم دارای معایبی، مانند گران بودن به‌دلیل مواد شیمیایی و مصرف زیاد انرژی در طی فرآیند است. در حال حاضر، روش تخریب فوتوکاتالیستی یک راه‌حل امیدوارکننده و سازگار با محیط زیست می‌باشد که دارای راندمان بالا، نیاز کم به انرژی و استفاده موفقیت‌آمیز از انرژی خورشیدی است [۷-۸]. در دهه های اخیر، تخریب با استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی، به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. اخیراً کاربرد فوتوکاتالیست‌ها مانند اکسیدروی (ZnO) توجه محققان زیادی را برای تخریب ترکیبات آلی خطرناک جلب کرده‌است. اکسیدروی به‌دلیل حساسیت به نور زیاد، ماهیت غیرسمی، هزینه کم و فراوانی نسبی آن، به‌عنوان یک فوتوکاتالیست پرکاربرد شناخته شده است. این ترکیب دارای یک باند انرژی گسترده ۳/۳ الکترون ولت و انرژی اتصال بالای الکترونی می‌باشد که این خواص سبب فعال شدن آن در محدوده اشعه ماوراء بنفش می‌گردد. فعال شدن این نیمه‌هادی در محدوده نور ماوراء بنفش (UV) و در طول موج کمتر از ۳۹۰ نانومتر باعث می‌شود که استفاده از این فوتوکاتالیست در زیر نور خورشید محدود گردد. تحقیقات زیادی در زمینه‌ی اصلاح و بهبود اکسیدروی وجود دارد، به‌عنوان مثال از فلزات نجیب، جفت شدن نیمه‌هادی، حساس‌کننده‌ی رنگ، دوپ شدن با فلزات (یعنی نقره، پلاتین، طلا، منیزیم و ...) و دوپ شدن با غیرفلزات (یعنی نیتروژن، گوگرد، کربن، فسفر، فلوئور و ...) برای تقویت عملکرد فوتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها در زیر نور مرئی و همچنین برای کنترل میزان نوترکیبی حفره‌های الکترونی استفاده شده است [۹-۱۱].

در این تحقیق جهت تخریب فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، نانوذرات اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن به روش هم‌رسوبی همراه با اولتراسونیک سنتز گردید. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها توسط آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM و EDS مورد بررسی قرار گرفت. سپس عملکرد فوتوکاتالیستی این دو ترکیب در تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گفت.

بخش تجربی

مواد

برای آماده‌سازی نانوذرات اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن، از پودر استات روی دو آبه با جرم مولکولی ۲۱۹/۵ گرم بر مول و خلوص ۹۹/۹۹ درصد، کلرید آهن شش آبه با جرم مولکولی ۲۷۰/۳۰ گرم بر مول و خلوص ۹۹/۵ درصد و هیدروکسید سدیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد که از نمایندگی شرکت مرک آلمان در ایران خریداری گردید. تتراسایکلین از شرکت تولید داروهای دامی ایران خریداری شد.

آماده‌سازی اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن

در این پژوهش جهت سنتز اکسیدروی از روش هم‌رسوبی همراه با اولتراسونیک استفاده گردید. ابتدا محلول استات روی ۰/۱ مولار در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. سپس محلول بدست آمده به‌مدت ۲ ساعت بر روی همزن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. آنگاه محلول هیدروکسید سدیم ۰/۴ مولار به‌صورت قطره‌قطره به محلول استات روی اضافه گردید تا زمانی که pH در محدوده ۱۰ الی ۱۲ قرار گرفت و رسوب تشکیل شد. سپس نمونه‌ی موردنظر به مدت ۲ ساعت

روی همزن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در این مرحله، نمونه حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه‌سانتی‌گراد در حمام اولتراسونیک (Easy Elmasonic) تحت امواج فراصوت قرار گرفت. جهت جداسازی رسوب حاصل، نمونه مورد نظر به‌مدت ۵ دقیقه و در ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید. برای اطمینان از حذف برخی از ناخالصی‌ها، رسوب حاصل سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. سپس در آون (Memmert) تحت دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. در نهایت پودر بدست آمده در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۲ ساعت کلسینه شد. سنتز اکسیدروی دوپ شده با آهن، مطابق مراحل بالا پیش رفت با این تفاوت که قبل از افزودن هیدروکسید سدیم، کلرید آهن به میزان ۰/۰۸ گرم به محلول استات روی اضافه گردید.

تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

جهت بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوذرات اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن، آنالیزهای مختلفی بر روی نمونه‌های سنتز شده صورت گرفت. گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی نمونه‌های سنتز شده توسط آنالیز FTIR و با استفاده از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه -FTIR) (Thermo/Avatar در محدوده ۴۰۰ تا۴۰۰۰ cm^{-1} در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ساختارهای بلوری و فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips-pw1730) استفاده گردید. اندازه و مورفولوژی ذرات نیز با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM-Tescan) بررسی شد. همچنین برای بررسی عناصر شیمیایی موجود در نمونه‌ها از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده گردید. جهت اندازه‌گیری غلظت تتراسایکلین طی آزمایش‌های فوتوکاتالیستی، میزان جذب نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-visible carry 100) در طول موج ۳۷۵ نانومتر ثبت گردید. سپس به‌کمک نمودار کالیبراسیون میزان غلظت نمونه‌ها محاسبه شد.

آزمایش فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی (اکسیدروی خالص و دوپ شده با آهن) ، ابتدا محلول تتراسایکلین ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید. سپس مقدار ۰/۰۲ گرم از پودر فوتوکاتالیست به آن اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. بعد از اتمام دوره تاریکی، مخلوط موردنظر به مدت ۱۵۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی (لامپ بخار سدیم ۴۰۰ وات) قرار گرفت. طی آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌ها، در فواصل زمانی معین از مخلوط واکنش برداشته شد. جهت جداسازی نانوذرات، نمونه‌ها سانتریفیوژ (۶۰۰۰ دور بر دقیقه) گردید و محلول شفاف جداشده، جهت اندازه‌گیری تتراسایکلین مورد آنالیز قرار گرفت. با استفاده از غلظت تتراسایکلین اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها درصد تخریب به‌کمک رابطه‌ی (۱) محاسبه گردید [۱۲]:

$$R= \left(\frac{C0-Ct}{C0}\right)\times 100 \qquad (۱)$$

که در رابطه فوق، C_0 غلظت اولیه محلول تتراسایکلین، C_t غلظت تتراسایکلین در نمونه‌ی تحت تابش نور مرئی پس از مدت زمان معین (t) و R درصد تخریب آلاینده می‌باشد.

نتایج و بحث

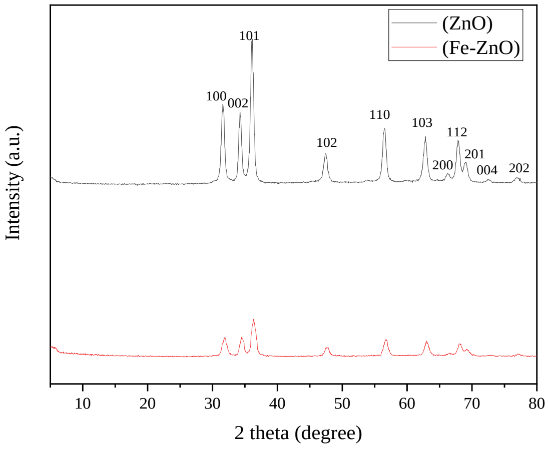
آنالیز XRD

آنالیز پراش اشعه ایکس به منظور تعیین و بررسی ساختار بلوری نمونه‌های سنتز شده ZnO و Fe-ZnO انجام گردید که

نتایج آن در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به استاندارد JCPDS no. 36-1451، در الگوهای XRD نمونه‌ی ZnO سنتز شده، پیک‌های ظاهر شده در زوایای °۳۱/۸۴، °۳۴/۵۹، °۳۶/۳۹، °۴۷/۵۹، °۵۶/۶۹، °۶۲/۹۴، °۶۶/۴۴، °۶۸/۱۴، °۶۹/۲۹، °۷۲/۸۴ و °۷۷/۱۹ به‌ترتیب به صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۲) اختصاص دارد [۱۳]. حضور این پیک‌ها تشکیل صحیح ساختار بلوری و موفقیت‌آمیز بودن فرآیند سنتز را تأیید می‌نماید. تبعیت الگوی پراش نمونه‌ها از این استاندارد بیانگر رشد بلورها به‌صورت ساختار استوانه‌ای شش‌وجهی است[۱۴]. با توجه به الگوی پراش به‌دست آمده و عدم حضور پیک مزاحم، می‌توان ادعا نمود ذرات اکسیدروی بدون هیچ‌گونه ناخالصی قابل تشخیصی، سنتز شدند. همچنین مشاهده می‌شود دوپ نمودن یون فلز آهن بر روی اکسیدروی هیچ پیک اضافه و فاز واکنشی دیگری از سایر ناخالصی‌ها را ایجاد ننموده است. در الگوی XRD نانوذرات Fe-ZnO نیز پیک‌های شاخصی دیده شده که همه آن‌ها با پیک‌های الگوی پراش ZnO مشابهت داشته و منطبق با ساختار استوانه‌ای شش‌وجهی ZnO است. حضور این پیک‌ها تشکیل صحیح ساختار بلوری Fe-ZnO را تأیید می‌نماید. میانگین اندازه بلور نانوذرات سنتز شده بر اساس مقادیر به‌دست آمده از پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه در پیک اصلی (°۳۶/۳۹) و با استفاده از معادله دبای- شرر (۲) محاسبه گردید [۱۵].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۲)$$

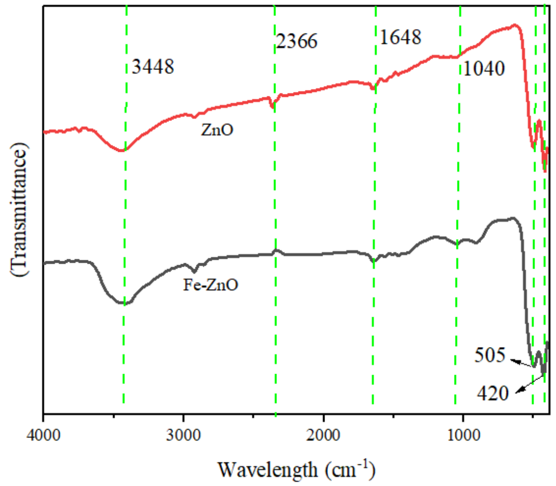
که در معادله فوق، D اندازه بلور، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)، θ زاویه پراش در پیک، K ضریب شکل (K=۰/۹) و λ طول موج (λ =۰/۱۵۴۲ nm) است. براساس نتایج به‌دست آمده، میانگین اندازه بلور نانوذرات ZnO و Fe-ZnO به‌ترتیب ۲۰/۳۸ و ۱۰/۶۴ نانومتر محاسبه گردید.



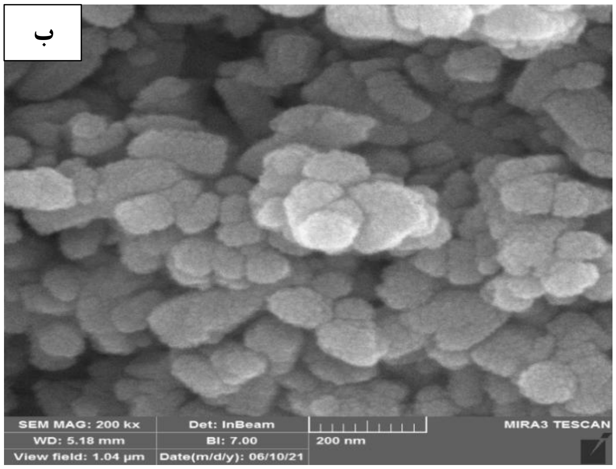
شکل ۱- نتایج آنالیز XRD برای نانوذرات ZnO و Fe-ZnO سنتز شده.

آنالیز FTIR

جهت بررسی گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی، نمونه‌های سنتز شده تحت آنالیز FTIR قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در ۴۲۰ و ۵۰۵ cm^{-1} نشان‌دهنده‌ی ارتعاشات بین اتمی پیوند Zn-O و Fe-O است [۱۶]. این طیف‌ها مشخصه‌ی فلز روی و آهن هستند زیرا طیف فلزات معمولاً در محدوده‌ی زیر ۱۰۰۰ cm^{-1} مشاهده می‌شوند. پیک‌های ظاهر شده در ۱۶۴۸،۱۰۴۰ و ۲۳۶۶ cm^{-1} به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی پیوندهای C-O، C=C و O=C=O است که در نتیجه جذب دی‌اکسیدکربن در هنگام سنتز ایجاد شدند. پیک‌های مشاهده شده در ۳۴۴۸ cm^{-1} در اثر کشش و تغییر شکل پیوند O-H (گروه هیدروکسیل) است که به‌دلیل مولکول‌های آب جذب شده روی سطح روی است [۱۷-۱۸].



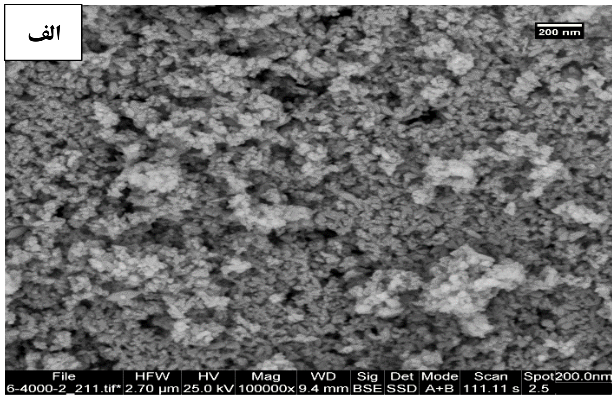
شکل ۲- نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های ZnO و Fe-Zno.



شکل ۳- تصاویر FESEM نمونه (الف) ZnO (ب) Fe-Zno سنتز شده.

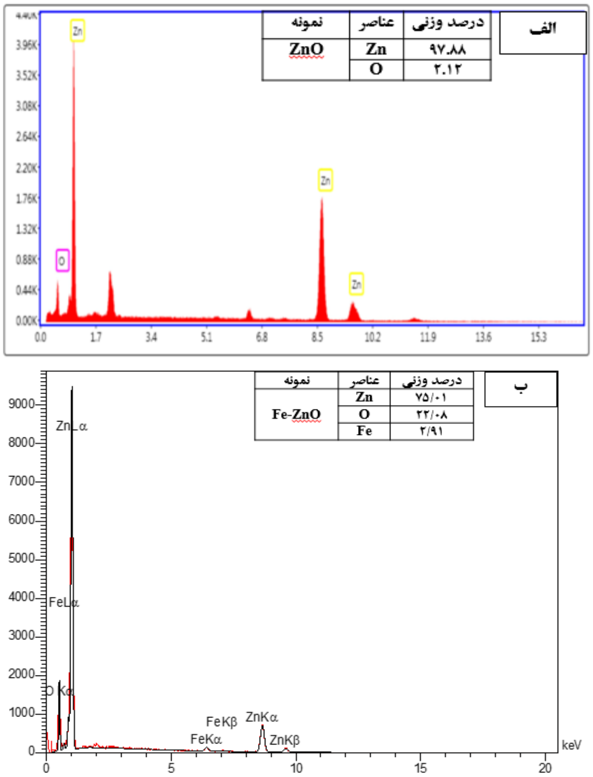
آنالیز FESEM

نتایج آنالیز FESEM برای بررسی اندازه و مورفولوژی ذرات ZnO و Fe-Zno سنتز شده، در شکل (۳) نمایش داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نمونه‌های سنتز شده دارای شکل کروی بوده و توزیع اندازه ذرات یکنواخت بوده است. همچنین نتایج این آنالیز نشان داد اندازه ذرات سنتز شده در محدوده نانومتر بوده است. میانگین اندازه نمونه‌های نانوذرات ZnO و Fe-Zno به‌ترتیب در حدود ۴۰ و ۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.



آنالیز EDX

آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس(EDX) جهت مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه‌های سنتز شده صورت گرفت که نتایج آن در شکل (۴) نشان داده است. پیک‌های ظاهر شده در نتایج این آنالیز، با عناصر O، Zn و Fe مطابقت دارند. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد در نمونه‌ی ZnO پیک عنصرآهن دیده نشده است. این در حالی است که در نمونه‌ی Fe-Zno پیک آهن مشاهده شده است. این نتیجه تأییدی بر دوپ شدن یون آهن بر روی نانوذرات ZnO می‌باشد.

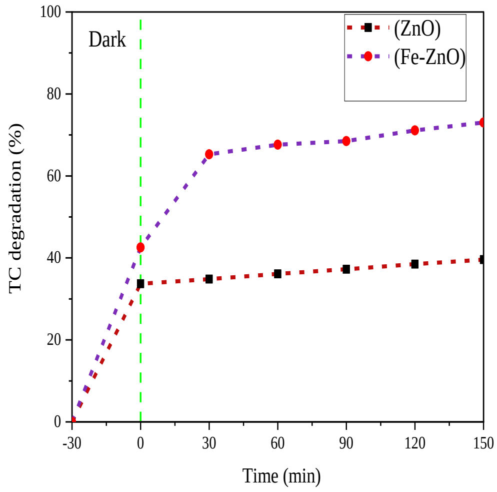


شکل ٤- طیف EDX نانوذرات (الف) ZnO (ب) Fe-Zno سنتزشده.

آزمایشات فوتوکاتالیستی

تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین، توسط نانوذرات ZnO و Fe-Zno تحت نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان داد پس از گذشت ۳۰ دقیقه در شرایط تاریکی، تتراسایکلین توسط کاتالیست‌های ZnO و Fe-Zno به‌ترتیب به میزان ۳۳/۶۹ و ۴۲/۵ درصد تخریب گردید. سپس نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی قرار گرفت و میزان تخریب تتراسایکلین در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد که نتایج آن‌ها در شکل (۵) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد میزان تخریب نمونه‌ی حاوی ZnO تقریباً ثابت بوده و با گذر زمان تغییرات چندانی نداشته است. این در حالی است که بازده تخریب نمونه‌ی حاوی Fe-Zno پس از گذشت ۱۵۰ دقیقه به ۷۳ درصد رسید که در قیاس با بازده تخریب ۴۲/۵ درصد پس از زمان تاریکی به میزان ۳۰ درصد افزایش داشته است. این نتیجه تأثیر تابش نور مرئی را بر عملکرد فوتوکاتالیستی Fe-Zno نشان داد. همچنین مقایسه‌ی بازده تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های ZnO و Fe-Zno (به‌ترتیب برابر با ۳۹/۶۰ و ۷۳ درصد) نشان داد دوپ نمودن یون آهن سبب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی اکسیدروی گردید. در مکانیسم پیشنهادی برای فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات ZnO دوپ شده با Fe این‌طور درنظر گرفته شده است که دوپینگ Fe از طریق وارد کردن سطوح ناخالص انرژی در شکاف باند ZnO قادر به تغییر ساختار باند انرژی ZnO است. هنگامی که فوتوکاتالیست تحت تابش نور خورشید قرار می‌گیرد، الکترون‌های تولید شده توسط نور از لایه ظرفیت به لایه رسانش منتقل و معادل آن حفره‌هایی در لایه ظرفیت ایجاد می‌شود. طی این فرایند، تعداد کمی الکترون به لایه رسانش منتقل می‌شوند، در حالی که بقیه توسط فضاهای خالی اکسیژن در زیر سطح کاتالیزور ZnO جذب می‌شوند. الکترون‌های جذب شده و الکترون‌های لایه رسانش با هم به سطح فوتوکاتالیست ZnO برانگیخته و در آن‌جا توسط فضاهای خالی اکسیژن جذب می‌شوند. از این رو، الکترون‌های آزاد لایه رسانش ZnO با O_2 در هوای جو واکنش داده و منجر به ایجاد رادیکال‌های $^{\cdot}O_2^{-}$ می‌شوند. در همین حال، مولکول‌های اکسیژن موجود در تتراسایکلین با فضاهای خالی سطحی اکسیژن برهمکنش داشته، آن‌ها را به رادیکال‌های سوپراکسید تبدیل می‌کنند. به‌طور مشابه، حفره‌های لایه ظرفیت با آب واکنش نشان داده و رادیکال‌های هیدروکسیل $OH^{\cdot}$ را تشکیل می‌دهند. علاوه بر این، یون‌های دوپ شده می‌توانند به‌عنوان تله الکترونی عمل کنند. این تله‌ها می‌توانند نوترکیب جفت حفره‌های الکترونی ایجاد شده توسط نور را محدود کرده و جدایی حامل‌های بار تحریک شده با نور را بهبود بخشند. سرانجام، این رادیکال‌ها با

آلاینده برهمکنش داشته، آن‌ها را به طور کامل تخریب کنند [۱۹].



شکل ۵- بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی ZnO و Fe-Zno در حذف تتراسایکلین تحت تابش نورمرئی.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوذرات ZnO و Fe-Zno به روش هم‌رسوبی همراه با اولتراسونیک سنتز شد. ساختار، مورفولوژی، خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات ZnO و Fe-Zno با استفاده از آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD در تمامی نمونه‌ها ساختار استوانه‌ای شش‌وجهی ZnO را نشان می‌دهد و میانگین اندازه بلور محاسبه شده توسط این آنالیز برای نمونه‌های ZnO و Fe-ZnO به‌ترتیب ۲۰/۳۸ و ۱۰/۶۴ نانومتر می‌باشد. اندازه نانوذرات ZnO و Fe-ZnO با استفاده از آنالیز FESEM در حدود ۴۰ و ۷۰ نانومتر بوده است. بررسی‌های FESEM نشان داد که نانوذرات به‌دست آمده به شکل کروی است. همچنین به منظور بررسی خواص فوتوکاتالیستی، ابتدا تتراسایکلین را تهیه نموده و سپس نانوذرات به آن اضافه گردیده و به مدت ۱۵۰ دقیقه در معرض نور مرئی قرار گرفتند. این مطالعه نشان داد که تخریب تتراسایکلین با استفاده از ZnO و Fe-Zno به‌ترتیب ۳۹/۶۰ و ۷۳ درصد بود. نتایج نشان داد که، در مقایسه با ZnO، Fe-Zno یک فوتوکاتالیست امیدوارکننده برای تخریب تتراسایکلین است.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به جهت تخصیص پژوهانه به شماره BNUT/984115053/1400 و معاونت علمی و فناوری ریاست‌جمهوری که از این پایان‌نامه حمایت مالی نمودند، تقدیر و تشکر می‌شود.

منابع

[1] Lwin H. M., Zhan W., Song S., Jia F., & Zhou J. Visible-light photocatalytic degradation pathway of tetracycline hydrochloride with cubic structured ZnO/SnO2 heterojunction nanocatalyst, *Chemical Physics Letters.*, 736 (2019): 136806.

[2] Zhang H., Nengzi LC., Wang Z., Zhang X., Li B., Cheng X. Construction of Bi2O3/CuNiFe LDHs composite and its enhanced photocatalytic degradation of lomefloxacin with persulfate under simulated sunlight, *Journal of Hazardous Materials.*, 383: 121236(2020).

[3] Nasseh N., Panahi A. H., Esmati M., Daglioglu N., Asadi A., Rajati H., & Khodadoost F. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution by a novel magnetically separable FeNi3/SiO2/ZnO nano-composite under simulated sunlight: Efficiency, stability, and kinetic studies, *Journal of Molecular Liquids.*, 301: 112434(2020).

[4] Malakootian M., Yaseri M., Faraji M. Removal of antibiotics from aqueous solutions by nanoparticles: a systematic review and meta-analysis, *Environmental*

synthesized PVP capped pure and gadolinium doped ZnO nanoparticles, *Chemical Physics Letters.*, 746: 137302(2020).

[13] Samy M., Ibrahim MG., Alalm MG., Fujii M. MIL-53 (Al)/ZnO coated plates with high photocatalytic activity for extended degradation of trimethoprim via novel photocatalytic reactor, *Separation and Purification Technology.*, 249: 117173(2020).

[14] Phongarthit K., Amornpitoksuk P., Suwanboon S. Photocatalytic degradation of rhodamine B, reactive orange, and bisphenol A under visible light irradiation over AgX/ZnO (X= Cl, Br, I) prepared from green approach, *Optik.*, 204 : 164224(2020).

[15] Rueda-Salaya L., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L., Guzmán-Mar JL., Villanueva-Rodríguez M., Sánchez-Cervantes E. Solar photocatalytic degradation of diclofenac aqueous solution using fluorine doped zinc oxide as catalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 391: 112364(2020).

[16] Chai HY., Lam SM., Sin JC. Green synthesis of magnetic Fe-doped ZnO nanoparticles via Hibiscus rosa-sinensis leaf extracts for boosted photocatalytic, antibacterial and antifungal activities, *Materials Letters.*, 242: 103-106(2019).

[17] Mahana A., Guliy OI., Momin SC., Lalmuanzeli R., Mehta SK. "Sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO nanowires prepared through ultrasonication-assisted biological process using aqueous extract of Anabaena doliolum, *Optical Materials.*, 108: 110205(2020).

[18] Dodoo-Arhin D., Asiedu T., Agyei-Tuffour B., Nyankson E., Obada D., Mwabora JM. Photocatalytic degradation of Rhodamine dyes using zinc oxide nanoparticles, *Materials Today., Proceedings* 38: 809-815(2021).

[19] Reddy IN., Reddy CV., Sreedhar M., Shim J., Cho M., Kim D. Effect of ball milling on optical properties and visible photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanoparticles, *Materials Science and Engineering: B.*, 240: 33-40(2019).

Science and Pollution Research., 26(9): 8444-8458(2019).

[5] Gopal G., Alex SA., Chandrasekaran N., Mukherjee A. A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques, *Rsc Advances.*, 10(45): 27081-27095(2020).

[6] Xu L., Zhang H., Xiong P., Zhu Q., Liao C., Jiang G. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review, *Science of the Total Environment*., 141975(2020).

[7] Huang Y., Nengzi LC., Li X., Meng L., Song Q., Cheng X. Fabrication of Cu2O/Bi25FeO40 nanocomposite and its enhanced photocatalytic mechanism and degradation pathways of sulfamethoxazole, *Materials Science in Semiconductor Processing.*, 109: 104932(2020).

[8] Tamaddon F., Mosslemin MH, Asadipour A., Gharaghani MA., Nasiri A. Microwave-assisted preparation of ZnFe2O4@ methyl cellulose as a new nano-biomagnetic photocatalyst for photodegradation of metronidazole, *International Journal of Biological Macromolecules.*, 154: 1036-1049(2020).

[9] Farhadian N., Akbarzadeh R., Pirsaheb M., Jen TC., Fakhri Y., Asadi A. Chitosan modified N, S-doped TiO2 and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline, *International Journal of Biological Macromolecules.*, 132: 360-373(2019).

[10] Chaudhary K., Shaheen N., Zulfiqar S., Sarwar MI., Suleman M., Agboola PO., Warsi MF. Binary WO3-ZnO nanostructures supported rGO ternary nanocomposite for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue, *Synthetic Metals.*, 269: 116526(2020).

[11] Heidari Z., Alizadeh R., Ebadi A., Oturan N., Oturan MA. Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipited ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods, *Separation and Purification Technology.*, 242: 116800(2020).

[12] Dhir R. Photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation in the presence of

Photocatalytic Degradation of Tetracycline by ZnO and Fe-doped ZnO

Seyyed Younes Mousavi, Maryam Nikzad, Shahrzad Rahmani

Separation Processes group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

Abstract:

In this study, nanoparticles of zinc oxide (ZnO) and iron-doped zinc oxide (Fe-ZnO) were synthesized by co-precipitation with ultrasonic method. XRD, FTIR, FESEM and EDS analyses were used to study the crystal structure, functional groups, morphology and particle size and to study the chemical elements of pure and iron-doped zinc oxide samples. The XRD patterns confirmed the hexagonal cylindrical structure of the specimens and their crystallinity, and the mean crystal size of the ZnO and Fe-ZnO specimens was calculated 20.38 and 10.64 nm, respectively. Also, based on the results of FESEM analysis, the average size of ZnO and Fe-ZnO nanoparticles in the range of 40 and 70 nm was calculated, which was almost consistent with the XRD results. The photocatalytic performance of the synthesized samples for the degradation of tetracycline was investigated under visible light. Examination of the photocatalytic properties of the samples showed that iron ion doping improved the photocatalytic properties of zinc oxide, so that the degradation efficiency of tetracycline by iron-doped zinc oxide sample was 73%, which is higher than the yield of pure sample (39.60%).

Keywords: Zinc oxide; Iron-doped zinc oxide; Photocatalytic degradation; Tetracycline.

*Corresponding author: mosaviy296@gmail.com

طراحی حسگر الکتروشیمیایی قالب مولکولی بر اساس الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با کربن نانو فیبر برای شناسایی L– هیستدین

علی بنویدی [*۱]، فاطمه دانائی[۲]، مریم بنائی[3]، عمادالدین امین

۱- دانشگاه یزد،دانشکده علوم،گروه شیمی
۲- دانشگاه یزد،دانشکده علوم،گروه شیمی
۳- دانشگاه یزد،دانشکده علوم،گروه شیمی
۴- انشگاه یزد، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: *در این پژوهش یک حسگر الکتروشیمیایی قالب مولکولی حساس و گزینش‌پذیر بر اساس یک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوالیاف کربن طراحی شد. پس از نشاندن کربن نانو فیبر بر روی الکترود کربن شیشه، پلیمر قالب مولکولی با دوپامین در حضور و غیاب L– هیستیدین با اعمال چرخه پتانسیل بر روی سطح الکترود تشکیل داده شد. خصوصیات و رفتار الکترود اصلاح‌شده از روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی گردید. ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری L– هیستیدین در محدوده خطی ۷/۰×۱۰$^{-۱۲}$ M تا ۱/۰×۱۰$^{-۱۰}$ M انجام شد و پاسخی رضایت‌بخش با حد تشخیص ۲/۰×۱۰$^{-۱۱}$ M به دست آمد. هم‌چنین نتایج نشان داد حسگر الکتروشیمیایی طراحی شده توانایی شناسایی L– هیستیدین را نسبت به گونه‌های اسیدآمینه با ساختار مشابه دارد که تأییدی بر گزینش‌پذیر بودن این حسگر پیشنهادی است.*

واژه های کلیدی: *حسگر الکتروشیمیایی، پلیمر قالب مولکولی، نانوذرات، L- هیستیدین، الکترود کربن شیشه‌ای*

مقدمه

آمینواسید هیستیدین(L-Histidine) با فرمول مولکولی $C_{11}H_{22}N_2O_2$ (شکل ۱) یکی از اسیدآمینه‌های مهم در رژیم غذایی انسان است. این ماده به عنوان یک انتقال‌دهنده عصبی و تنظیم کننده متابولیسم در بدن نقش موثری دارد. از واکنش هیستیدین با یون Zn^{2+} کمپلکس $Zn[His]_2$ به دست می‌آید، که در کاهش سمیت بافت های مرده و افزایش تولید کراتین در پوست نقش دارد[1]. از طرفی افزایش بیش از حد هیستیدین در بدن باعث بروز علائم آسم و سیروز کبدی می‌گردد[۲]. بنابراین توسعه‌ی روش‌های سریع برای اندازه‌گیری هستیدین مفید و ضروری می‌باشد.

روش‌های تجزیه‌ای مختلفی برای اندازه‌گیری هیستیدین به کار گرفته شده‌اند که روش‌های الکتروشیمیایی به عنوان سامانه‌هایی سریع، ساده، ارزان قیمت، گزینش‌پذیری بالا و

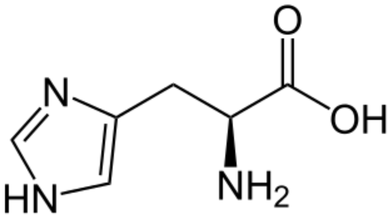
* abenvidi@yazd.ac.ir, benvidi89@gmail

نتیجه‌های تکرارپذیر و سازگار با محیط‌زیست جایگاه خاصی را به خود اختصاص داده‌اند[۳]

در دهه‌های گذشته الکترودهای اصلاح‌شده شیمیایی به طور گسترده برای تعیین و اندازه‌گیری انواع گونه‌ها به کار گرفته شده‌اند[۴] در میان آن ها الکترودهای اصلاح‌شده بر پایه کربن شیشه‌ای به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی خوبی که دارند، کاربرد زیادی پیدا کرده‌اند[۵]. بمنظور اصلاح سطح الکترود از نانوذرات استفاده می‌شود که در میان آن‌ها نانوالیاف کربنی(CNF) به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و افزایش سرعت انتقال الکترون از اهمیت خاصی برخوردار است[۶].در این کار، یک حسگر حکاکی شده بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی(MIP) طی واکنش پلیمریزاسیون مولکول دوپامین در حضور هیستیدین به عنوان مولکول هدف برای تشخیص آمینواسید هیستیدین بر روی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوالیاف کربنی طراحی گردید. برای تشکیل پلیمر قالب مولکولی از مونومر استفاده شده تا طی فرآیند پلیمریزاسیون در اطراف مولکول هدف قرار گیرد سپس طی فرایند شست‌وشو با حلال مناسب مولکول هدف از ساختار پلیمر خارج شده و در نهایت مکان‌های شناسایی در داخل پلیمر به وجود آید[۷] که از نظر شکل و جهت‌گیری گروه‌های عاملی مکمل مولکول‌های هدف می‌باشد. با توجه به عمل اختصاصی و پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا و محدوده پایین شناسایی، پلیمرهای قالب مولکولی در شناسایی و جداسازی ترکیبات شیمیایی به کار می‌روند[۸].

در این پژوهش یک حسگر الکتروشیمیایی برپایه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با MIP و نانو الیاف کربنی برای تعیین آمینواسید هیستیدین استفاده شده‌است.

به منظور بررسی پاسخ الکترود به هیستیدین از روش ولتامتری چرخه‌ای(CV)، ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) استفاده شد و حد تشخیص برای هیستیدین $۲/۰ \times ۱۰^{-۱۱}$ به دست آمد. هدف از این کار پژوهشی، تهیه الکترود کربن شیشه‌ای (GCE) اصلاح شده با نانو الیاف کربنی و پلیمر قالب مولکولی (MIP/CNF/GCE) به منظور معرفی یک حسگر الکتروشیمیایی جهت سنجش انتخابی آمینواسید هیستیدین می‌باشد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی مولکول هیستیدین

بخش تجربی

دستگاه‌ها

تمامی اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات مدل PGSTAT101 ساخت شرکت Autolab نوین ابتکار و نرم افزار NOVA 2/1 در یک سامانه سه الکترودی حاوی الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی، الکترود نقره-نقره کلرید اشباع Ag/AgCl/KCl(sat'd) به عنوان الکترود مرجع و الکترود اصلاح‌شده کربن شیشه‌ای به عنوان الکترود کار استفاده شد.

معرف‌ها و مواد

قرص هیستیدین از شرکت vitapharmed و دوپامین از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شدند. آمینواسید هیستیدین و سایر معرف‌ها و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. به منظور اندازه‌گیری منحنی ولتاموگرام ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی از محلول زوج ردوکس $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ با غلظت ۰/۵ mM استفاده شد.

روش‌ها

تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوالیاف کربنی(CNF/GCE)

برای اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای، ترکیب نانوالیاف کربنی و کیتوسان به منظور چسبندگی مناسب روی سطح الکترود با غلظت ۳ mg/mL، روی سطح الکترود ترسیب کرده و الکترود اصلاح‌شده با نانوالیاف کربنی را در محلول پلیمریزاسیون حاوی

دوپامین و هیستیدین قرار داده تا پلیمر قالب مولکولی روی سطح اصلاح‌شده الکترود قرار گیرد.

پلیمر قالب مولکولی

برای تهیه‌ی پلیمر قالب‌گیری شـده مولکولی از آمینواسـید هیسـتیدین، ۰/۰۲۵ mol آمینواسـید هیسـتیدین و ۰/۰۶۳ mol آمینواسید دوپامین را در ۲۵ ml بافر فسفات حل کرده تا محلول یکنواختی به دست آید. سپس الکترودها را در این محلول قرار داده و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل بین V ۰/۰ تا V ۰/۸ نسبت به الکترود مرجع با سرعت روبش mVs^{-1} ۵۰ و ۴۰ چرخه متوالی به آن‌ها پتانسـیل اعمال شـد. قابل ذکر اسـت که پلیمر قالب‌گیری نشـده(NIP) هم به همین روش، در غیاب مولکول هدف روی سطح الکترود سنتز شد.

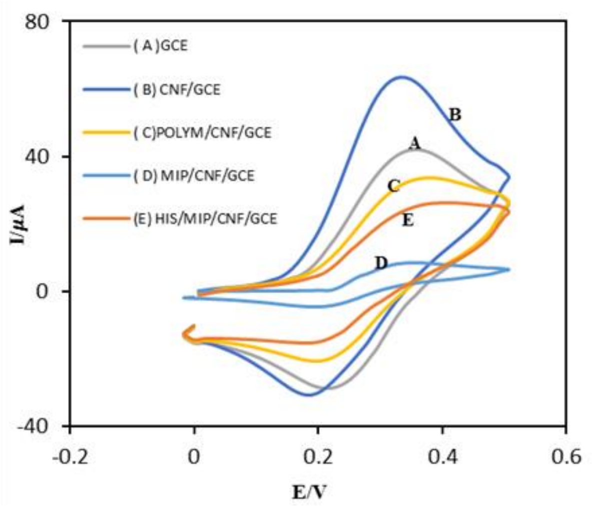
به منظور خارج نمودن مولکول هدف از شبکه MIP، پلیمر ساخته شده را در محلول سود ۰/۱M قرار داده و به آن پتانسیلی از V ۱/۰- تا V ۱/۰ + با سرعت روبش Vs^{-1} ۰/۱ اعمال گردید. به این ترتیب مولکول هدف از درون بافت پلیمری آزاد و خارج گردید.

تعیین هیستیدین در نمونه حقیقی

به منظور بررسی توانایی حسگر ساخته شده برای اندازه‌گیری هیستیدین در بستر پیچیده، از آن برای تعیین هیستیدین در نمونه قرص استفاده شد. مقدار معینی از قرص را آسیاب کرده و آن را به حجم ۲۵ ml رسانده و سپس غلظت‌های مشخصی از آن را ساخته و با حسگر طراحی شده اندازه گیری گردید.

نتایج و بحث

با اسـتفاده از ولتامتری چرخه‌ای مراحل تشـکیل پلیمر قالب مولکولی، در شکل ۲ مشاهده می‌شود که اصلاح سطح الکترود با نانوالیاف‌های کربنی موجب افزایش سـرعت انتقال بین سـطح الکترود پوشـیده‌شـده با نانو الیاف کربنی و گونه‌ی الکتروفعال موجود شده و هم‌چنین افزایش هدایت می‌گردد.



شکل ۲- ولتاموگرام‌های به دست‌آمده در محلول $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ برای الکترود برهنه (A) GCE، الکترود اصلاح‌شده با نانوالیاف‌های کربن (B)،الکترود اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی در حضور هیستیدین قبل از شویش (C)، الکترود اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی در حضور هیستیدین بعد از شویش (D)، الکترود اصلاح‌شده با پلیمر قالب‌مولکولی بعد از واکنش با هیستیدین (E)

بنابراین جریان دماغه اکسیداسیون نسبت به سطح الکترود برهنه کربن شیشه‌ای افزایش می‌یابد(منحنی A و B) بعداز پوشیده شدن سـطح الکترود اصـلاح‌شـده با پلیمر در حضـور مولکولِ هدف کاهش در جریان دماغه اکسیداسیون مشاهده می شود که ناشی از پوشیده شدن سطح به وسیله فیلم پلیمری و مانع رسیدن زوج فری/فروسـیانید اسـت(منحنیC). بعد از مرحله شـویش به دلیل ایجاد حفره‌های خالی (محل قرار گرفتن هیسـتیدین)، دسـترسـی گونه الکتروفعال به سطح الکترود افزایش یافته و درنتیجه افزایش جریان در دماغه اکسایش و کاهش مشاهده می‌گردد(منحنی D). با قرار دادن الکترود اصـلاح‌شـده در محلول هیسـتیدین به مدت ۱۲ دقیقه، جریان دماغه اکسیداسیون کاهش یافته که به دلیل مانع ایجاد شـده توسـط مولکول هدف و عدم دسـترسـی زوج الکتروفعال به سطح الکترود است. همه‌ی این مراحل برای پلیمر غیرقالب مولکولی نیز انجام گرفت که از مقایسه آن دو می توان نتیجه گرفت که با تشکیل فیلم پلیمری در حضور هیستیدین بعد

از شستشویش، حفره های خالی به وجود می آید و جریان دماغه اکسایش در داخل محلول فری/فروسیانید مشاهده می گردد. بعد از واکنش با هیستیدین حفره‌های خالی با هیستیدین پر شده و امکان دسترسی گونه فعال فری/فروسیانید به سطح الکترود کمتر شده جریان دماغه اکسایش، کاهش می‌یابد. اما زمانی که فیلم پلیمری در غیاب هیستیدین تشکیل می‌شود تغییر چندانی در جریان دماغه اکسایش فری/فروسیانید بعد از مرحله شویش و هم‌چنین بعد از واکنش با هیستیدین مشاهده نمی‌شود.

بهینه‌سازی عوامل موثر بر اندازه‌گیری هیستیدین

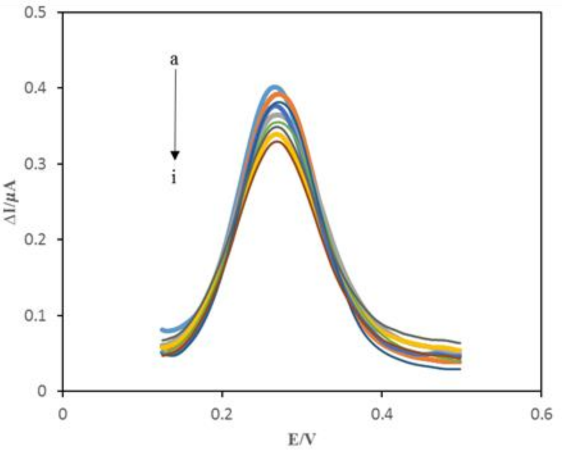
برای افزایش کارایی و انتخاب‌گری حسگر اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی، تمام مراحل تجربی کار بهینه شد. برای بهینه‌سازی شرایط تهیه حسگر اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی تغییر در جریان الکترود $[\Delta I= (I)_{\text{after interaction}}-(I)_{\text{before interaction}}]$ به عنوان علامت تجزیه‌ای دربرابر تغییرات پارامترهای ذکرشده رسم شده و براساس آن مؤثرترین شرایط انتخاب شد. غلظت ۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نانوالیاف اختلاف جریان بیشتری را نشان می‌دهد و به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

برای بهینه سازی چرخه‌های ولتاموگرام تعداد چرخه‌ها از ۱۰ تا ۵۰ در نظر گرفته و بعد از پوشش سطح الکترود با فیلم پلیمر و شویش در داخل محلول هیستیدین قرار داده شد و تغییرات جریان مورد بررسی قرار گرفت. در تعداد چرخه‌های ولتاموگرام کمتر از ۴۰ اختلاف جریان کمتری مشاهده می گردد که به دلیل نازک و شکننده بودن فیلم پلیمری تشکیل‌شده برروی الکترود اصلاح شده می‌باشد. در تعداد چرخه‌های ولتاموگرام بیشتر از ۴۰ نیز تغییرات جریان کمتری مشاهده می گردد که به دلیل ضخیم بودن فیلم پلیمری تشکیل شده بر روی الکترود اصلاح‌شده و جلوگیری از شویش مولکول هدف در مرحله شویش می‌باشد. بنابراین تعداد ۴۰ چرخه ولتاموگرام به عنوان تعداد بهینه جهت تشکیل فیلم پلیمری قالب مولکولی انتخاب گردید. از جمله عوامل مهم دیگر در کارایی حسگر قالب مولکولی، زمان شویش می‌باشد. به این منظور از محلول NaOH با غلظت مناسب و اعمال پتانسیل و بهینه‌سازی زمان شویش استفاده شد. به منظور بهینه‌سازی زمان شویش حسگر اصلاح‌شده قالب مولکولی را در محلول سدیم هیدروکسید M ۰/۱ ، از پتانسیل V ۱- تا ۱+ با سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه قرار داده شد. با افزایش تعداد سیکل‌ها تا عدد ۲۰ جریان افزایش می‌یابد و بعد از آن مقدار جریان افزایش ناگهانی پیدا می‌کند که مربوط به از بین رفتن بخشی از فیلم پلیمری از روی سطح الکترود اصلاح‌شده می‌باشد. بنابراین تعداد سیکل‌های بهینه ۲۰ تا در نظر گرفته شد.

کاربردهای تجزیه‌ای

همان‌طورکه در شکل۳ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت از $۷/۰\times ۱۰^{-۱۲}$ M تا $۱/۰\times ۱۰^{-۱۰}$ M مقدار جریان دماغه ولتاموگرام در سطح الکترود کاهش می‌یابد و دلیل این امر می‌تواند افزایش ممانعت فضایی بر روی سطح الکترود پس از قرارگرفتن مولکول هدف در داخل بافت پلیمر باشد و در این گستره‌ی غلظتی، جریان با غلظت رابطه خطی دارد از معادله خط y = ۰/۰۰۵۷ x+۱/۲۰۸۲ پیروی می کند که در آن x غلظت هیستیدین بر حسب pM و میزان همبستگی (R^2) نیز ۰/۹۹۷است. یکی از عوامل مهم در بررسی کارایی تجزیه‌ای حسگر تکرارپذیری آن می‌باشد. برای بررسی این امر، ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی حسگر قالب مولکولی طراحی‌شده مربوط به محلول هیستیدین با غلظت $۵/۰\times ۱۰^{-۱۰}$ M در محلول ۰/۵ mM از $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ، ۶ بار ثبت گردید و انحراف استاندارد ۴/۵ بیانگر تکرارپذیری بالای حسگر قالب مولکولی طراحی‌شده می‌باشد. به منظور بررسی تجدیدپذیری حسگر قالب مولکولی طراحی‌شده و به دست آوردن الکترودهای یکسان، چهار حسگر قالب مولکولی اصلاح‌شده با نانوالیاف‌های

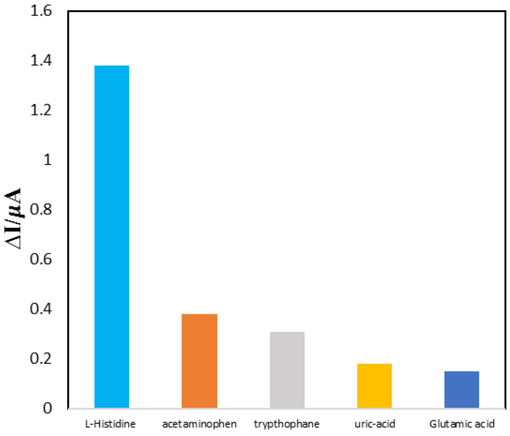
کربنی و فیلم پلیمری تهیه گردید. کلیه مراحل ساخت در یک روز و هم‌زمان انجام و تمام محلول‌های به کار گرفته شده یکسان بودند. پس از ساخت حسگر قالب مولکولی اصلاح‌شده تحت شرایط بهینه، هر چهار حسگر در محلول هیستیدین با غلظت یکسان M ۱۰$^{-۱۰}$×۵/۰ در مدت زمان یکسانی قرار گرفته که انحراف استاندارد نسبی ۴/۱٪ به دست آمد که این انحراف استاندارد نشان‌دهنده تکثیرپذیری بالای این حسگر قالب مولکولی تهیه شده است. برای بررسی پایداری حسگر قالب مولکولی مورد نظر، حسگر اصلاح‌شده در یخچال به مدت یک هفته در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد. سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی آن در محلول ۰/۵ mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ثبت شد. مقدار جریان قرائت شده برای حسگر قالب مولکولی پس از سه روز نسبت به الکترود تازه تهیه شده ۹۴/۳٪و پس از چهار روز و یک هفته نسبت به الکترود تازه تهیه شده به ترتیب ۸۵٪ و۷۶٪ کاهش نشان داد. این موضوع دلالت بر پایداری حسگر قالب مولکولی تهیه‌شده تا دو روز در این پروژه تحقیقاتی دارد.



شکل ۳- ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی الکترود اصلاح‌شده MIP/CNF/GCE قبل و بعد از برهم‌کنش با غلظت‌های متفاوت از هیستیدین (a تا i) شاهد، ۷/۰×۱۰$^{-۱۲}$، ۵/۰×۱۰$^{-۱۲}$، ۱/۰×۱۰$^{-۱۱}$، ۷/۰×۱۰$^{-۱۱}$، ۵/۰×۱۰$^{-۱۰}$، ۱/۰×۱۰$^{-۱۰}$، ۷/۰×۱۰$^{-۱۰}$، ۵/۰×۱۰$^{-۱۰}$ و M ۱۰$^{-۱۰}$×۱/۰ در محلول ۰/۵ mM از $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و سرعت روبش ۵۰/۰ mV/s و ضمیمه: تغییرات ΔI در برابر غلظت هیستیدین

بررسی انتخاب‌گری حسگر قالب مولکولی طراحی‌شده در حضور گونه‌های مزاحم

به منظور ارزیابی انتخاب‌گری حسگر قالب مولکولی تهیه‌شده، پاسخ هر یک از گونه‌های هیستیدین، تریپتوفان، استامینفون، گلوتامیک اسید، اورئیک اسید در غلظت ۱۰M$^{-۱۰}$×۵/۰ بر روی الکترود اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی بررسی گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که این الکترود تنها زمانی که از محلول هیستیدین استفاده شده اختلاف جریان بیشتری را نشان می‌دهد.



شکل ٤- نتایج آزمایش ولتاموگرام پالس تفاضلی صورت گرفته به منظور بررسی انتخاب‌گری حسگر قالب مولکولی طراحی‌شده

بررسی کارایی تجزیه‌ای حسگر قالب مولکولی طراحی شده در نمونه حقیقی

به‌منظور ارزیابی کارایی حسگر قالب مولکولی ساخته شده برای اندازه گیری هیستیدین در نمونه‌ی حقیقی، از قرص حاوی هیستیدین استفاده شد. مقدار۲۷/۰۲ از قرص را در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و آن را در اولتراسونیک قرار داده تا محلول یکنواختی از آن به دست آوریم. سپس از حسگر قالب مولکولی طراحی‌شده استفاده شد تا غلظت‌های مختلف هیستیدین در قرص اندازه‌گیری شود. به این منظور غلظت‌های مشخصی از آن

را روی سطح الکترود قرار دادیم. جدول زیر مقادیر t محاسبه‌شده را در سطح اطمینان ۹۵٪ در مقایسه با مقدار(t_{exp}= ۲/۷۸) نشان می‌دهد.

جدول ۱ - تعیین هیستیدین در قرص با استفاده از سنسور (Polym/CNF/GCE) در حد اطمینان ۹۵% (n=۵) :: ۲،۷۸ : t_{cri}

ردیف نمونه	غلظت هیستیدین در قرص (pmol L-1)	غلظت به دست آمده (pmol L-1)	RSD	t_{exp}
۱	۰/۰۲	۰/۰۱۹۵	۲/۸۵	۲/۰۶
۲	۰/۰۵	۰/۰۴۹۴	۲/۲۱	۲/۱۴
۳	۰/۱۰	۰/۰۹۸۵	۲/۳۷	۲/۴۳

نتیجه گیری

در این پروژه، یک حسگر قالب مولکولی بر اساس الکترود کربن‌شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانو الیاف کربن و فیلم پلیمری متشکل از دوپامین در حضور و عدم حضور هیستیدین طراحی شد. مشخصه‌های تجزیه‌ای نظیر محدوده‌ی خطی، حد تشخیص، تکرارپذیری و پایداری حسگر قالب مولکولی طراحی‌شده مورد ارزیابی قرار گرفت. حسگرهای قالب مولکولی که از طریق فرآیندهای شیمیای و یا الکتروشیمیایی در نمونه آزمایشگاهی تولید می‌شوند، انتخاب‌پذیری بسیار بالایی نشان می‌دهند. بنابراین دور از انتظار نیست که حسگرهای قالب مولکولی به عنوان پذیرنده‌های جدید برای توسعه حسگرها به کار گرفته شوند. اگر چه هیستیدین قبلا از طریق سنجش‌های دیگر مورد مطالعه قرار گرفته است اما به کمک حسگر قالب مولکولی طراحی شده در این کار، ارقام شایستگی اندازه‌گیری به میزان رضایت بخشی بهبود یافت. هم‌چنین حسگر قالب مولکولی طراحی شده کارایی مناسبی در اندازه‌گیری هیستیدین در نمونه حقیقی قرص از خود نشان داد.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل طرح پژوهشی در قالب پایان دوره کارشناسی ارشد می‌باشد که با استفاده از امکانات پژوهشی دانشگاه یزد و امکانات دستگاهی آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی انجام شد، لازم میدانم، از همه عزیزانی که در این مسیر ما را یاری نمودند تشکر و قدردانی به عمل آورم.

منابع

[1] Chen Q., Shi W. Molecularly imprinted photonic hydrogel sensor for optical detection of L-histidine, *Microchimica Acta., 185:* 1-9 (2018).

[2] Dolník V. Capillary electrophoresis of proteins 2003-2005, *Electrophoresis., 27(1):* 126-41 (2006).

[3] Murray RW., Ewing AG., Durst RA. Chemically modified electrodes Molecular design for electroanalysis. *Anal Chem, 59(5):*379A-390A (1987).

[4] Beitollahi H., Nekooei S. Application of a Modified CuO Nanoparticles Carbon Paste Electrode for Simultaneous Determination of Isoperenaline, Acetaminophen and N-acetyl-L-cysteine, *J Electroanalysis , 28(3):*645-653 (2015).

[5] Benvidi A., Rajabzadeh N., Mazloum-Ardakani M. Simple and label-free electrochemical impedance Amelogenin gene hybridization biosensing based on reduced graphene oxide, *Biosens Bioelectron, 58*:145-52 (2014).

[6] Ishifune M., Suzuki R., Mima Y. Novel electrochemical surface modification method of carbon fiber and its utilization to the preparation of functional electrode, *Electrochimica Acta, 51(1):* 14-22 (2005).

[7] Cui M., Huang J., Wang Y. Molecularly imprinted electrochemical sensor for propyl gallate based on PtAu bimetallic nanoparticles modified graphene-carbon nanotube composites. *Biosensors & Bioelectronics. 68:*563-569 (2015).

[8] Yan H., Kyung R. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *Int. J. Mol. Sci, 7:*155-178 (2006).

Design of a molecular imprinted polymer electrochemical sensor based on glassy carbon electrod modified by carbon nano fiber for detection of L-Histedine

Ali Benvidi[a], Fatemeh Danaei[b]* ,Maryam Banaei , emadadin amin

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Yazd, Yazd, I. R. IranAddress E-mail: abenvidi@yazd.ac.ir, benvidi89@gmail.com*

Tel.: +98 353 812 2645; Fax: +98-353-8210644

Abstract*:*

In this study a novel sensitive and selective imprinted electrochemical sensor was successfully constructed on a glassy carbon electrode (GCE) modified with carbon nano fiber nanoparticles and the film of dopamine in the presence and absence of L- histidine by cyclic voltammetry. The characterization of the designed sensor was investigated by cyclic voltammetry. The obtained results from differential pulse voltammetry revealed a liner range of 7.0×10^{-12} M - 1.0×10^{-10} M and detection limit of 1.0×10^{-11} M. also, The results also showed that the designed electrochemical sensor has the ability to detect L-histidine compared to amino acid species with similar structure, which confirms the selectivity of this proposed sensor.

Keywords: electrochemical sensor; molecular imprinted polymer; nanoparticles ;

L- histidine; glassy carbon electrode.

*Corresponding author: abenvidi@yazd.ac.ir, benvidi89@gmail

مقاله ۱۰۷۵

ارزیابی خاصیت ضد خوردگی نانوکامپوزیت اکسید گرافن / رزین اپوکسی بر روی فولاد A106

نسیم شجاعی اصل فرکوش، رحیم محمدرضائی، رحمان سلامت آهنگری*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، ایران

چکیده: *در این پژوهش، فولاد دارای پوشش‌های اپوکسی حاوی ورقه‌های اکسید گرافن مورد بررسی قرار گرفت به دلیل قیمت بالای فولاد تهیه پوشش‌های ضد خوردگی بسیار حائز اهمیت است. گرافن اکسید به دلیل ویژگی‌های خاص همانند دارا بودن گروه های اکسیدی، نسبت سطح به حجم بالا و همچنین ساختار دو بعدی از متداول ترین عامل های بازدارنده خوردگی به حساب می آید و همچنین رزین اپوکسی با توجه به چسبندگی بسیار بالا و مقاومت در برابر عوامل خورنده محیطی به عنوان ماتریس پوشش ضد خوردگی مورد استفاده قرار گرفت. از این رو با اعمال پوشش‌های اپوکسی حاوی ذرات اکسید گرافن به میزان قابل توجهی مقاومت در برابر خوردگی بهبود می‌بخشد. برای این منظور با تهیه‌ی پوشش اپوکسی حاوی ۵ درصد وزنی اکسیدگرافن بر روی فولاد و غوطه وری در محلول NaCl ۳/۵ درصد رفتار ضدخودگی پوشش تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. جهت مطالعات الکتروشیمیایی از روش پلاریزاسیون تافلی و مطالعات شناسایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) وXRD استفاده شد.بررسی نتایج نشان داد که اعمال این پوشش سبب افزایش مقاومت فولاد در برابر فرآیند خوردگی می‌شود.*

واژه های کلیدی: *ضد خوردگی، اکسید گرافن، رزین اپوکسی*

مقدمه

می‌توان تغییر ماهیت غیر ارادی و خودبه‌خودی مواد و فلزات را که تحت تاثیر عوامل محیطی است خوردگی تعریف کرد به این صورت که هرماده‌ای ممکن است دچار خوردگی شود و در هر شرایط محیطی خاصیت خورندگی وجود داشته باشد. شرایط جوی، ترکیبات آب‌های موجود در طبیعت، انواع اسیدها و هرمحیطی که دارای مایع یا گاز باشد کم و بیش نقش خورندگی خواهند داشت. ممکن است تحت یک سری شرایط خاصی واکنش‌های جامد-جامد نیز علت ایجاد خوردگی باشند [۱]. از آن جایی که عملکرد اصلی پوشش‌ها ایجاد یک سد محکم بین سطح فلز و محیط خورنده است تا مانع انجام واکنش خوردگی شود. عوامل مختلفی در انتخاب پوشش موثر هستند مثلا: مقاومت در برابر آسیب‌های فیزیکی، مقاومت بر نفوذ رطوبت، محدودیت‌های اعمال پوشش، دردسترس بودن، قیمت تمام شده، نوع تجهیزات، مقاومت در برابر جریان الکتریسیته. از این رو رزین‌های اپوکسی، زمینه‌های پیشرفت در تکنولوژی پوشش‌های پلیمری را فراهم آورده است به گونه‌ای که امروزه از متداول‌ترین پوشش‌های پلیمری مورد استفاده در صنعت به حساب می‌آید [۲]. گروه‌های هیدروکسی حاضر بر روی اپوکسی موجب مشارکت رزین در واکنش‌های پلیمریزاسیون، چسبندگی

*r.salamat@azaruniv.ac.ir

رزین به سطح و انعطاف پذیری رزین می‌شوند [۳]. اکسید گرافن یک ماده‌ی تک لایه از اتم‌های کربن است که از تورق اکسید گرافیت تولید می-شود و دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است. اکسید گرافن با برخورداری از ساختار دوبعدی و مسطح به عناون یک گزینه مناسب جهت بهبود خواص سد کنندگی در پوشش‌های کامپوزیتی به کار می‌رود [۴]. رایج‌ترین نوع سنتزاکسید گرافن روش هامرز است که آسان و کم هزینه می‌باشد[۵]. SepidehPourhashem وهمکارانش طی پژوهشی پوششی از یک درصد وزنی اکسید گرافن با ماتریس اپوکسی تهیه کرده وبا اعمال بر روی فلز نرم مطالعات خوردگی را انجام دادند نتایج حاصله نشان از مقاومت چشمگیر این پوشش در مقابل خوردگی داشت [۶]. Hesham Alhumade و همکارانش کامپوزیت گرافن/اپوکسی را به عنوان پوشش مقاوم در برابر خوردگی تهیه کردند و به بررسی خاصیت ضد خوردگی این پوشش برروی فلز(SS304) پرداختند. با تحلیل تصاویر SEM وداده‌های حاصل از ولتامتری چرخه‌ای کارایی پوشش سنتز شده در برابر خوردگی به اثبات رسید[۷]. در این پژوهش از ۵ درصد وزنی اکسید گرافن در ماتریس اپوکسی به عنوان محافظ خوردگی برروی فلز A106 استفاده می‌شود. ترکیبات شیمیایی موجود در فلز A106 به صورت جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فلز A106

V	0.08
Ni	0.40
Mo	0.15
Cu	0.40
Cr	0.40
Si	0.10
S	0.035
P	0.035
Mn	0.29الی1.06
C	0.30

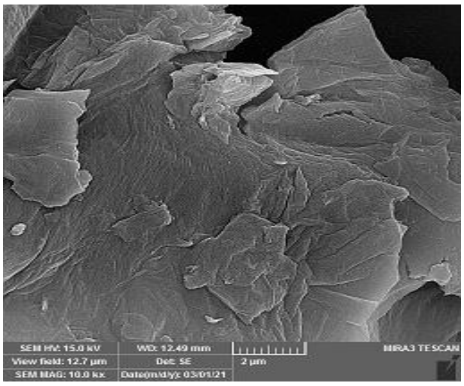
بخش تجربی

برای ساخت پوشش‌های محافظ خوردگی بر پایه‌ی اکسید گرافن و رزین اپوکسی به پودرگرافیت، سولفوریک اسید غلیظ، پتاسیم پرمنگنات، نیترات سدیم، بافر فسفات، هیدروکلریک اسید، آب اکسیژنه، آب مقطر، سدیم کلرید، رزین اپوکسی پلی‌آمین وهاردنر رزین اپوکسی پلی‌آمین نیاز است. ابتدا نانوذرات اکسید گرافن با روش هامرز سنتز شد برای این منظور ۱ گرم پودر گرافیت با سولفوریک اسید غلیظ در حمام یخ مخلوط شد سپس ۰/۵ گرم نیترات سدیم به ظرف واکنش اضافه شد در مرحله بعدی ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات همراه با همزدن شدید به آهستگی وارد مخلوط واکنش شد سپس مخلوط از حمام یخ جدا شده و زمان داده شد تا به دمای۳۵ درجه رسیده و به مدت ۳۰ دقیقه در آن حالت استراحت کند. درادامه ۴۶ میلی لیتر آب مقطرهمراه با همزدن به ظرف واکنش افزوده شد و رنگ محلول به قهوه‌ای تبدیل می‌شود مجدد ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده تا مخلوط رقیق شود در مرحله بعد ۳/۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد توام با همزدن به تدریج وارد مخلوط شده و سوسپانسیون حاصله به رنگ زرد تغییر می‌کند سوسپانسیون فیلتر شده و با هیدروکلریک اسید ۳ درصد شستوشو داده شد رسوب حاصله اکسید گرافیت است با پراکنده کردن رسوب خشک اکسید گرافیت در محلول بافر فسفات ۰/۰۶۷ مولار در pH ۹/۱ محلول کلوئیدی گرافن اکسید حاصل شد با سانتریفیوژ محلول کلوئیدی، رسوب اکسید گرافن تهیه گردید.در ادامه جهت تهیه پوشش ۵درصد وزنی کسید گرافن/ اپوکسی ، ۰/۱۰۱گرم پودر اکسید گرافن در ۱/۵۷۶ گرم رزین اپوکسی مخلوط شد وبه مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی به خوبی همزده شد سپس ۰/۷۸۸ گرم هاردنر به

مخلوط اضافه شده وبه مدت ۲۰ دقیقه همزده شد سپس محصول حاصله با قلمو به محل مورد نظر به مساحت ۱ سانتی متر انتقال داده شد و پوشش دهی صورت گرفت.جهت تهیه الکترود، فلز به قطعات ۱×۱/۵ سانتی‌متر بریده و با کاغذ سمباده پولیش داده شد جهت چربی‌زدایی و تمیز شدن سطح الکترود با اب مقطر و سپس استون مورد شستشوقرار گرفت مقطعی به مساحت ۱سانتی‌متر انتخاب کرده و سایر قسمت‌ها با رزین اپوکسی عایق شد قسمت کوچکی جهت اتصال گیره و اعمال جریان بدون عایق باقی ماند. .پس از اعمال پوشش، الکترود (فولاد موردنظر) پوشش داده شده به مدت ۲ روز در دمای اتاق جهت خشک شدن قرار گرفت. محلول خورنده باحل کردن ۳/۵ گرم سدیم کلرید در آب مقطر وحجم رسانی در بالن ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. در ادمه الکترود نهایی جهت تحقیقات در محلول خوردنده غوطه ور گردید.الکترود پوشش داده شده به عنوان الکترود کار(فلزA106) در سل الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.سایر اجزا سل الکتروشیمیایی شامل الکترود مرجع(Ag/AgCl) و الکترود کمکی(Pt) می‌باشد. و با استفاده از دستگاه اتولب و نرم-افزار Nova مطالعات خوردگی انجام گرفت.

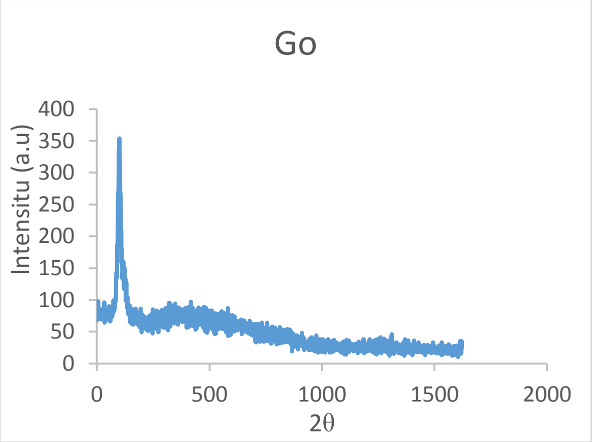
نتایج و بحث

مورفولوژی اکسید گرافن با استفاده از تصاویرSEM مورد مطالعه قرار گرفت در شکل(۱)کاملا صفحات یکنواخت اکسیدگرافن قابل مشاهده است . این صفحات یکنواخت می‌توانند مانع خوبی در برابر نفوذ یون‌ها و عوامل خورده به سطح الکترود باشند.



شکل۱- تصویر SEM اکسید گرافن

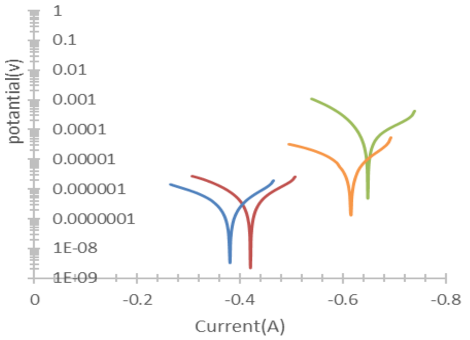
الگوی پراش پرتوی ایکس XRD اکسید گرافن سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت همانطور که در شکل(۲) مشاهده می‌شود در محدوده۱۰ درجه (۰۰۱) و موقعیت ۲θ یک پیک تیز که مشخصه‌ی کریستالی بودن اکسید گرافن است نشان داده می‌شود. این خاصیت نشان‌گر سنتز خوب اکسید گرافن می‌باشد.



شکل۲- الگوی XRD اکسید گرافن

جهت مطالعه رفتار ضد خوردگی پوشش تهیه شده از روش پلاریزاسون تافلی استفاده شد. با اعمال پتانسیل ۰/۲- تا۰/۲+ ولت نسبت به پتانسیل مدارباز و با سرعت روبش ۰/۰۱ ولت برثانیه نمودار تافلی مربوط به هر کدام از الکترودها رسم گردید. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود: الکترود فولادی که با اکسید گرافن و اپوکسی

پوشش داده شده است در مدت زمان ۲۴ و ۹۶ ساعت غوطه وری در محلول نمکی جریان خوردگی کم‌تر و پتانسیل خوردگی بیشتری نسبت به الکترود بدون پوشش در همان ساعت‌ها را نشان می‌دهد که خود بیان کننده‌ی کارایی پوشش تهیه شده در مقابل فرآیند خوردگی است. با رسم شیب خط مربوط به شاخه کاتدی و آندی نمودارها و محل طلاقی این دو خط می‌توان جریان و پتانسیل مربوط به خوردگی را بدست آورد.



شکل۳- نمودار تافلی الکترود بدون پوشش(شماره۱) بعد از ۲٤ ساعت غوطه وری(سبز)، نمودار تافلی الکترود بدون پوشش(شماره۲) در ۹٦ ساعت غوطه وردی(طوسی)، نمودار تافلی الکترود با پوشش (شماره۳) بعد از ۲٤ ساعت غوطه وری(آبی) و نمودار تافلی الکترود با پوشش (شماره٤) بعد از۹٦ ساعت غوطه وری(نارنجی)

طبق جدول شماره۲ جریان خوردگی(I_{Coor}) ، پتانسیل خوردگی(E_{Coor}) و سرعت خوردگی در سال(C_R) برای هر یک از الکترودها در ساعت‌های مختلف غوطه‌وری قابل مشاهده می‌باشد. این داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Nova 2.1 و برون‌یابی نمودارهای تافلی حاصل شده است. طبق این داده‌ها می‌توان بیان کرد جریان خوردگی در الکترود حاوی پوشش به شکل محسوسی کاهش یافته و اعدا منفی تر از خود نشان می‌دهد و پتانسیل خوردگی به سمت اعداد مثبت‌تر حرکت می کند. و سرعت خوردگی سالانه مربوط به الکترود حاوی پوشش اکسید گرافن/ اپوکسی افزایش یافته است.

جدول ۲-داده‌های حاصل از نمودارهای تافلی

نمونه	E_{CORR}	I_{CORR}	C_R
شماره ۱	- 0/6156	$8/9419 \times 10^{-6}$	0/02924
شماره ۲	- 0/6489	$4/4856 \times 10^{-5}$	0/52132
شماره ۳	- 0/3749	$4/7235 \times 10^{-7}$	0/00154
شماره ۴	- 0/4219	$3/5810 \times 10^{-7}$	0/00416

نتیجه گیری

هدف اصلی از انجام این پژوهش تهیه پوشش‌های ارزان قیمت و با کارایی بالا در مقابل فرآیند خوردگی در محیط‌های خورنده نمکی می‌باشد. از این رو تهیه پوشش اکسید گرافن/اپوکسی از نظر قیمت تمام شده، سهولت در تهیه و خاصیت ضدخوردگی مورد توجه قرار گرفته است. براساس اطلاعات بدست آمده از تصاویر Sem و Xrd صحت سنتز اکسید گرافن تایید گردید وهمچنین داده‌های حاصل از پلاریزاسیون نشان می‌دهد که الکترود دارای پوشش اکسید گرافن/اپوکسی تا حد زیادی مقاومت بالایی در برابر خوردگی داشته حال آن که نمونه بدون پوشش از جریان خوردگی بالا و پتانسیل خوردگی منفی‌تری برخوردار است.مقاومت پوشش از میزان سرعت خوردگی در سال نیز قابل استنباط است بطوری که سرعت خوردگی سالیانه برای الکترود بدون پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه وری mm/year ۰/۵۲۱۳۲ و برای الکترود دارای پوشش با همان ساعت غوطه وری برابر با mm/year ۰/۰۰۴۱۶ است.

تقدیر و تشکر

مراتب تشکر و قدردانی را از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان و اساتید گرانقدر که از انجام این پژوهش حمایت کردند اعلام می‌دارم.

منابع

[1] Stansbury E.E., et al. Fundamentals of electrochemical corrosion. *ASM international* (2000).
[2] Bhatnagar M.S. Epoxy resins from 1980 to date. Part 1. *Polym. Plast. Technol. Eng. 32*(1-2): 53-113 (1993).

[3] Roberge P.R. Handbook of corrosion engineering. McGraw-Hill Education (2019).
[4] Compton O.C., et al. Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers. *Adv. Mater.*, *22*(42): 4759-4763 (2010).
[5] Pei S., Cheng H.M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, *50*(9):3210-3228 (2012).
[6] Pourhashem S., et al. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Cor. Sci.115*:78-92.8 (2017).
[7] Alhumade H., et al. Optimizing corrosion protection of stainless steel 304 by epoxy-graphene composite using factorial experimental design, In *Proc. Int. Conf. Ind. Eng. Oper. Manage. Detroit* (2016).

Evaluation of Anti-Corrosion Property of Graphene Oxide/Epoxy Resin Nanocomposite on the Steel A106

Nasim Shojaei Asl Farkoush, Rahim Mohammad-Rezaei, Rahman Salamat Ahangari*

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Iran

Abstract*:*

In this study, steel with epoxy coatings containing graphene oxide sheets was investigated. Due to the high price of steel, the preparation of anti-corrosion coatings is very important. Graphene oxide is one of the most common corrosion inhibitors due to its special properties such as having oxide groups, high surface-to-volume ratio as well as two-dimensional structure, as well as epoxy resin due to its high adhesion and corrosion resistance. Peripheral was used as the anti-corrosion coating matrix. Therefore, by applying epoxy coatings containing graphene oxide particles, corrosion resistance is significantly improved. For this purpose, by preparing an epoxy coating containing 5% by weight of graphene oxide on steel and immersion in 3.5% NaCl, the anti-corrosion behavior of the prepared coating was investigated. For electrochemical studies, the TOEFL polarization method and detection studies used scanning electron microscopy (SEM) and XRD. The results showed that the application of this coating increases the resistance of steel to corrosion.

Keywords: Anti-corrosion; Graphene oxide; Epoxy resin

*Corresponding author: r.salamat@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۰۷۶

حذف متیلن بلو از پساب های نساجی با استفاده از نانوکامپوزیت های برپایه گرافن اکسید

عبدالرضا ابری*، سارا طاهری

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی.

چکیده: *کارخانجات نساجی به عنوان یکی از صنایع مهم تولید کننده حجم بالای پساب صنعتی و عوامل مضر محیط زیست به شمار می روند. مواد رنگزایی که در صنایع نساجی مصرف می شوند دارای دو خصوصیت بارز می باشند: اول تمایل جذب برای محدوده ای از زمینه ها و دوم پایداری و ثبات در برابر آب، نور و گازهای مختلف؛ این خصوصیات تاثیرات مواد رنگزا بر محیط زیست را به یک محدوده وسیع گسترش می دهند. متیلن بلو یکی از عوامل اصلی آلودگی در پساب های صنایع نساجی و رنگرزی می باشد. طی دهه های اخیر با استفاده از گرافن، کامپوزیت های جدیدی تولید شده است. با افزودن مقدار کمی گرافن، خواص کامپوزیت به طور چشمگیری ارتقاء می یابد. در این تحقیق با استفاده از کامپوزیت های نیکل و کبالت بر پایه گرافن اکسید یک جاذب عالی برای جذب متیلن بلو سنتز شد. محلول های استاندارد متیلن بلو با غلظت های مختلف تهیه شد. گرافن اکسید، فریت نیکل، فریت کبالت و نانو کامپوزیت گرافنی سنتز شده توسط FT-IR, XRD, SEM شناسایی شدند. برای فیلتراسیون، غلظت های مختلف متیلن بلو با نانو کامپوزیت مخلوط و هم زده شدند سپس نانو کامپوزیت توسط آهنربا جداسازی و درصد جذب بعد از فیلتراسیون محاسبه شد.*

واژه های کلیدی: *پساب های صنعتی و نساجی، متیلن بلو، نانو مواد، گرافن اکسید، کامپوزیت های نیکل و کبالت.*

مقدمه

انسانی که امروز به کمک دانش و صنعت پیشرفته مشکلات بسیاری را از پیش پای خود برداشته، در مقابل هزاران مساله که خود ناشی از پیشرفت تکنولوژی می باشد، بر جمع دشواری هایش افزوده است. برای مثال با افزایش فعالیتهای صنعتی و منابع آلاینده، آلودگی محیط زیست یکی از مشکلات پیش روی انسان حاضر است [۱و۲]. فاضلاب ها یکی از عوامل آلوده کننده محیط زیست به شمار می آیند. در این بین متیلن بلو یک رنگ صنعتی رایج از نوع کاتیونی بخصوص در صنایع نساجی یک نگرانی مهم در محیط زیست به شمار می رود [۳و۴]. تجمع آلودگی ها در زنجیره غذایی عامل تهدید کننده اساسی سلامت بشر می باشد [۵]. ورقه‌های گرافن خالص با وجود ویژگی‌های عالی که دارد، کاربرد بسیار محدودی از آن‌ها دیده می‌شود؛ بنابراین

*ar.abri@azaruniv.ac.ir

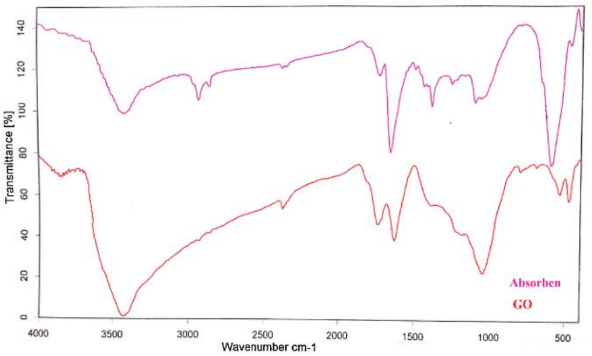
جذابیت نانوکامپوزیت‌های گرافنی برای محققان بسیار افزایش می‌یابد[۶و۷]. گرافن و نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی عامل دار شده با فلز، اکسیدهای فلزی، کالکوژن‌ها، کوانتوم دات و ... خواص شیمیایی، نوری، الکترونی و مکانیکی منحصر به فرد دارد که می‌توانند بنیان و اساسی برای گسترش محدوده از مواد نانوساختار باشند [۸و۹و۱۰]. حذف آلاینده های رنگی از طریق جذب سطحی یکی از متداولترین کاربردهای زیست محیطی نانومواد محسوب میشود. این پژوهش نانوکامپوزیت جاذب مغناطیسی بر پایه گرافن را تولید کرده و توانایی آن برای جذب رنگدانه متیلن بلو موجود در پساب های رنگی را مورد مطالعه قرار داده است.

بخش تجربی

گرافن اکسید به روش هامر تهیه شد. کامپوزیت های نیکل و کبالت به روش همرسوبی تهیه و به منظور عملیات کلسیناسیون در کوره قرار گرفتند و با نسبت های وزنی برابر در الکل اتیلیک به طور یکنواخت توزیع و بعد از تبخیر الکل خشک شدند. با روش خود اتصالی ساده نانو کامپوزیت گرافنی تهیه شد. محلول های استاندارد از متیلن بلو تهیه و توسط نانو کامپوزیت گرافنی مورد آزمایش قرار گرفتند. برای فیلتراسیون، غلظت های مختلف متیلن بلو به صورت جداگانه با نانو کامپوزیت گرافنی مخلوط و چند دقیقه هم زده شدند و سپس توسط آهنربای قوی، نانو کامپوزیت جداسازی و آب فیلتر شده سرریز و درصد جذب متیلن بلو توسط UV اندازه گیری شد.

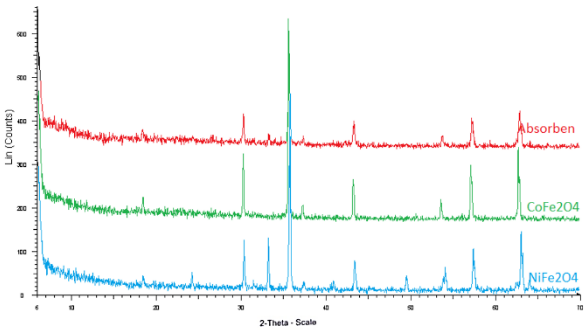
نتایج و بحث

از بررسی طیف ها و شناسایی موارد سنتز شده تشکیل کامپوزیت های گرافنی اثبات شد. طیف مادون قرمز قادر است مقدار حضور و نوع گروه های عاملی موجود بر روی گرافن اکسید و کامپوزیت ها را تعیین کند. از این رو برای اثبات انفصال گروه های عاملی و تشکیل کامپوزیت ها و جاذب از آنالیز FT-IR استفاده شد. . همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود شدت پیک‌های ۳۳۹۱، ۱۷۲۸، ۱۴۲۸ و ۱۰۴۴ cm^{-1} که به مربوطه به ارتعاشات گروه‌های حاوی اکسیژن است در نمونه $GO/NiFe_2O_4$ -$COFe_2O_4$ کاهش یافته است که این امر به دلیل احیای صفحات گرافن می‌باشد از طرفی عدم مشاهده پیک در ناحیه ۶۰۰ تا ۹۵۲ cm^{-1} که مربوط به پیوندهای CO-O و Ni-O می‌باشد نشان دهنده عدم اکسیداسیون کبالت و نیکل و احیای کامل این فلزات بر روی صفحات گرافن می‌باشد.



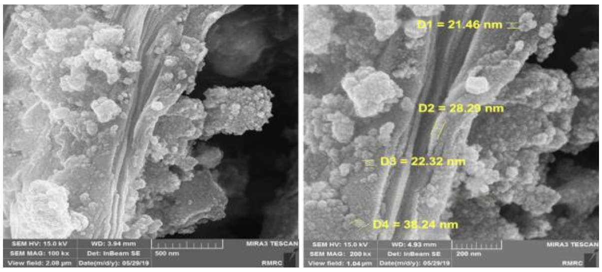
شکل ۱- طیف FT-IR نانو کامپوزیت گرافنی - $GO/NiFe_2O_4$ $COFe_2O_4$

مواد و فاز های موجود براساس پراش اشعه مشخص می شود. بر این اساس آنالیز XRD برای گرافن اکسید و کامپوزیت ها و جاذب سنتز شده انجام گردید و مقایسه با الگوهای استاندارد و منابع، سنتز موفق آنها را اثبات کرد. در شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس کامپوزیت شامل نیکل و کبالت بر روی گرافن‌اکسید قابل مشاهده است. الگوی XRD, - $GO/NiFe_2O_4$ $COFe_2O_4$ دارای تنها سه پیک بوده و بسیار مشابه با ساختار نیکل با اندکی تفاوت در موقعیت پیک‌ها می‌باشد که نشان دهنده تمایل ذرات نیکل و کبالت به تشکیل شبکه fcc می‌باشد. ازطرفی پیک (۱۱۱) در این کامپوزیت بین موقعیت (۰۰۲) کبالت و (۱۱۱) نیکل می‌باشد اما با افزایش مقدار کبالت به سمت موقعیت پیک (۰۰۲) کبالت منتقل می‌شود. این امر به دلیل اندکی اندازه بیشتر شعاع اتمی کبالت در مقایسه با نیکل می‌باشد در نتیجه با افزایش مقدار کبالت و جانشینی کبالت در شبکه‌ی نیکل که fcc می‌باشد، می تواند موجب افزایش ثابت سلول شود.



شکل ۲- طیف XRD نانو کامپوزیت گرافنی - GO/NiFe$_2$ O$_4$ COFe$_2$ O$_4$

برای تعیین مورفولوژی و ریزساختار نانو کامپوزیت های کبالت و نیکل تشکیل شده بر روی سطح بستر ساخته شده از آزمون FESEM استفاده شد. در شکل ۳ صفحات گرافن‌اکسید دارای اندازه میکرون و ضخامت نانومتر می‌باشند. و مشاهده می- شود که صفحات گرافن اکسید پس از احیا دارای ضخامت نانومتر بوده که این امر می تواند به دلیل تشکیل نانوذرات نیکل و کبالت با اندازه ای در حدود ۲۰ تا ۴۰ نانومتر بر روی این صفحات ارتباط داده شود که در نتیجه آن صفحات گرافنی پس از احیا دچار تجمع نشده است. از طرفی تشکیل ذرات با اندازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر با توزیع کاملا یکنواخت نشان دهنده احیای کامل و موفق کامپوزیت های کبالت و نیکل بر روی صفحات گرافن‌اکسید می‌باشد. اندازه کوچک نانو کامپوزیت های کبالت و نیکل و توزیع یکنواخت آن‌ها به دلیل برهمکنش قوی بین سطح گرافن اکسید و نانوذرات می‌باشد. لو و همکاران گزارش کردند که برهمکنش قوی بین گرافن و نیکل به اوربیتال‌های d نیمه‌پر نیکل که در مجاورت تراز فرمی متمرکز شده است ارتباط داده می‌شود. با توجه به این نتایج می‌توان مشاهده کرد که نانوکامپوزیت با اندازه ذرات بسیار کوچک و نسبت سطح به حجم بسیار بالا تهیه شده است.



شکل ۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانو کامپوزیت گرافنی GO/NiFe$_2$ O$_4$ -COFe$_2$ O$_4$

برای تعیین میزان جذب نانو کامپوزیت گرافنی سنتز شده ، محلول های استاندارد از غلظت های مختلف متیلن بلو تهیه شد. میزان جذب هریک از محلول ها قبل و بعد از جذب، توسط دستگاه UV در λmax = 640 nm اندازه گیری شد که نتایج جذب در جدول ۱ آورده شده است.

$$\%R = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right] \times 100$$

رابطه محاسبه درصد حذف رنگ

شکل ۴ محلول متیلن بلو با غلظت ۱۰۰ppm را قبل و بعد از فیلتر توسط جاذب نشان می دهد که طبق محاسبات جدول ۹۹/۵۵ ٪ متیلن بلو موجود در محلول توسط جاذب نانو کامپوزیتی گرافنی جذب شده است.

شکل ٤- محلول متیلن بلو با غلظت ۱۰۰ppm قبل و بعد از فیلتر توسط جاذب

جدول ۱- محاسبه درصد جذب متیلن بلو توسط جاذب نانو کامپوزیت گرافنی

درصد جذب توسط جاذب	غلظت متیلن بلو بعد از عمل جذب	جذب UVبعد از حذف متیلن بلو	جذب UV قبل از حذف متیلن بلو	غلظت اولیه متیلن بلو
۱۰۰٪	۰	۰/۰۱	۰/۳۴	۲۰
۱۰۰٪	۰	۰/۰۱	۰/۸	۴۰
۱۰۰٪	۰	۰/۰۱	۱/۲۵	۶۰
٪ ۹۹/۹۹	۰/۰۱	۰/۰۱۰۲	۱/۶	۸۰
٪ ۹۹/۵۵	۰/۴۵	۰/۰۱۸۸	۱/۸۸	۱۰۰

نتیجه گیری

متیلن بلو یکی از عوامل اصلی آلودگی در پساب های صنایع نساجی و رنگرزی میباشد. اهمیت تصفیه پساب های آلوده به متیلن بلو از آنجا ناشی می شود که این ترکیب منجر به جهش ژنتیکی و سرطان می شود.گرافن نسبت به دیگر مواد شناخته شده از استحکام بالاتری برخوردار می باشد. به همین دلیل طی دهه های اخیر با استفاده از گرافن، کامپوزیت های جدیدی تولید شده است. کامپوزیت های گرافن نسبت به کامپوزیت های زمینه پلیمری یا دیگر کامپوزیت های پایه کربن (کامپوزیت های تقویت شده با نانولوله های کربن یا الیاف کربن)، از خواص بالاتر و در نتیجه از عملکرد بهتری برخوردار می باشد. با افزودن مقدار کمی گرافن، خواص کامپوزیت به طور چشمگیری ارتقاء می یابد. به همین علت در مقایسه با دیگر کامپوزیت ها، می توان کامپوزیت های گرافن را به آسانی در مقیاس تجاری تولید نمود و در کاربرد های بسیاری از آن استفاده کرد. پودرهای مغناطیسی کامپوزیت ها به صورت تک فاز در دماهای بالا کلسینه شدند و بررسی واکنش های مربوطه نشان داد که تشکیل فازهای مذکور از دمای پایین تشکیل می شود. در بررسی قدرت جذب جاذب نانو کامپوزیت گرافنی تشکیل ساختار کریستالی دو فاز کامپوزیت، یکی از عوامل مهم به شمار می روند. بررسی های ریزساختاری نشان داد که در دماهای بالا کامپوزیت ها به صورت یکنواخت دارای ساختار مکعبی هستند. نیکل و کبالت دو فلز از عناصر واسطه در کامپوزیت گرافنی به دلیل اوربیتال های d خالی خود بهترین نقش را در جذب متیلن بلو ایفا کردند. در تشکیل فاز های کامپوزیتی توانستیم پودر های سوپر مغناطیس تهیه کنیم که برای جدا کردن راحت جاذب از محلول بهترین ویزگی را به نانو کامپوزیت گرافنی داد. با استفاده از این نانو کامپوزیت گرافنی موفق به جذب بالای ۹۹/۵۵٪ در غلظت ۱۰۰ppm شدیم.

تقدیر و تشکر

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر عبدالرضا ابری که با کرامتی، چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کارساز و سازنده بارور ساختند تقدیر و تشکر نمایم.

منابع

[1] Xu-Jing L., Ming-Fei L., Sandip K S. Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue, *materials research and technology.*, *12*: 1434 -1445 (2021).

[2] Junjie Ch., Baofang L., Xuhui G. Thermal properties of graphene-based polymer composite materials: A molecular dynamics study, *Results in Physics.*, *16*: 102974 (2020).

[3] N.Rajesh Jesudoss H., J.Senthil K., Hesam K., J.Angela Jennifa S., Omar Ali Al-Kh., Kuslu Y., Antoaneta E., B.Suresh K. Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector -A comprehensive review, *Cleaner Production.*, *272* : 122636 (2020).

[4] Henry B., Laitala K., Grimstad K. I. Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for includingmicroplastics in environmental sustainability assessment, *The Total Environment.*, *652*: 483-494 (2019).

[5] Junjie Ch., Baofang L., Xuhui G. Thermal properties of graphene-based polymer composite materials:

Amolecular dynamics study, *Results in Physics.,16*: 102974 (2020).

[6] YanpengY., Yunjie P., Youning G., Zhongchi W., Qiang F., Chunxu P. Ag/graphene composite based on high-quality graphene with high electrical and mechanical properties, *Materials International., 29*: 384-389 (2019).

[7] Abu-Nadaa A., Abdalab A., McKay G. Removal of phenols and dyes from aqueous solutions using graphene and graphene composite adsorption: A review, *Environmental Chemical Engineering., 9*: 105858 (2021).

[8] Noreen S., Tahira M,, Ghamkhar M., Hafiz I., nawaz B. H., Nadeem R., Anjum M, M., Yaseen M., Ahmad Sh. A., Naseem Z., Younas F. Treatment of textile wastewater containing acid dye using novel polymeric grapheneoxide nanocomposites (GO/PAN,GO/PPy, GO/PSty), *Materials Research and Technology*., (2021)

[9] Israil H., M. Solimand m., E. El-Naggare M., Md. Zakir S., Abera K., Nader R. A., Abu-Saiedg M. A. Synthesis and characterization of Graphene Oxide-Ammonium Ferric Sulfate composite for the removal of dyes from tannery wastewater, *Materials Research and Technology.,12*: 1715-1727 (2021).

[10] Imran A., Al Arsh B., Mbiandad X. Y., Alexander B., Evgeny G., Irina B., Elina M., Alexey T., Vladimir G. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater, *Environment International., 127*: 160-180 (2019)

Removal Of Methylene Blue from Textile Effluent Using Graphene Oxide-Based Nanocomposites

Abdolreza Abri *, Sara Taheri

Chemistry Department, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.

Abstract*:*

Textile factories are considered as one of the important industries producing high volumes of industrial effluents and harmful environmental factors. Dyes used in the textile industry have two distinct properties: first the absorption tendency for a range of fields and second is stability against water, light and gases Different; These properties extend the effects of dyes on the environment to a wide range. Methylene blue is one of the main causes of pollution in textile and dyeing industry effluents. In recent decades, new composites have been produced using graphene. By adding a small amount of graphene, the properties of the composite are dramatically improved. In this study, using graphene-based nickel and cobalt composites, an excellent adsorbent to adsorb methylene blue was synthesized. Blanc solutions of methylene blue were prepared with different concentration. Graphene oxide, nickel ferrite, cobalt ferrite and graphene nanocomposite synthesized by, XRD, IR-FT, SEM were identified. For filtration, different concentrations of methylene blue were mixed and stirred with the nanocomposite the nanocomposite was then separated by a magnet and the adsorption percentage after filtration was calculated.

Keywords: Industrial and textile wastewater; Methylene blue; Nano materials; Graphen oxide; Composites nickel and cobalt.

*Corresponding author: ar.abri@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۷۷

سلول های خورشیدی مبتنی بر نانو کامپوزیت های نیکل و کبالت بر پایه گرافن اکسید

عبدالرضا ابری*، سارا طاهری

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی

چکیده: *تأمین انرژی الکتریکی ، باعث ایجاد مشکلات جدی در محیط زیست می شود. انرژی و محیط زیست مهمترین چالش ها و برای ادامه تمدن هستند. در میان انرژی های تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی امیدوار کننده ترین منبع انرژی برای تغییر جریان است. با توجه به خصوصیات گرافن اکسید و نانو کامپوزیت های فلزی (مانند نیکل و کبالت و آهن) مانند تحرک بالای حاملان بار، شفافیت مناسب، هدایت الکتریکی بالا، انعطاف پذیری و وزن سبک باعث شده است که این ماده برای استفاده در کاتد و آند سلول های خورشیدی مناسب باشد. برای این کار نانو کامپوزیت فریت نیکل و کبالت بر پایه گرافن اکسید و نانو کامپوزیت هیدروکسید های نیکل و کبالت بر پایه گرافن اکسید تهیه و توسط پراش اشعه ایکس شناسایی شدند. و مورد آزمایش قرار گرفته و منحنی های CV برای آنها رسم شد و اکسیداسیون و کاهش خوبی برای آنها مشاهده شد.*

واژه های کلیدی: *سلول های خورشیدی، نانو کامپوزیت، گرافن اکسید، محیط زیست.*

مقدمه

با افزایش روزافزون تقاضای جهان برای انرژی، سوخت های فسیلی منبع عمده انرژی الکتریکی ، استخراج و سوزانده می شوند [۱]. تأمین انرژی الکتریکی ، باعث ایجاد مشکلات جدی در محیط زیست، مانند اثر گلخانه ای ، آلودگی جوی ، آلودگی منابع آب و غیره می شوند. در همین حال ، بشر مجبور است با این واقعیت روبرو شود که سوخت های فسیلی محدود هستند با توجه به این وضعیت اضطراری در آینده اخیر، مشکل انرژی و محیط زیست مهمترین چالش ها و برای ادامه تمدن منابع انرژی پایدار، استراتژی ضروری هستند [۲و۳]. در میان انرژی های تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی امیدوار کننده ترین منبع انرژی برای تغییر جریان است [۴]. به طور سنتی ، Pt به عنوان یک ماده الکتروکاتالیست در سلول های خورشیدی استفاده می شود. با این حال ، Pt بدلیل هزینه تولید بالا ، منبع محدود و فرسایش آسان توسط الکترولیت های مبتنی بر I^- / I_3^- محدود می شود [۵]. تاکنون، مواد بر پایه کربن ، پلیمرهای رسانا و متالوکسیدها / نیتریدها / سولفیدهای انتقالی، سیلیکون آمورف انعطاف پذیر، انعطاف پذیر مس ایندیوم گالیم سلنید، تلورید کادمیوم انعطاف پذیر، سلول های خورشیدی حساس به رنگ مورد بررسی قرار گرفته اند [۶و۷و۸]. ژانگ و همکاران گزارش دادند که DSSC های ساخته شده با گوگرد (S) دوپینگ MSex، (M = Co,Ni) ، CE ها می توانند بازده تبدیل

*ar.abri@azaruniv.ac.ir

انرژی بالاتر (PCE) نسبت Pt CEs داشته باشند. برای بهبود بیشتر خاصیت کاتالیزوری و پایداری مواد CE، Ni-Fe می تواند یک راه حل امیدوار کننده باشد. برخی از محققان اظهار داشتند که ورود عناصر Fe به ترکیبات مبتنی بر نیکل نه تنها باعث افزایش تعداد مکانهای فعال و اصلاح ساختار الکترونی آنها می شود ، بلکه باعث افزایش انتقال الکترون بین الکترولیت و الکترود می شود، بنابراین فعالیت الکتروکاتالیستی را تسهیل می کند [۹و۱۰]. برای بهبود بی ثباتی سطح، چندین تلاش با قرار دادن موادمعدنی و آلی بین لایه فعال مورد بررسی قرار گرفته اند که اکسید های فلزی و گرافن، سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه و سازگار با سطح باند، نقش مهم در استخراج بار و بهبود پایداری دارند [۱۱].

بخش تجربی

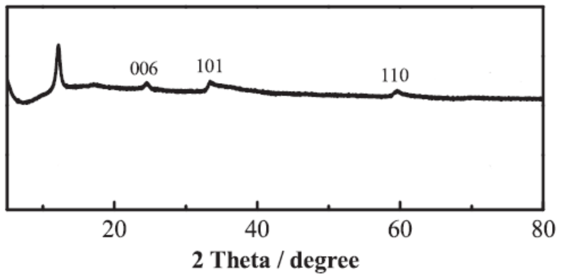
دو کامپوزیت متفاوت تهیه شد. کامپوزیت اولی به این صورت بود که گرافن اکسید به روش هامر اصلاح شده تهیه شد. سپس در الکل اتیلیک پراکنده و با نسبت های ۲ :۱ : ۴ نیکل نیترات ۶ آبه و کبالت نیترات ۶ آبه و اوره مخلوط و به اتوکلاو منتقل شد و ۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه قرار گرفت. کامپوزیت حاصله شستشو داده و در خلا خشک شد. برای تهیه کامپوزیت دومی گرافن اکسید به روش هامر اطلاح شده سنتز شد. کامپوزیت های فریت نیکل و کبالت به روش همرسوبی تهیه و به منظور عملیات کلسیناسیون در کوره قرار گرفتند و با نسبت های وزنی برابر در الکل اتیلیک به طور یکنواخت توزیع و بعد از تبخیر الکل خشک شدند. با روش خود اتصالی ساده نانو کامپوزیت گرافنی تهیه شد. برای تهیه CE دو کامپوزیت به صورت جداگانه به چسب پلی اورتان اضافه شد.

نتایج و بحث

برای ارزیابی فاز از پراش اشعه ایکس استفاده شد. در شکل ۱ در nm۰/۷۱۹ ۲ در فاصله = ۳.۱۲θ یک پیک شدید در الگوی اشعه ایکس کامپوزیت یعنی برای گرافن اکسید معمول nm۰/۳۴ در فاصله ۲ = ۴.۲۶θ° است. اما پراش (۰۰۲) در ظاهر نشد که نشان دهنده تبدیل کامل گرافیت است. افزایش قابل توجهی در فاصله به دلیل تقاطع گروه های عملکردی اکسیژن در لایه بین گرافیت وجود دارد قله های پراش در ۵۹/۴، ۳۳/۲ و ۲۴/۸=Θ۲ درجه مربوط به صفحات (۰۰۶)، (۱۰۱) و (۱۱۰) صفحات پراش α-Ni(OH)$_2$ و α-Co(OH)$_2$ مثل حالت گزارش شده PDF38-0175)

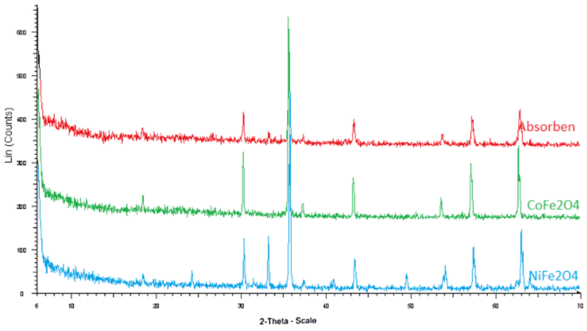
درست مانند نتایج گزارش شده تشخیص موقعیت اوج نیکل و کبالت بسیار دشوار است زیرا آنها بسیار به هم نزدیک هستند. در مقایسه با هیدروکسیدهای فلزی فاز βهیدروکسیدهای فلزی دارای نانوساختار بیشتر و فضای بین لایه ای بزرگتری α هستند ، که برای در برهم آمدن آنیون های بین لایه ای و افزایش فعالیت شیمیایی مطلوب است.

.



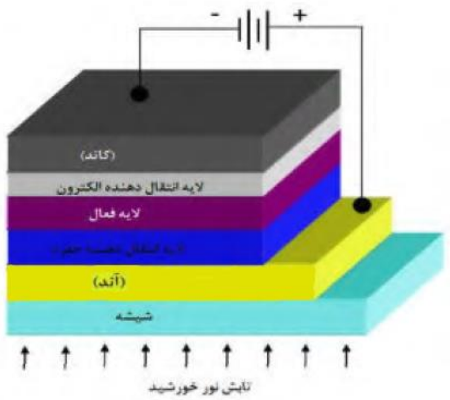
شکل ۱- الگوی XRD کامپوزیت Ni،Co-OH / GO

در شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس کامپوزیت شامل نیکل و کبالت بر روی گرافن‌اکسید قابل مشاهده است. الگوی XRD، GO/NiFe$_2$ O$_4$ -COFe$_2$ O$_4$ دارای تنها سه پیک بوده و بسیار مشابه با ساختار نیکل با اندکی تفاوت در موقعیت پیک-ها می‌باشد که نشان دهنده تمایل ذرات نیکل و کبالت به تشکیل شبکه fcc می‌باشد. ازطرفی پیک (۱۱۱) در این کامپوزیت بین موقعیت (۰۰۲) کبالت و (۱۱۱) نیکل می‌باشد اما با افزایش مقدار کبالت به سمت موقعیت پیک (۰۰۲) کبالت منتقل می-شود. این امر به دلیل اندکی اندازه بیشتر شعاع اتمی کبالت در مقایسه با نیکل می‌باشد در نتیجه با افزایش مقدار کبالت و جانشینی کبالت در شبکه‌ی نیکل که fcc می‌باشد، می‌تواند موجب افزایش ثابت سلول شود.



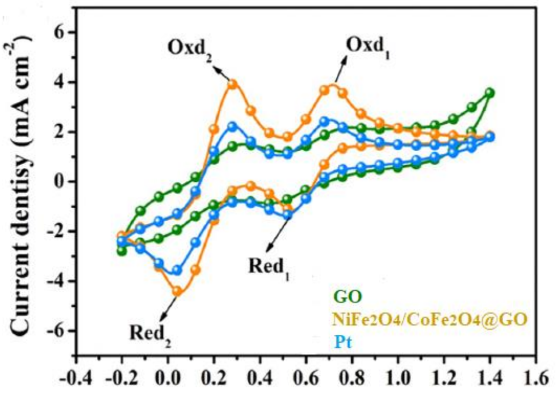
شکل ۲- طیف XRD نانو کامپوزیت گرافنی - GO/NiFe$_2$ O$_4$ COFe$_2$ O$_4$

سلول های خورشیدی از سه جز اصلی فوتوآند، لایه فعال و کاتد تشکیل شده اند. فوتوآند اولین جز در تماس با نور خورشید است. این لایه باید تا حد امکان شفاف باشد به گونه ای که در ناحیه مرئی فاقد جذب بوده تا بتوانند بیشتر تابش فرودی را از خود عبور دهد. همچنین از هدایت الکتریکی بالا و مقاومت پایینی برخوردار باشد. فوتوآند باید دارای تابع کار بالا باشد تا بتواند حفرات تولید شده توسط لایه فعال را به طور مطلوبی جمع آوری نماید. کاتد نیز بایستی از هدایت الکتریکی بالا و تابع کار پایین برای جمع آوری الکترون ها برخوردار باشد. شکل ۳ طرح شماتیکی از یک سلول خورشیدی را نمایش می دهد. مهم ترین بخش در سلول های خورشیدی لایه فعال می باشد که مسئولیت جذب تابش خورشید و تولید الکترون – حفره را بر عهده دارد. گرافن اکسید یک کاندید مناسب به منظور استفاده در الکترود های نیمه شفاف سلول های خورشیدی به شمار می رود. تحرک بالای حاملان بار، شفافیت مناسب، هدایت الکتریکی بالا، انعطاف پذیری و وزن سبک باعث شده است که این ماده برای استفاده در کاتد و آند سلول های خورشیدی مناسب باشد. گرافن اکسید می تواند هم در ساختار فوتو آند، لایه های فعال به عنوان پذیرنده الکترون، کاتد و لایه ی انتقال دهنده حفره و لایه ی انتقال دهنده الکترون به کار رود. افزایش ضخامت لایه های گرافنی منجر به کاهش مقاومت صفحات آن و افزایش هدایت الکتریکی و در نتیجه افزایش جریان اتصال کوتاه و راندمان سلول های خورشیدی می شود. برای بهبود هرچه بیشتر خواص گرافن اکسید از نانو کامپوزیت های نیکل ، کبالت و آهن استفاده شد.



شکل ۳- طرح شماتیکی از یک سلول خورشیدی

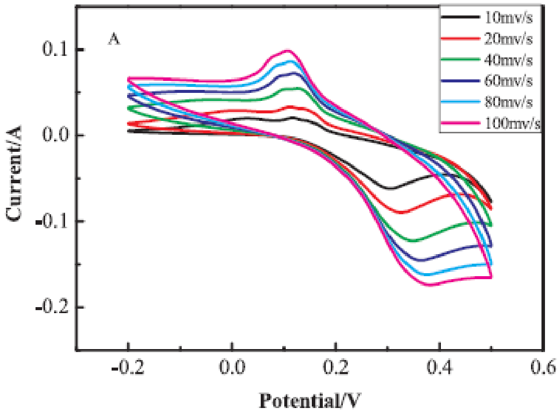
نانوکامپوزیت GO/NiFe$_2$ O$_4$ -COFe$_2$ O$_4$ و همچنین کامپوزیت Ni,Co-OH/GO باعث افزایش ظرفیت الکتروکاتالیستی GO CE می شود. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است ، منحنی های - GO/NiFe$_2$ O$_4$ COFe$_2$ O$_4$ مرکب CE با سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت در ثانیه ۱ برای ۱۰۰ سیکل متوالی در سیستم سه الکترود انجام شده است. بنابراین، CE مرکب GO/NiFe$_2$ O$_4$ -COFe$_2$ O$_4$ ثبات شیمیایی بسیار خوبی را نشان می دهد و می تواند جایگزین خوبی برای الکترود Pt باشد.



شکل ٤- منحنی های CV های ساخته شده با GO، Pt و CoFe2O4 / NiFe2O4 @ GO

نانوذرات نیکل و کبالت و آهن می توانند در میان صفحات GO قرار بگیرند تا از تجمع صفحات جلوگیری کرده و سایت های فعال کاتالیزوری بیشتری فراهم کنند.

شکل ۵ منحنی های CV، Ni,Co-OH / GO با سرعت اسکن مختلف نشان داده شده است یک جفت قله اکسایش در نزدیکی ۰/۱~ ولت تا ۰/۳~ ولت ظاهر شد و جریان اکسیداسیون و کاهش با افزایش میزان اسکن در حال افزایش است.



شکل ۵ - منحنی های CV، Ni,Co-OH / GO

نتیجه گیری

در این مقاله به اهمیت، ساختار، مواد تشکیل دهنده و مکانیسم عملکرد سلول های خورشیدی پرداخته شد. سپس نانو کامپوزیت های بر پایه گرافن اکسید به عنوان یکی از مواد پربازده در بهبود کارایی الکترود های موجود در سلول های خورشیدی بحث شد. نانو کامپوزیت های نیکل و کبالت هم به صورت فریت نیکل و کبالت و هم به صورت هیدرکسید بهترین بازده را از خود نشان دادند. صفحات گرافن اکسید با هیبریداسیون sp^2 با ساختاری مسطح و دو بعدی که اتم های کربن با الگوی هگزاگونالی و به صورت فشرده در کنار هم قرار گرفته اند. یک اوربیتال P هیبرید نشده بر روی هر اتم کربن و عمود بر صفحه و هم پوشانی جانبی این اوربیتال ها به الکترون ها اجازه حرکت آزادانه داده و باعث ایجاد هدایت الکتریکی در گرافن اکسید می شود. در هیدروکسید نیکل و کبالت با تبدیل نیکل (II) به نیکل (III) و همچنین تبدیل کبالت (II) به کبالت (III) و (IV) و بالعکس یعنی با کاهش و اکسایش مداوم الکترون ها جریان پیدا می کنند.

تقدیر و تشکر

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر عبدالرضا ابری که با کرامتی، چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کارساز و سازنده بارور ساختند تقدیر و تشکر نمایم.

منابع

[1] Gang L., Lei Sh., Tingyu L., Jie H., Pengwei L., Kaiying W. Engineering flexible dye-sensitized solar cells for portable electronics, *Solar Energy.*, *177*: 80–98 (2019).

[2] Tahmineh M., Yousheng W., Yoon-Bong H. Highly Stable Perovskite Solar Cells Based on Perovskite/NiO Graphene Composites and NiO Interface with 25.9 mA/cm2 Photocurrent Density and 20.8 % Efficiency, *Pre-proof.*, (2020).

[3] Hui N., Jianhua H., Qiang L., Xuewen Y., Yu Z., Zhibo Y., Xiaochong Z., Xin L., Hong L. Economically synthesized NiCo2S4/reduced graphene oxide composite as efficient counter electrode in dye-sensitized solar cell, *Applied Surface Science.*, *437*: 227–232 (2018).

[4] Hosseinnezhad M., Rouhani S., Gharanjig K. Extraction and application of natural pigments for fabrication of greendye-sensitized solar cells, *Opto-Electronics Review.*, *26*: 165–171 (2018).

[5] Hala J. E., Rifa J. E., Rafat A., Christoph P. Modified solar cells with antireflection coatings, *International Journal of Thermofluids.*, *11*: 100103 (2021).

[6] Katherine M., Wei W. Applications of carbon nanomaterials in perovskite solar cells for solar energy conversion, *Nano Materials Science.*, 2589-9651 (2021).

[7] Touria O., Lhoussayne E., Lahoucine E., Abdellah B. Impact of absorber layer thickness, defect density, and operating temperature on the performance of MAPbI3 solar cells based on ZnO electron transporting material, *Heliyon.*, *7*: (2021).

[8] Xiaojie Y., Li Z., Shimin W., Jin L., Bo Ch. Recent progress of g-C3N4 applied in solar cells, *Materiomics., 7*: 728e741 (2021).

[9] Beili P., Meili Z., Cheng Z., Hongzhou D., Shuai M., Jianguang F., Yingjie Ch. L. Y., Lifeng D. Heterogeneous FeNi3/NiFe2O4 nanoparticles with modified graphene as electrocatalysts for high performance dye-sensitized solar cells, *Chemical Engineering., 405*: 126944 (2021).

[10] Amr G., Muhammad S., Mika L., Hele S., Maarit K. Advances in upconversion enhanced solar cell performance, *Solar Energy Materials & Solar Cells., 230*: 111234 (2021).

[11] Haug F.J., Ballif C. A recalculation of the efficiency limit in crystalline Si/Si tandem solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells., 224*: 111008 (2021).

Graphene Oxide-based Nanocomposites Based Solar Cells

Abdolreza Abri*, Sara Taheri

[a]*Chemistry Department, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.*

Abstract:

Electricity Energy poses a serious risk to the environment. Energy and the environment are the most important challenges for the continuation of civilization. Among renewable energies, solar energy is the most promising source of energy to change the flow. Due to the properties of graphene oxide and metal nanocomposites (such as nickel, cobalt and iron) such as high mobility of charge carriers, good transparency, high electrical conductivity, flexibility and light weight, this material is suitable for use in cathodes and anodes. Solar panels are suitable. For this purpose, nickel and cobalt ferrite composites based on graphene oxide and nickel and cobalt hydroxides based on graphene oxide were prepared and identified by X-ray diffraction. And were tested and CV curves were plotted for them and good oxidation and reduction was observed for them.

Keywords: Solar cells; Nanocomposites; Graphene oxide; Environment.

*Corresponding author: ar.abri@yahoo.com

مقاله ۱۰۸۰

استفاده از نانوذرات اصلاح شده اکسید مس و گیاه سنبل آبی جهت حذف رنگ مالاشیت گرین از محلول آبی

سیده فاطمه ابراهیمی[1*]، روحان رخشائی[2]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد نانوشیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.
۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان ،رشت، ایران.

چکیده: *در این پژوهش، نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس (II) به همراه پودر گیاه سنبل آبی برای حذف رنگ مالاشیت گرین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت، از طریق سنتز نانوذرات اکسید مس و سپس، بارگذاری با نانوذرات اکسید آهن تهیه شد. مشخصات نانوجاذب سنتز شده، به وسیله دستگاه‌های پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی بررسی گردید. آزمایش‌های حذف رنگ، بر اساس طرح آزمایشی تاگوچی متشکل از چهار متغیر: مقدار جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی (L^{-1} ۰/۸-۲g)، pH(۶/۵-۷)، زمان تماس (۱۵-۶ min) و مقدار سنبل آبی (۰/۰۴ – ۰/g۱) و با استفاده از محلول رنگ با غلظت ۴۰ mg L-1 انجام شد. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که مقدار جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی، با سهم ۲۵/۴۸٪ مؤثرترین فاکتور تعیین کننده کارآیی حذف رنگ می‌باشد. بر اساس نتایج حاصله، مقادیر بهینه فاکتورهای آزمایشی به صورت: مقدار نانوجاذب ۰/۸ g L^{-1} ، ۶ =pH، مقدار سنبل آبی ۰/۰۴g و زمان تماس ۹ دقیقه تعیین شد. آزمون تجربی در این شرایط، منجر به کارآیی ۹۷/۱۲٪ برای فرآیند مالاشیت گرین به وسیله نانوجاذب‌ها گردید. مطالعه ایزوترم‌های جذب سطحی نشان داد که مدل ردلیچ مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی جذب سطحی در سیستم رنگ- نانوجاذب دارد. علاوه بر این، مطالعات نشان داد که سرعت جذب سطحی رنگ مالاشیت گرین بر روی نانوجاذب‌ها، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.*

واژه های کلیدی: *جاذب بیولوژیکی، جذب سطحی، گیاه سنبل آبی، نانواکسید مس مغناطیسی، مالاشیت گرین*

مقدمه

از رنگ های مصنوعی معمولاً در بسیاری از صنایع مانند صنایع نساجی ، مواد غذایی ، دارویی ، آرایشی ، آبزی پروری ، خمیر کاغذ و صنایع کاغذ برای رنگ آمیزی محصولات استفاده می شود(۱). پس از دفع ، فاضلاب به محیط منتهی می شود و باعث آلودگی خاک وآب می شود. رنگ ها در آب ، آلاینده هایی بسیار قابل تشخیص و به دلیل ساختارهای مولکولی پیچیده ی آروماتیک ، پایدارتر و در برابر تخریب میکروبی مقاوم هستند (۲). علاوه بر این ، پساب های رنگی بسیار سمی شناخته شده و عوامل بالقوه جهش زایی و سرطان زایی می باشند (۳). یکی از رنگهای مصنوعی سمی که بسیار مورد استفاده قرار می گیرد ، Basic Green 4 است که معمولاً با نام سبز مالاشیت (MG) شناخته می شود (۴). مالاشیت سبز (MG) یک رنگ براق فلزی متعلق به گروه رنگ تری فنیل متان است و به رنگ سبز مشاهده

*s.f_ebrahimi@yahoo.com

می شود. فرم بلوری آن حلالیت بیشتری در آب و حلالهای آلی دارد و به طور گسترده ای به عنوان آفت کش در زمینه پرورش آبزیان در سراسر جهان استفاده می شود و در برابر بیماری های مختلف ناشی از عفونت پروتوزوئالی و قارچی بسیار کارآمد است. اصولاً ، مکانیسم عملکرد آن برای بهبود بیماری ها در پوست و آبشش ها می باشد (۵).

علاوه بر این ، در چندین زمینه از جمله در صنایع غذایی به عنوان ماده رنگ آمیزی و همچنین در صنایع نساجی برای رنگ آمیزی پنبه ، پشم ، ابریشم ، چرم و کاغذ کاربردهای ارزشمندی دارد (۶). در حالی که ، اثرات سمی شدید MG به دلیل مصرف غذاهای دریایی بر سلامت انسان گزارش شده است. زباله های صنعتی حاوی MG باعث آلودگی گونه های آبزی و اثرات بعدی آن در ماهی های پرورشی، باعث اثرات سرطان زایی ، ژنوتوکسیک و سمی در سیستم تولیدمثلی می شود (۷). مطالعات تجربی و بالینی نشان داد که MG می تواند باعث بیماری های مختلفی مانند ناباروری ، نارسایی قلب ، کبد و کلیه شود (۸). اگرچه ، استفاده از MG به دلیل سرطان زایی ممنوع است و در برخی از کشورها پذیرفته نیست و باید طبق اولویت توصیه های سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) ایالات متحده از مصرف آن جلوگیری شود (۹).

اثرات سمی MG بر سلامت انسان نگرانی در مورد درمان را بر اساس اولویت ایجاد کرده است. از بین بردن MG با استفاده از تکنیک های بیولوژیکی ، شیمیایی ، انعقادی و فیلتراسیون به دلیل هزینه زیاد و مکانیسم جذب محدود ، بسیار چالش برانگیز است. فرآیند جذب به عنوان موثرترین و متنوع ترین روش برای حذف رنگ‌ها در یک محیط آبی یافت می شود (۱۰). جاذب های مختلفی برای کاهش سطح آلودگی رنگ‌ها آزمایش شده است که شامل کربن فعال ، خاک اره ، خاک رس ، کیتین ، ذغال سنگ نارس و پلیمرها است (۱۱) و (۱۲).

جذب‌سطحی، یک فرآیند جداسازی می‌باشد که در آن، برخی از اجزاء فاز سیال در سطح یک جاذب جامد نگه داشته می‌شوند. معمولاً ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور می‌کند تا جامد تقریباً اشباع شود. در جذب‌سطحی، از جامدات متخلخل استفاده می‌شود که دارای منافذ بسیار زیادی می‌باشند با افزایش درجه تخلخل، ظرفیت جذب‌سطحی به دلیل افزایش مساحت سطح افزایش می‌یابد جذب‌سطحی به انواع فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شود که از جنبه‌های زیر با هم تفاوت دارند (۱۳) و (۱۴).

در جذب‌سطحی فیزیکی، نیروهای ضعیف واندروالس باعث جذب می‌شوند ولی در جذب‌سطحی شیمیایی، پیوندهای شیمیایی موجب انجام عمل جذب می‌شوند.

- آنتالپی جذب‌سطحی فیزیکی کمتر از جذب‌سطحی شیمیایی است.
- جذب‌سطحی فیزیکی، در پایین‌تر از نقطه جوش جذب شونده اتفاق می‌افتد ولی جذب‌سطحی شیمیایی در دماهای بالاتر نیز می‌تواند رخ دهد.
- در جذب‌سطحی فیزیکی، مقدار جذب در واحد سطح، با افزایش فشار جسم جذب شونده افزایش، و در جذب‌سطحی شیمیایی، کاهش می‌یابد.
- در جذب‌سطحی فیزیکی، میزان جذب از خصوصیات جسم جذب شونده است. در صورتی که، در جذب‌سطحی شیمیایی میزان جذب از خصوصیات هر دو جسم است.
- انرژی فعال‌سازی در جذب‌سطحی فیزیکی چندان دخیل نیست. در حالی‌که، در جذب‌سطحی شیمیایی ممکن است دخیل باشد.
- جذب‌سطحی فیزیکی به صورت چندلایه صورت می‌گیرد ولی جذب‌سطحی شیمیایی حداکثر به یک‌لایه منتهی می‌شود.

نانوذرات مغناطیسی، عموماً حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت، نیکل و... هستند. این ذرات دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیری بوده و با یک میدان مغناطیسی خارجی به

آسانی قابل جداسازی می‌باشند. از این نانوذرات در زمینه‌های گوناگون مانند تولید مواد پیشرفته، پزشکی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و مواد غذایی استفاده می‌شود (۱۵).

در حال حاضر، استفاده از نانواکسیدهای مغناطیسی به‌عنوان جاذب کارآمد و سریع آلاینده‌های مختلف آب، مورد توجه زیادی قرار دارد. این جاذب‌های مغناطیسی با ابعاد نانو، در مقایسه با میکروجاذب‌های مرسوم، دارای مزایایی همچون جداسازی مغناطیسی سریع جاذب، نیاز به جاذب کمتر، راندمان بالای استخراج، سنتز ساده و... می‌باشند (۱۶).

همچنین امروزه، کشف یک جاذب محلی در دسترس، کم هزینه، سازگار با محیط زیست و کارآمد برای حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی و شهری یک تقاضای رو به رشد است. در گذشته نه چندان دور، برخی از محققان بر استفاده از علف های هرز آوندی آبی برای حذف فلزات سنگین مانند سنبل آبی تأکید دارند.

حسن و همکاران (۱۷) از ریشه سنبل آبی برای حذف Cd و Zn استفاده کردند و راندمان حذف بالاتری را مشاهده کردند. سنبل آبی (Eichhornia crassipes) گونه ای مهاجم مشکل آفرین در خارج از محدوده ی بومی خود است که در سراسر مناطق گرمسیری و نیمه گرمسیری (۱۸) در جهان رشد می کند و همچنین در استان گیلان در تالاب عینک شهرستان رشت و در حاشیه ی دریای خزر (ساحل چمخاله لنگرود) موجود است. در نتیجه ، در این بررسی گیاه سنبل آبی به عنوان جاذب کم هزینه برای بررسی کارایی حذف رنگ با روش جذب سطحی انتخاب شد. هدف از این مطالعه مشاهده کارایی حذف پودر ریشه ی سنبل آبی است.

بخش تجربی

در این پژوهش مالاشیت گرین ($C_{23}H_{25}ClN_2$(*chloride*))، کلر ید آهن (III) ($FeCl_3.6H_2O$)، سدیم سولفیت (Na_2SO_3)، آمونیاک (NH_3)، کلرید مس (II)($CuCl_2.2H_2O$)، تریتون (TX-100) و اسید کلریدریک (HCl)، از شرکت مرک آلمان و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت سیگما با خلوص بیش از ۹۸ درصد و پودر خشک شده ی گیاه سنبل آبی، تهیه شدند.

محلول ذخیره رنگ مالا شیت گرین با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با انحلال مقدار لازم از رنگ در آب مقطر تهیه شد و برای آماده کردن محلول‌های آزمایشی با غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌کار رفت. جهت اندازه‌گیری‌های جذبی، از طول موج ۶۲۵ نانومتر به‌عنوان طول موج بیشینه جذب استفاده شد. از محلول‌های سدیم هیدروکسید ۰/۲ مولار و هیدروژن کلرید ۰/۰۲ مولار جهت تنظیم pH استفاده شد.

سنتز نانوجاذب

سنتز نانوذرات اکسید مس

جهت سنتز نانواکسید مس، ابتدا محلول‌های زیر تهیه شدند:

الف) محلول ۰/۱ مولار از نمک کلرید مس: مقدار ۱/۷۰۴۸ گرم از نمک مس در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر، همراه ۱۰ میلی‌لیتر تریتون X-۱۰۰ با آب مقطر به حجم رسانده شد.

ب) محلول ۰/۲ مولار سدیم هیدروکسید: مقدار ۰/۸ گرم از سدیم هیدروکسید در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر با آب مقطر به حجم رسانده شد.

پس از تهیه محلول‌ها، سنتز نانوکامپوزیت طی مراحل زیر انجام شد:

۱-محلول ب به بورت و محلول الف به ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر انتقال یافت.

۲- شیر بورت به صورت قطره‌ای باز گردید و محلول ب، به آرامی و توسط دیواره ظرف در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به محلول الف اضافه شد. اینکار ۳ ساعت به طول انجامید و در تمام مدت، همزدن با دور بالا انجام شد.

۳- همزدن محلول، پس از تشکیل محصول قهوه‌ای رنگ، به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد ادامه یافت.

۴- سوسپانشیون حاصله، به مدت ۲۰ دقیقه در حمام یخ گذاشته شد و سپس، ذرات اکسید مس تشکیل شد. با استفاده از کاغذ صافی جداسازی شد و با آب مقطر، تا خنثی شدن کامل pH، شستشو داده شد. سپس جهت اطمینان، با الکل نیز شستشو داده شد.

شکل ۱- پودر نانو اکسید مس

۵-اکسید مس سنتز شده، به مدت ۳ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه خشک شد و در ادامه، به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد (۱۹). شکل ۱، پودر نانواکسید مس سنتز شده را نشان می‌دهد.

معادلات زیر، ساز و کار احتمالی تشکیل نانوذرات اکسید فلز از محلول یون فلز را نشان می‌دهد (۲۰) و (۲۱).

$M^{2+}+xH_2O \rightarrow M(OH)_x$

$M(OH)_x \rightarrow MO_{x/2}+x/2\ H_2O$

سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی

جهت سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی، ابتدا محلول‌های زیر تهیه شدند.

الف) محلول ۳/۴ مولار آهن (III): مقدار۱۳/۵۱۴۵ گرم از نمک کلرید آهن (III) را وزن کرده و با آب مقطر در بالن ژوژه ۲۵ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد.

ب) محلول ۱ مولار سدیم سولفیت: مقدار ۳/۱۵ گرم از سدیم سولفیت را وزن کرده و با آب مقطر در بالن ۲۵ میلی‌لیتر به حجم رسانده شد.

ج) محلول رقیق آمونیاک: ۲۰ میلی‌لیتر از آمونیاک غلیظ با آب مقطر به حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

پس از تهیه محلول‌ها، سنتز نانوکامپوزیت طی مراحل زیر انجام شد:

۱-مقدار ۳ گرم از نانواکسید مس سنتز شده، به محلول رقیق آمونیاک اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت.

۲- مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از محلول الف، به ۱۳/۵ میلی‌لیتر محلول ب اضافه شد. تحت همزدن با دور متوسط، یک تغییر رنگ سریع از قرمز به قهوه‌ای رخ داد.

۳-زمانی که محلول مرحله ۲، از قهوه ای به زرد تغییر رنگ پیدا کرد، بلافاصله به محلول مرحله ۱ اضافه شد.

۴- مخلوط حاصل از مرحله ۳، به مدت ۳۰ دقیقه با دور تند، تحت همزدن قرار گرفت. سپس، محصول تشکیل شده به وسیله آهنربای قوی ۱/۴ تسلا، جمع‌آوری شد.

۵- نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده، جهت اطمینان از خنثی بودن، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و در پایان، به مدت ۲/۵ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد (۲۲).

اندازه‌گیری کارایی حذف رنگ

در این پژوهش، گیاه تازه ی سنبل آبی از ساحل دریای چمخاله لنگرود جمع آوری و پس از شستشو در آون و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد کاملا خشک گردید. سپس توسط آسیاب تیغه ای بصورت پودر تهیه شد. به منظور بهینه‌سازی فرآیند حذف مالاشیت گرین از طریق جذب‌سطحی بر روی، نانوجاذب

کامپوزیت مغناطیسی اکسید مس و گیاه سنبل آبی از روش

ردیف	نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس	pH	زمان	مقدار سنبل آبی	درصد حذف
۱	۰/۰۰۴	۶	۶	۰/۰۴	۹۰/۹۹۷
۲	۰/۰۰۴	۶/۵	۹	۰/۰۶	۶۲/۶۲۹
۳	۰/۰۰۴	۷	۱۲	۰/۰۸	۶۰/۳۷۵
۴	۰/۰۰۴	۷/۵	۱۵	۰/۱	۷۲/۳
۵	۰/۰۰۶	۶	۹	۰/۰۸	۹۵/۳۷۷
۶	۰/۰۰۶	۶/۵	۶	۰/۱	۷۴/۸۱۴
۷	۰/۰۰۶	۷	۱۵	۰/۰۴	۸۴/۸۴۸
۸	۰/۰۰۶	۷/۵	۱۲	۰/۰۶	۹۱/۷۸۴
۹	۰/۰۰۸	۶	۱۲	۰/۱	۹۴/۴۲
۱۰	۰/۰۰۸	۶/۵	۱۵	۰/۰۸	۸۵/۶۷۹
۱۱	۰/۰۰۸	۷	۶	۰/۰۶	۹۳/۰۰۶
۱۲	۰/۰۰۸	۷/۵	۹	۰/۰۴	۹۰/۳۷۵
۱۳	۰/۰۱	۶	۱۵	۰/۰۶	۹۳/۴۲
۱۴	۰/۰۱	۶/۵	۱۲	۰/۰۴	۸۳/۲۰۹
۱۵	۰/۰۱	۷	۹	۰/۱	۹۱/۱۴۲
۱۶	۰/۰۱	۷/۵	۶	۰/۰۸	۶۷/۷۳

تاگوچی استفاده شد. اثر چهار فاکتور شامل مقدار نانو جاذب، مقدار جاذب بیولوژیک، زمان تماس با جاذب ها و pH مورد بررسی قرار گرفت.

جدول۲- ماتریس فاکتورهای آزمایشی طرح تاگوچی و درصد حذف آن‌ها

پس از انجام آزمایش‌ها بر اساس طرح تاگوچی، کارایی فرآیند رنگ‌زدایی(Y) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$Y=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100$$

در اینجا C_0 غلظت اولیه رنگ و C_t غلظت باقی مانده پس از گذشت زمان t (برحسب میلی‌گرم بر لیتر) از زمان تماس با جاذب می‌باشند.

آزمایش‌ها با نرم‌افزار مینی‌تب طراحی و به صورت تصادفی انجام گرفتند. در جدول۱ ، فاکتورهای آزمایشی طرح تاگوچی ، و در جدول۲ ن ماتریس فاکتورهای آزمایشی طرح تاگوچی و درصد حذف آن نمایش داده شده است.

جدول ۱- فاکتورهای آزمایشی طرح تاگوچی

ردیف	نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس	pH	زمان	مقدار سنبل آبی
۱	۰/۰۰۴	۶	۶	۰/۰۴
۲	۰/۰۰۶	۶/۵	۹	۰/۰۶
۳	۰/۰۰۸	۷	۱۲	۰/۰۸
۴	۰/۰۱	۷/۵	۱۵	۰/۱

بررسی سینتیک جذب

برای مطالعه سینتیک جذب رنگ مالاشیت سبز بر سطح نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده، از محلول‌های رنگ با غلظت‌های ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد و جذب این محلول در سطوح بهینه مقدار جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس و پودر گیاه سنبل آبی، به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۶۲۵ نانومتراندازه‌گیری شد.

بررسی ایزوترم‌های تعادلی جذب‌سطحی

به منظور بررسی ایزوترم‌های تعادلی جذب رنگ مالاشیت سبز بر سطح نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده، رنگ مالاشیت سبز با غلظت‌های ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. . جذب این محلول در سطوح بهینه مقدار جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس و پودر گیاه سنبل آبی، در زمان برقراری

تعادل، به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۶۲۵ نانومتر قرائت شد.

نتایج و بحث

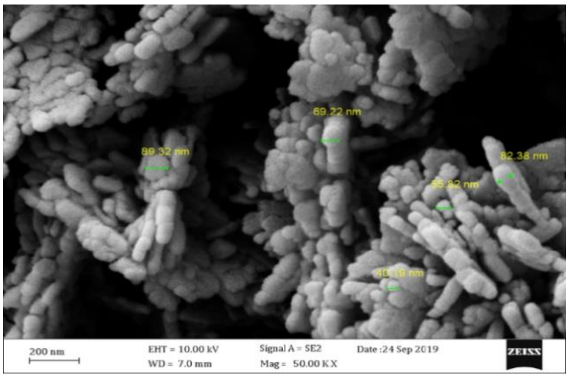
ارزیابی اندازه متوسط نانوجاذب سنتز شده

جهت بررسی مشخصات نانوجاذب سنتز شده، از روش‌های پراش اشعه X، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی استفاده شد.

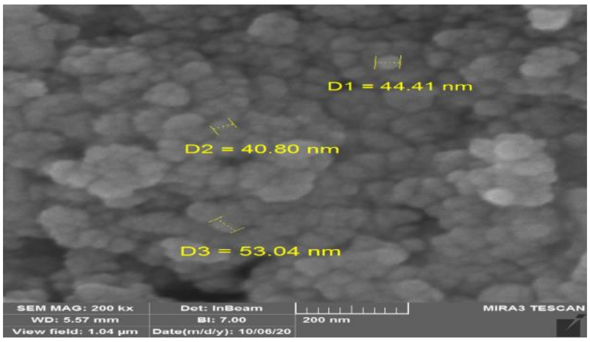
در شکل ۲، مورفولوژی سطح نانوماده و اندازه ذرات تشکیل-دهنده آن به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده است. شکل۳ ، طیف FESEM نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس $(Fe_3O_4@CuO)$ را نشان می‌دهد. اندازه‌ی اجزای تشکیل-دهنده نانوجاذب در محدوده ی ۴۰ الی۵۴ نانومتر قرار دارد.

مطابق شکل۴ الگوی پراش اشعه ایکس نانواکسید مس در محدوده 2θ برابر با ۸۰-۰ که با کارت پراش استاندارد JCPDS-00-045-0937 مطابقت دارند(۲۳).

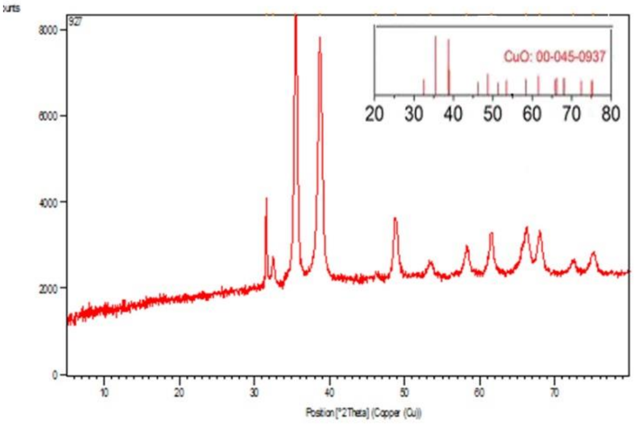
در شکل۵ ساختار نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید با کارت پراش استاندارد JCPDS 19–0629 مطابقت دارد (۲۴).



شکل ۲-مورفولوژی سطح و اندازه ذرات تشکیل دهنده نانوماده

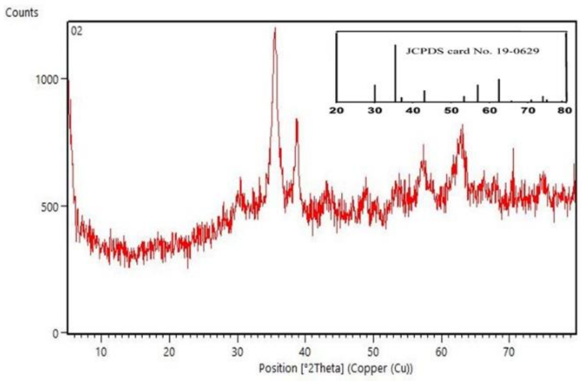


شکل۳- تصویر FESEM نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس



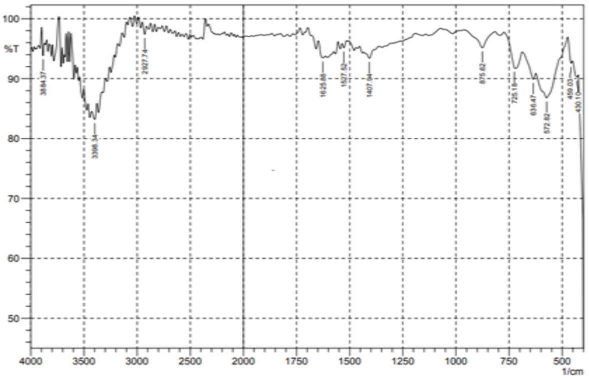
شکل ٤- الگوی پراش اشعه ایکس برای نانواکسید مس سنتز شده

شکل۶ ، طیف FT-IR نانواکسید مس سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک بلند و تیز در موقعیت ۵۱۳/۰۳ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Cu-O و نوار پهن مشاهده شده در ناحیه ۳۴۴۴-۳۳۲۵ cm^{-1}، مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های آب جذب سطحی شده بر روی نانوذرات اکسید مس می‌باشد(۲۵).



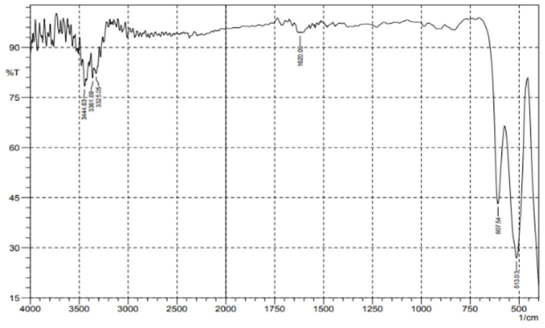
شکل۵- الگوی پراش اشعه ایکس برای جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس

شکل۷ نیز طیف FT-IR نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس را نشان می‌دهد. پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند Cu-O در ناحیه ۴۵۹/۰۳ cm^{-1} قابل مشاهده می‌باشد. پیک در ناحیه ۳۳۹۸/۳۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H و پیک های واقع در موقعیت‌های ۴۳۰/۱۰، ۵۷۲/۸۰ cm^{-1} و ۶۳۶/۴۷ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در ترکیب Fe_3O_4است (۲۴) و (۲۵).

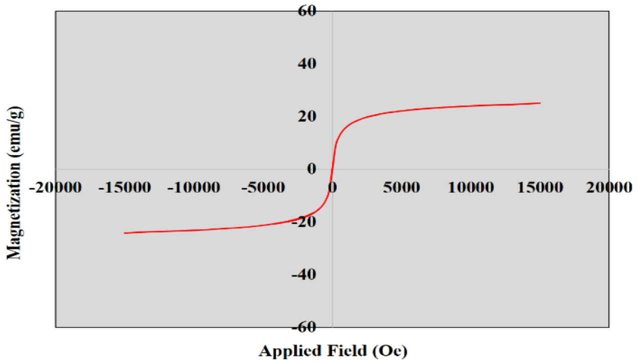


شکل۶- طیف FT-IR نانوذرات اکسید مس

جهت اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس، از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی استفاده شد. همان طور که در شکل۸ نشان می‌دهد، مغناطش اشباعی نانوکامپوزیت سنتز شده در حدود ۲۰emu g^{-1} می‌باشد.

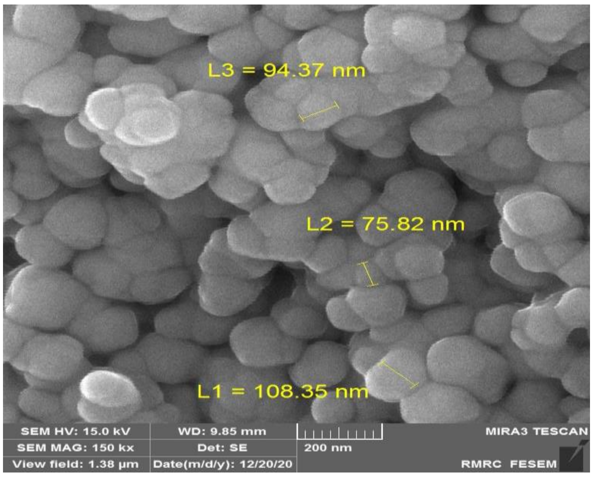


شکل۷- طیف FT-IR نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس



شکل۸- طیف VSM نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس

شکل۹، تصویر FESEM پودر گیاه سنبل آبی را نشان می‌دهد. اندازه‌ی اجزای تشکیل‌دهنده ی آن در محدوده ی۷۵ الی ۱۰۸ نانومتر قرار دارد.



شکل۹- تصویر FESEM پودر گیاه سنبل آبی

تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی حاصل از فرآیند حذف رنگ

اثر مقدار نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس بر درصد حذف رنگ مالاشیت گرین در بازه ۰/۸ تا ۲/۰ گرم بر لیتر بررسی شد. کارآیی فرآیند حذف رنگ مالاشیت سبز با افزایش مقدار جاذب افزایش یافته و به ازای ۰/۸ گرم بر لیتر از جاذب، به

حداکثر مقدار خود می‌رسد. علت کارآیی فرآیند حذف را می‌توان به وجود مکان‌های فعال سطح جاذب برای جذب مولکول-های رنگ نسبت داد.

به منظور بررسی اثر pH بر فرآیند حذف رنگ مالاشیت سبز به وسیله نانوجاذب‌ها، pH در گستره ۶ تا ۷/۵ تنظیم گردید و اثر آن بر کارآیی فرآیند حذف رنگ مورد مطالعه قرار گرفت. کارآیی فرآیند حذف رنگ در pH=۶ به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد. بنابراین، سطح pH=۶ به‌عنوان سطح بهینه فاکتور pH انتخاب شد. به طور کلی، اثر pH بر جذب سطحی رنگ‌ها را می‌توان به وسیله برهمکنش‌های الکتروستاتیک و یا برهمکنش-های شیمیایی بین جاذب و مولکول‌های رنگ توضیح داد(۲۶). در صورت وجود برهمکنش‌های الکتروستاتیک، کاهش pH به دلیل افزایش تعداد بارهای مثبت بر سطح جاذب، موجب افزایش جذب گونه‌های آنیونی می‌شود و افزایش pH به سبب افزایش تعداد بارهای منفی سطح جاذب، احتمال جذب کاتیون‌ها را افزایش می‌دهد.

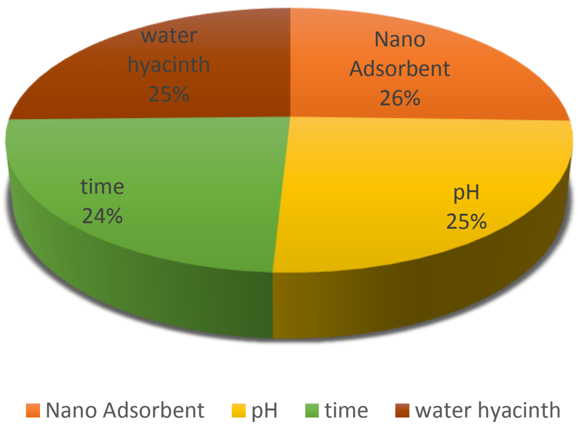
اثر زمان تماس با نانوجاذب‌ها، بر کارآیی فرآیند حذف مالاشیت گرین در گستره ۶ تا ۱۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس داده‌های تجربی حاصله،کارایی فرآیند، با افزایش زمان تماس با نانوجاذب‌ها تا ۹ دقیقه افزایش یافته و سپس روند نزولی می‌گیرد؛ زیرا با افزایش زمان تماس، مولکول‌های رنگ، فرصت بیشتری جهت جذب بر سطح نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس خواهند داشت، ولی با گذشت زمان معینی، به دلیل اشباع شدن کامل مکان‌های فعال سطح جاذب، امکان جذب مولکول‌های بیشتر رنگ مالاشیت سبز وجود ندارد.

اثر مقدار جاذب پودر سنبل آبی بر درصد حذف رنگ مالاشیت گرین در بازه ۰/۰۴ تا ۰/۱ گرم بررسی شد. بر اساس داده‌های تجربی حاصله، کارایی فرآیند، با افزایش مقدار جاذب پودر سنبل آبی کاهش می یابد، زیرا پس از مقدار معینی خود جاذب به عنوان آلاینده تلقی شده و روند حذف رنگ کاهشی می‌شود.

شکل ۱۰، سهم فاکتورهای آزمایشی را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، مقدار نانوجاذب با سهم۲۶ درصد، و پس از آن مقدار سنبل و pH با سهم ۲۵ درصد بیشترین نقش را در کارایی فرآیند حذف مالاشیت گرین به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس به همراه پودر گیاه سنبل آبی دارا می‌باشد.

مطالعه سینتیک فرآیند جذب‌سطحی

امکان تخمین سرعت جذب و بررسی مکانیسم احتمالی فرآیندها با مطالعه سینتیک فرآیند جذب‌سطحی، فراهم می‌شود. در این پژوهش، سینتیک فرآیند حذف رنگ مالاشیت گرین با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۱۰- سهم فاکتورهای آزمایشی

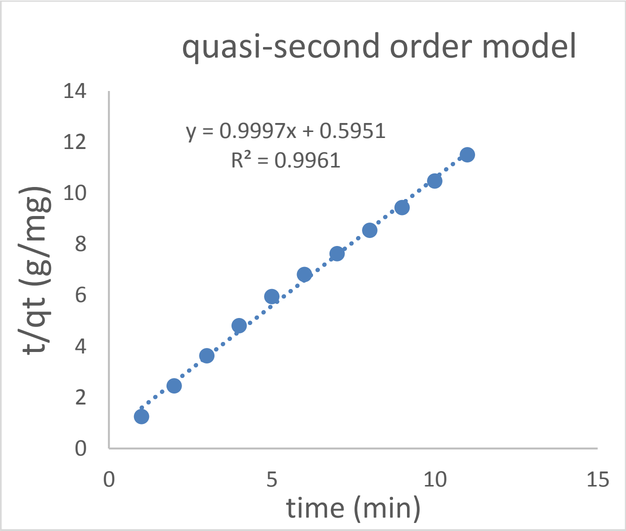
جدول ۳ نتایج حاصل از تطابق مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با داده‌های تجربی فرآیند حذف رنگ مالاشیت گرین به وسیله نانوجاذب‌ها را نشان می‌دهد. سرعت سیستم رنگ - نانوجاذب-ها، از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی نمی کند؛ زیرا مقادیر ضریب همبستگی برای این مدل، با مقدار واحد، فاصله‌ی زیادی دارد.

جدول۳- نتایج حاصل از تطابق مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم از ضریب همبستگی بالاتری با داده‌های تجربی کارایی حذف رنگ برخوردار است. جدول ۴ نتایج حاصل از تطابق مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی فرآیند حذف رنگ مالاشیت گرین به وسیله نانوجاذب‌ها را نشان می‌دهد نزدیکی زیاد مقادیر R^2 به مقدار واحد نشان دهنده این است که سینتیک جذب‌سطحی رنگ مالاشیت گرین بر روی نانوجاذب‌ها، از معادله سرعت شبه مرتبه دوم پیروی می کند

جدول۴- نتایج حاصل از تطابق مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

غلظت مالاشیت گرین $(mg\ L^{-1})$	k_2 $(mg\ min^{-1})$	q_e $(mg\ g^{-1})$	R^2
۳۰	۲/۰۰۰۶۵	۰/۹۶۲۱۸	۰/۹۹۹۴
۳۵	۲/۶۳۷۸۲	۰/۹۶۸۳۳	۰/۹۹۹۷
۴۰	۱/۶۷۹۸	۱/۰۰۰۳۰	۰/۹۹۶۱
۴۵	۱/۷۱۲۹۱	۰/۸۸۸۵۷	۰/۹۹۸۲
۵۰	۳/۵۳۴۰۵	۰/۸۱۵۱۹	۰/۹۹۸۸



شکل ۱۱- نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم برای غلظت ۴۰میلی گرم برلیتر

شکل ۱۱ نشان دهنده ی نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم برای حذف رنگ مالاشیت گرین در غلظت ۴۰ میلی گرم برلیتر می-باشد.

غلظت مالاشیتگرین $(mg\ L^{-1})$	k_1 (min^{-1})	q_e $(mg\ g^{-1})$	R^2
۳۰	۰/۰۰۹۲۱	۲/۲۷۸۲۴	۰/۷۶۷۸
۳۵	۰۰۳۶۸۴	۵/۰۷۱۰۷	۰/۵۶۴۳
۴۰	۰/۰۴۱۴۵	۱۱/۳۸۱۵۱	۰/۰۹۹۸
۴۵	۰/۰۰۲۰۷	۹/۸۴۶۹۱	۰/۹۲۵۵
۵۰	۰/۰۰۰۹۲۱۲	۱۱/۷۳۲۷۵	۰/۹۸۶۹

معادله خطی مدل سینتیکی الوویچ به وسیله معادله زیر بیان می-شود.

$$q_t = {}^{1}/_{\beta}\, Ln(\alpha\beta) + {}^{1}/_{\beta}\, Lnt$$

در این معادله، α سرعت جذب شیمیایی بر حسب $(mg\ g^{-1}.min)$، β مقدار پوشش سطح برحسب $(g\ mg^{-1})$ و q_t مقدار جذب جاذب در زمان t برحسب $(mg\ g^{-1})$ می‌باشد (۲۶).

با توجه به مقادیر بدست آمده براساس مدل سینتیکی الوویچ در جدول ۵، مقادیر ضریب همبستگی با مقدار واحد فاصله نسبتاً زیادی دارند، که نشان می‌دهد سینتیک سیستم رنگ-نانوجاذب-ها، با مدل الوویچ مطابقت ندارد.

نتایج مطالعه ایزوترم‌های تعادلی جذب‌سطحی

جهت بررسی رفتار جذب‌سطحی رنگ مالاشیت گرین بر روی نانوجاذب‌ها و ارتباط بین مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب و غلظت تعادلی آن در فاز محلول، از ترسیم ایزوترم‌های جذبی در دمای محیط استفاده شد.

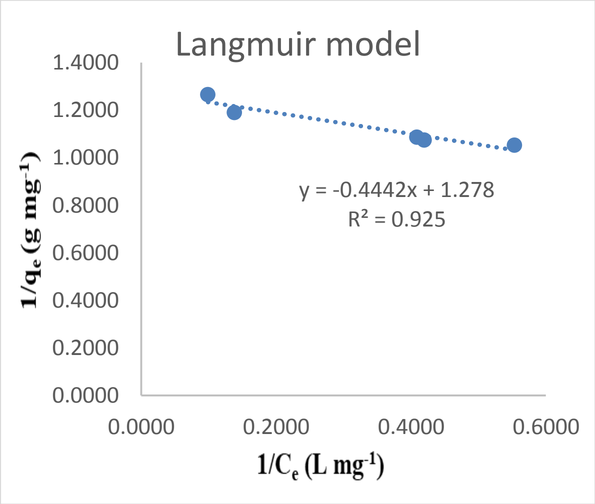
جدول۵- نتایج حاصل از تطابق مدل سینتیکی الوویچ

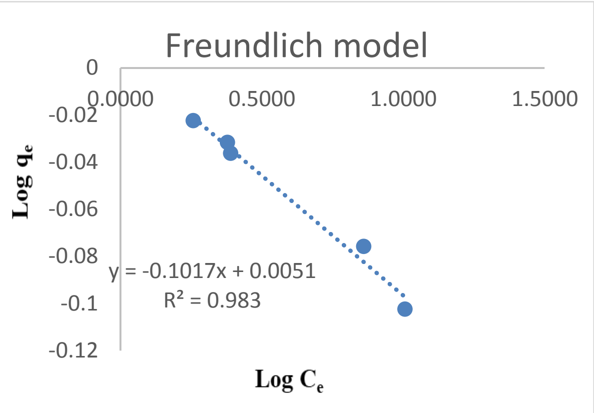
غلظت مالاشیت گرین $(mg\ L^{-1})$	α	β	R^2
۳۰	۱/۳۲۸۵۱	۹/۹۳۰۴۸	۰/۹۲۷۷
۳۵	۱۴۳/۰۷۸۱	۱۰/۰۷۰۴۹	۰/۸۰۳۵
۴۰	$۱۰^{۲}$×۲/۲	۱۳/۴۴۰۸۶	۰/۸۰۹۵

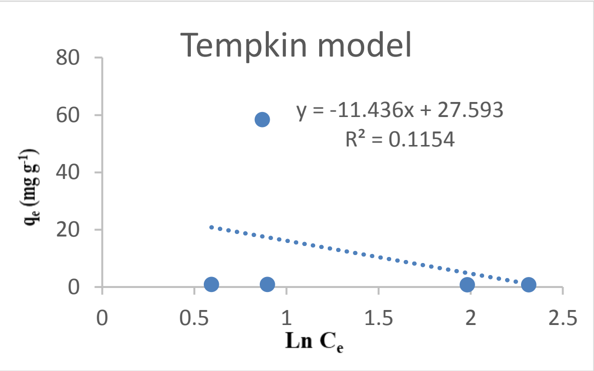
٤٥	۱/۵۰۰۷۶	٤/۸۸۰٤۳	۰/۵۵۸۷
۵۰	$۱/۱×۱۰^۵$	۲٤/۷۵۲٤۷	۰/۸۸۲

داده‌های تجربی فرآیند جذب سطحی برای سیستم مالاشیت گرین–نانوجاذب‌ها با ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، جوانوویچ، ردلیچ–پیترسن، الوویچ و هارکینز–جورا مطابقت داده شدند. شکل ۱۲ ، نشان دهنده ی منحنی این ایزوترم‌ها می‌باشد. با توجه به نمودارها، تنها ایزوترم ردلیچ–پیترسن از ضریب همبستگی بالاتری برخوردار است. با توجه به آنچه گفته شد، فرآیند جذب‌سطحی حذف رنگ مالاشیت گرین به وسیله نانوجاذب‌ها از مدل ایزوترم ردلیچ–پیترسن پیروی می کند.

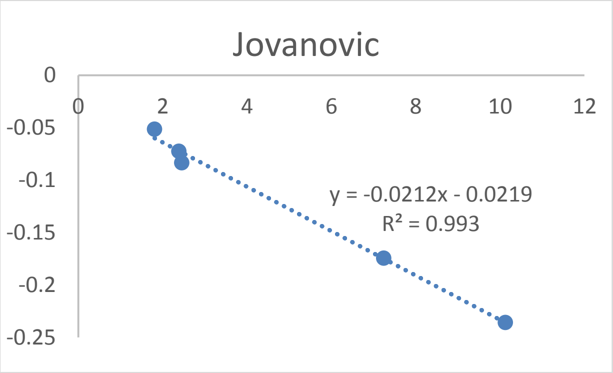
طبق نتایج حاصله از اجرای طرح تاگوچی، مقادیر بهینه فاکتورهای آزمایشی به صورت: مقدار جاذب ۰/۰۰۸ گرم بر لیتر ، pH=۶، زمان تماس ۹دقیقه و مقدار سنبل ۰/۰۴ گرم تعیین شد. برای بررسی صحت پیش‌بینی انجام شده، آزمون تجربی در شرایط بهینه انجام گرفت. دستیابی به میانگین درصد حذف رنگ ۹۷/۱۲، کارایی بالای طرح تاگوچی را برای تعیین شرایط بهینه فرآیند حذف رنگ مالاشیت گرین به وسیله نانوجاذب‌ها را تأیید کرد.

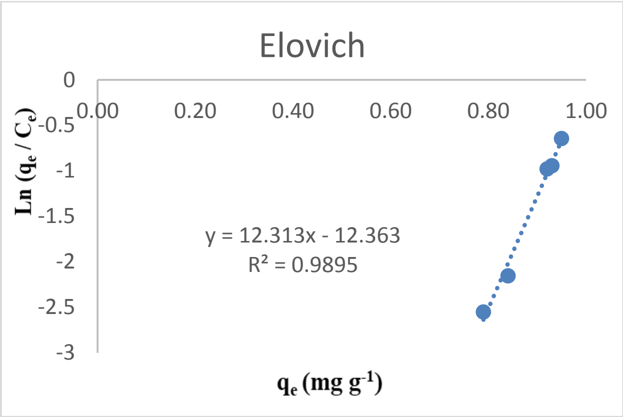


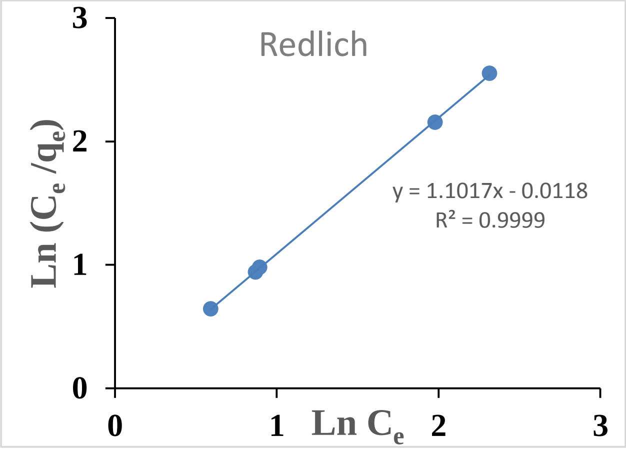


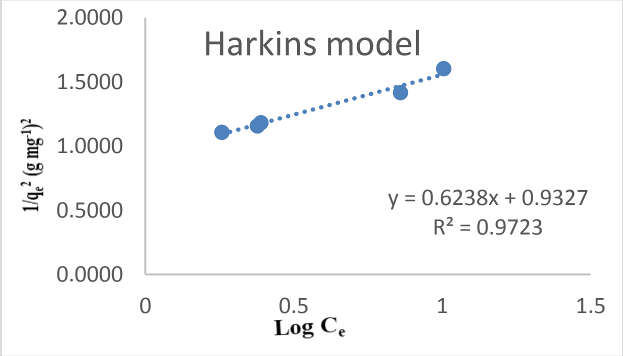


شکل ۱۱- منحنی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، جوانوویچ، ردلیچ–پیترسن، الوویچ و هارکینز–جورا









نتیجه گیری

در این پژوهش، بهینه‌سازی فرآیند حذف رنگ مالاشیت گرین از طریق جذب‌سطحی بر روی جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس به همراه پودر خشک گیاه سنبل آبی مورد مطالعه قرار گرفت. با اجرای طرح تاگوچی، اثر فاکتورهای آزمایشی: مقدار نانوجاذب، مقدار جاذب سنبل آبی، pH و زمان تماس بر میزان درصد حذف رنگ مالاشیت گرین تعیین شد. نتایج نشان دادند که مقدار نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید مس ، مؤثرترین فاکتور تعیین کننده درصد حذف رنگ می‌باشد. مطالعات سینتیکی انجام شده نشان دادند که سرعت فرآیند جذب سطحی رنگ مالاشیت گرین بر روی نانوجاذب‌ها را می‌توان با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم توصیف کرد. مطالعه ایزوترم‌های جذب سطحی نیز نشان داد که معادله ردلیچ-پیترسن بر روی نانوجاذب‌ها، تطابق بیشتری دارد.

منابع

[1] Wanyonyi W.C., Onyari J.M., Shiundu P.M., Mulaa, F.J. Effective biotransformation of Reactive Black 5 Dye Using Crude Protease from Bacillus Cereus Strain KM201428, *Energy Procedia*, *157*(): 815–824 (2019).

[2] Ghanbari F. and Moradi M. Electrooxidation processes for dye degradation and colored wastewater treatment Advanced Nanomaterials for Wastewater Remediation ed R K Gautam and M C Chattopadhyaya (London: CRC Press LLC) chapter 3 p 62-3 (2016)

[3] Ramezani S., Pourbabaee A.A.,Javaheri Daneshmand H. Biodegradation of Malachite Green by Klebsiella Terrigenaptcc 1650: The Critical Parameters Were Optimized Using Taguchi Optimization Method. *Journal of Bioremediation and Biodegradation, 4(1)* (2013)

[4] Alderman D. J. Malachite green: a review. *Journal of Fish Diseases, 8(3):289–298.*(1985)

[5] Stammati A., Nebbia C., Angelis I. De, Albo A.G., Carletti M. C., Rebecchi F., Zampaglioni M., Dacasto, Effects of malachite green (MG) and its major metabolite, leucomalachite green (LMG), in two human cell lines, *Toxicology in Vitro* 19 (7) 853–858. (2005)

[6] Raval N.P., Shah P.U., Shah N.K., Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption, *Applied Water Science, 7(7)* 3407–3445. (2017)

[7] Pipoyan D., Stepanyan S., Beglaryan M., Stepanyan S., Mantovani A. Health risk assessment of toxicologically relevant residues in emerging countries: a pilot study on Malachite Green residues in farmed freshwater fish of Armenia, *Food and Chemical Toxicology*. 143, 111526. (2020)

[18] Penfound Wm.T., Earle T.T., The biology of the water hyacinth, *Ecological Monographs*,18 447–472. (1948)

[۱۹] شفیعی، سیده فاطمه، شفیعی، سید رضا، شاپوری، مریم، آذری، فرشید، ورشویی، حسین، احمدی، محمد، سنتز نانو ذرات اکسید مس و بررسی خصوصیات باکتری کشی آن بر روی باکتری آئروموناس هیدرو فیا، مجله دانشگاه علوم پزشکی فسا، دوره ۵، شماره۱، صفحات ۳۶-۴۳. ۱۳۹۴

[20] Phiwdang Kankanit, Suphankij Sineenart, Mekprasart Wanichaya, Pecharapa Wisanu, Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors, *Energy Procedia*, 34(0), 740–745. (2013)

[21] Yogesh Kumar K., Archana S., Vinuth Raj, T.N, Prasana B.P., Raghu M.S., Muralidhara H.B., Superb adsorption capacity of hydrothermally synthesized copper oxide and nickel oxide nanoflakes towards Anionic and Cationic dyes, *Journal of Science Advanced Materials and Devices*, 2(2), 183-191.(2017)

[22] Petcharoen K., Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method, *Materials Science and Engineering: B*, 177(5), 421–427.(2012)

[23] Nekouei F., Nekouei Sh., Tyagi I., Gupta V.K. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent, *Journal of Molecular Liquids* , 201, 124–133.(2015)

[24] Rajabi S.K., Sohrabnezhad Sh., Ghafourian S. Fabrication of Fe_3O_4@CuO core-shell from MOF based materials and its antibacterial activity, *Journal of Solid State Chemistry*, 244, 160-163.(2016)

[25] Dey A., Manna S. Chattopadhyay S., Mondal D., Chattopadhyay D., Raj A., Das S., Gopal Bag B., Roy S. Azadirachta indica leaves mediated green synthesized copper oxide nanoparticles induce apoptosis through activation of TNF-a and caspases signaling pathway against cancer cells, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23, 222-238.(2019)

[26] Namasivayam C., Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigments* 54, 47–58 (2002)

[27] Gaurav G. K., Mehmood T., Cheng L., Klemeš J. J., Shrivastava D. K. Water hyacinth as a biomass: A review. *Journal of Cleaner Production ,227, 122214.* (2020).

[8] Sartape A.S., Mandhare A.M., Jadhav V.V, Raut P.D., Anuse M.A., Kolekar S.S. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 S3229–S3238. (2017)

[9] Alert F.I., Detention Without Physical Examination of Aquacultured Catfish, Basa, Shrimp, Dace, and Eel From China-Presence of New Animal Drugs and/or Unsafe Food Additives, 2015.

[10] Zhang L., Sellaoui L., Franco D., Dotto G.L., Bajahzar A. H., Belmabrouk, BonillaPetriciolet A., Oliveira M.L., Li Z., Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: analytical interpretation via multilayer statistical physics model, *Chemical engineering journal* 382, 122952(2020)

[11] Tyagi U., Adsorption of dyes using activated carbon derived from pyrolysis of Vetiveria zizanioides in a fixed bed reactor, *Groundwater for Sustainable Development*, 10, 100303(2020)

[12] Arabkhani P., Asfaram A., Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal, *Journal of Hazardous Materials* 384, 121394. (2020)

[13] Gopalakrishnan I., Samuel R., S., Sridharan K. Nanomaterials-based adsorbents for water and wastewater treatments in emerging trends of nanotechnology in environment and sustainability, *Emerging Trends of Nanotechnology in Environment and Sustainability*, 2(1),89-98. (2018).

[14] Gupta V., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari R., Makhlouf A., Goodarzi M., Garshasbi A. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes effect of the surface modification a review, *Environmental Science & Technology*, 46(2), 93–118. (2016)

[15] Wei Y., Han B., Hu X., Lin Y.,Wang X., Deng X. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties, *procedia engineering*, 27, 632 - 637.(2012)

[16] Veiseh O., Gunn J., Zhang M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging, *Nanotechnology and Drug*, 62, 284–304.(2010)

[17] Hasan S.H., Talat M., Rai S. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by water hyacinth (Eichchornia crassipes), *Bioresource Technology, 98(4)*, 918–928. (2007)

[28] Soltanian M., pirsaheb M., Almasi A., Moradi M., Sharafi K., Soltanian S. Kinetic and isotherm study of methylene blue dye adsorption by powdered natural pumice from the aquatic environment, *The Journal of Toloo-e-behdasht*, 14(5), 50-63 (2016).

Using the Modified Copper Oxide Nanoparticles and Water Hyacinth to Remove Malachite Green from Aqueous Solution

Seyedeh Fatemeh Ebrahimi [a]*, Roohan Rakhshaee [b]

[a] *Master student in nanochemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran*

[b] *Associate Professor in Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran*

Abstract*:*

In this study, magnetic copper oxide (II) nanocomposite with water hyacinth powder was used to remove malachite green dye from aqueous solutions. The nanocomposite was prepared by synthesizing copper oxide nanoparticles and then loading with iron oxide nanoparticles. The properties of the synthesized nanosorbents were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and vibrating sample magnetometer. Dye removal experiments, based on Taguchi experimental design consisting of four variables: amount of magnetic nanocomposite adsorbent (0.8-2 $g\ L^{-1}$), pH (6-7.5), contact time (6-15 min) and the amount of water hyacinth (0.04-1 g) and was done using dye solutions with a concentration of 40 mg L^{-1}. The results of analysis of variance showed that the adsorbent amount of magnetic nanocomposite, with a share of 25.48%, is the most effective factor determining the dye removal efficiency. Based on the results, the optimal values of experimental factors were determined as: the amount of nanosorbent 1.6 $g\ L^{-1}$, pH = 6, the amount of water hyacinth 0.04 g and the contact time was 9 minutes. Experimental test under these conditions resulted in 97.12% efficiency for green malachite process by nanosorbents. The study of adsorption isotherms showed that the Redlich model is more consistent with the experimental data of adsorption on the dye-nanosorbent system. In addition, studies have shown that the adsorption rate of malachite green dye on nanosorbents follows a quasi-second-order kinetic model.

Keywords: Biological adsorbent; Adsorption; Water hyacinth; Magnetic copper nano oxide; Malachite green

*Corresponding author: s.f_ebrahimi@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۸۱

توسعه چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیت با استفاده از فلز نقره و بررسی عملکرد آن در بهبود واکنش احیا اکسیژن

سهیل عابر*[1]، رضا تیموری مفرد[2]، سید حسن زارع نژاد[2]، علی رضائی[1]

۱- آزمایشگاه پژوهشی فناوری حفاظت از محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲- آزمایشگاه پژوهشی سنتز ترکیبات آلی،گروه شیمی آلی و بیوشیمی،دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیت به دلیل انعطاف پذیری، ساختارهای متخلخل و مساحت سطح بالا، سیستم‌های غنی برای طراحی و ساخت کاتالیزورهایی با عملکرد بالا برای واکنش احیا اکسیژن ارائه می‌دهند. در این مطالعه چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیت با استفاده از فلز نقره تهیه گردید (Ag-Imd). ساختار کریستالی و مورفولوژی کاتالیست سنتز شده به کمک آزمون‌های XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به دست آمده در تایید ساختار هشت وجهی Ag-Imdاست. از سیستم سه الکترودی و آزمون CV جهت بررسی واکنش احیای اکسیژن استفاده گردید. نتایج به دست آمده گویای عملکرد بالای الکترود اصلاح شده با Ag-Imd نسبت به الکترود برهنه گلسی کربن است.*

واژه های کلیدی: *چارچوب‌های فلز-آلی، واکنش کاتدی، پیل سوختی، الکتروشیمی*

مقدمه

با اتمام سوخت‌های فسیلی، ضرورت تامین انرژی و تغییرات آب و هوایی، تمرکز مجدد در برداشت انرژی از منابع تجدیدپذیر را تشدید کرده است. عدم تناسب تولید و مصرف انرژی‌های تجدیدپذیر که جزء چالش‌های اساسی است، نیاز فوری به دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی را ایجاد کرده است [۱]. فناوری‌های ذخیره سازی و تبدیل انرژی (ESC) شامل سلول‌های سوختی احیایی (RFC) و باتری‌های قابل شارژ فلز-هوا (MAB) در حال حاضر یکی از موضوعات داغ در این زمینه است [۲]. بنابراین توسعه فناوری‌های ESC که دوستدار محیط زیست، کم هزینه، کارآمد، پایدار و تجدیدپذیر هستند برای رسیدگی به مشکلات تخریب محیط زیست، بحران انرژی و تغییرات جهانی آب و هوا ضروری است [۳].

کاتالیزورهای احیای اکسیژن برای فناوری‌های انرژی تجدیدپذیر بسیار مهم هستند. عامل اصلی که مانع تجاری سازی دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی می‌شود، سینتیک کند واکنش احیا اکسیژن (ORR) در کاتد است که به طور قابل توجهی بهره‌وری انرژی را در سلول‌های سوختی کاهش می‌دهد [۴].

در حال حاضر، چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) و مواد کامپوزیتی مبتنی بر آن به عنوان ترکیبات مستعد برای ساخت

*s_aber@tabrizu.ac.ir

الکترودها جهت ذخیره انرژی و احیای اکسیژن مورد توجه محققان قرار گرفته است [۵-۷]. تخلخل قابل تنظیم، مساحت سطح بالا، مراکز فلزی فعال، اندازه منافذ متناسب و محتوای زیاد کربن (پس از کربن سازی) در مواد کامپوزیتی مشتق شده از MOF، آنها را به ترکیبات امیدوار کننده‌ای برای کاربردهای ابر خازنی و ORR تبدیل کرده است [۸-۱۰]. سنتز موفق چارچوب ایمیدازولات زئولیت (ZIF) توسط لی و همکاران [۱۱]. نشان داد که سنتز ZIF-8 و ZIF-67 در حضور پلی استایرن منجر به ایجاد ساختارهایی با تخلخل زیاد می‌شود که در اثر فرآیند کربونیزاسیون رفتار الکتروشیمیایی عالی در ORR از خود نشان می‌دهد. در پژوهش دیگری که توسط ژو و همکاران [۱۲] انجام گرفت از ZIF-8 کربونیزه شده به عنوان کاتالیست کاتدی در پیل سوختی میکروبی استفاده شد که راندمان پیل تا ۱٫۶۲ برابر نسبت به Pt/C افزایش داد.

در کار پژوهشی حاضر سنتز چارچوب ایمیدازولات زئولیت توسط فلز نقره که دارای پتانسل بالایی در ORR است، انجام شد و رفتار آن در ORR توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز:

نیترات نقره ($AgNO_3$)، ۲-متیل ایمیدازول، اتانول (۹۹٪)، دی پتاسیم هیدروژن فسفات، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، سدیم کلرید، آمونیوم کلرید، کلسیم کلرید، منیزیم سولفات، سدیم بیکربنات، محلول نفیون (۱۰٪)، ایزوپروپیل الکل (۹۸٪).

روش سنتز چارچوب ایمیدازولات زئولیت نقره (Ag-Imd):

مقادیر ۰/۱۷ گرم از نیترات نقره و ۰/۰۸۲ گرم از ۲-متیل ایمیدازول به ترتیب داخل ۳۰ میلی لیتر آب و ۳۰ میلی لیتر اتانول به طور جداگانه حل گردید. اختلاط کامل دو محلول توسط همزن مغناطیسی و در دمای محیط انجام شده و رسوبات تشکیل شده به کمک سانتریفوژ جمع آوری می‌شود. در نهایت به منظور حذف ناخالصی‌ها رسوبات توسط محلول آب و الکل شستشو داده می‌شود [۱۳].

آماده سازی الکترود:

به منظور اصلاح الکترودگلسی کربن (GC: Glassy Carbon)، لایه کاتالیزور با غلظت ۰/۵ میلی گرم در ۲ میلی لیتر اتانول تهیه شد. محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد. در ادامه ۴۰ میکرولیتر محلول نفیون اضافه شد و مجددا به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. جوهر حاصل به روش قطره گذاری روی سطح GC قرار داده شد. در نهایت الکترود GC/Ag-Imd در دمای محیط به مدت ۱ ساعت خشک گردید.

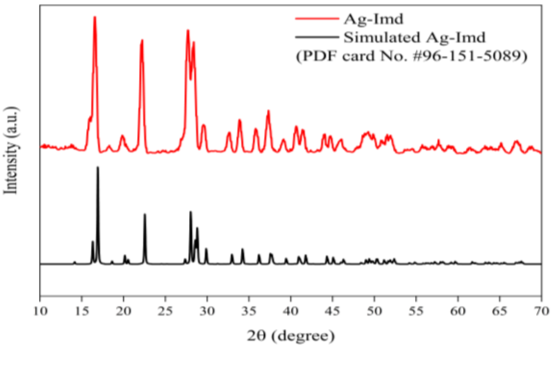
ساختار کریستالی Ag-Imd با استفاده از تکنیک XRD توسط دستگاه (Siemens D5000) مورد بررسی قرار گرفت.

جهت بررسی مورفولوژی نمونه از دستگاه (MIRA3 SEM FEG-SEM, Tescan) ساخت کشور چک استفاده گردید.

فعالیت الکتروشیمیایی Ag-Imd توسط سیستم سه الکترودی و توسط دستگاه Metrohm Autolab ساخت کشور هلند، مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

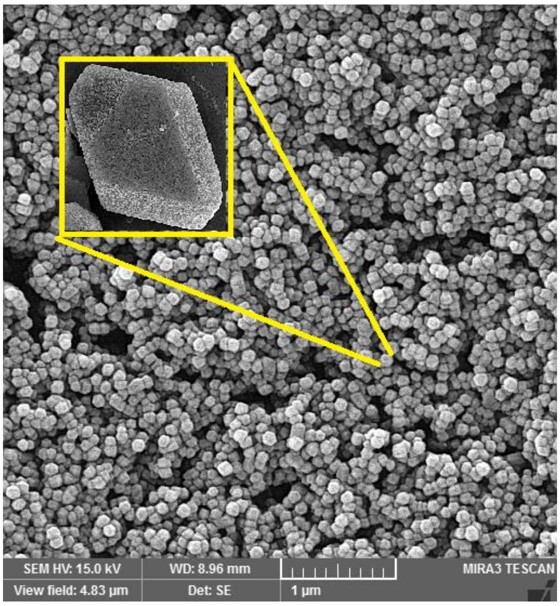
شکل ۱ الگوی XRD برای Ag-Imd چندین قله در نواحی ۱۶/۵۴، ۲۲/۱۹، ۲۷/۶۹، ۲۹/۵۹ = θ۲ را نشان می‌دهد، که به صفحات بلوری به ترتیب (۰۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۰۱۳) نسبت داده می‌شود [۱۴].



شکل ۱- طیف پراش ایکس نانو ذرات Ag-Imd

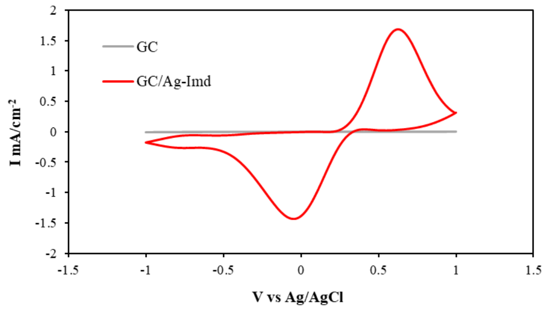
شکل ۲ تصویر SEM برای Ag-Imd سنتز شده را نشان می‌هد. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات شامل نانوبلورهای هشت

وجهی با توزیع متوسط ذرات ۲۰۰–۵۰۰ نانومتر بوده که هیچ تجمع آشکاری مشاهده نمی‌شود.



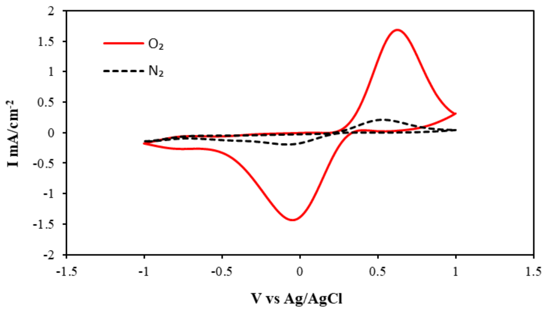
شکل ۲- تصویر SEM نانوکریستال‌های Ag/Imd

شکل ۳ طیف آزمون CV را برای الکترود GC و GC/Ag-Imd را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است الکترود اصلاح شده دارای جریان الکتریکی بسیار عالی در مقایسه با الکترود اصلاح نشده می‌باشد. پتانسیل احیا اکسیژن برای الکترود GC/Ag/Imd برابر با ۰/۰۳- ولت می‌باشد.



شکل ۱- نمودار CV برای الکترودهای GC و GC/Ag-Imd در محلول بافر فسفاتی ۵۰ میلی مولار و سرعت روبش ۰/۰۵ V/s

بررسی الکترود اصلاح شده در جو اشباع از نیتروژن و اکسیژن گویای فعالیت الکتروشیمیایی کاتالیست سنتز شده و تاییدی بر توانایی احیا اکسیژن آن می‌باشد (شکل ۴). در پژوهشی که توسط ژانگ و همکاران [۱۵] برای بررسی الکتروکاتالیست چاچوب ایمیدازولات زئولیت روی (ZIF-8) از نظر ORR انجام شد، مشخص گردید که پتانسیل احیا برای این کاتالیست ۱/۵- ولت می‌باشد. مقایسه نتایج بهبود خاصیت الکتروشیمیایی کاتالیست سنتز شده در مقایسه با پژوهش‌های مشابه را نشان می‌دهد.



شکل ۲- نمودار CV برای الکترود GC/Ag-Imd در محلول بافر فسفاتی ۵۰ میلی مولار و سرعت روبش ۰/۰۵ V/s در حضور و غیاب اکسیژن

نتیجه گیری

نتایج حاصل از مطالعات SEM و XRD نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز الکتروکاتالیست Ag/Imd در مقیاس نانو می‌باشند. همچنین بر اساس نتایج آنالیزهای CV، کاتالیست سنتز شده از نظر ORR فعال بوده و توانایی احیای اکسیژن در پتانسیل ۰/۰۳- ولت را دارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

[1] Painuly J.P., Barriers to renewable energy penetration; a framework for analysis, *Renew. Energy*, *24:* 73–89 (2001).
[2] Sekhon S.S., Lee J., Park J.-S., Biomass-derived bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction: A review, *J. Energy Chem. 65:* 149–172 (2022).
[3] Zhang W., Lu J., Guo Z., Challenges and future perspectives on sodium and potassium ion batteries for grid-scale energy storage, *Mater. Today*, (2021).

[15] Zhong H., Wang J., Zhang Y., Xu W., Xing W., Xu D., Zhang Y., Zhang X., ZIF-8 Derived Graphene-Based Nitrogen-Doped Porous Carbon Sheets as Highly Efficient and Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed., 53:* 14235–14239 (2014).

[4] Hussain S., Erikson H., Kongi N., Sarapuu A., Solla-Gullón J., Maia G., Kannan A.M., Alonso-Vante N., Tammeveski K., Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: A review, *Int. J. Hyd. Energy, 45:* 31775–31797 (2020).

[5] Khalid M., Honorato A.M.B., Varela H., Dai L., Multifunctional electrocatalysts derived from conducting polymer and metal organic framework complexes, *Nano Energy, 45:* 127–135 (2018).

[6] Sundriyal S., Kaur H., Bhardwaj S.K., Mishra S., Kim K.-H., Deep A., Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications, *Coord. Chem. Rev.. 369:* 15–38 (2018).

[7] Acharya J., Ko T.H., Seo M.-K., Khil M.-S., Kim H.-Y., Kim B.-S., Engineering the Hierarchical Heterostructures of Zn–Ni–Co Nanoneedles Arrays@Co–Ni-LDH Nanosheets Core–Sheath Electrodes for a Hybrid Asymmetric Supercapacitor with High Energy Density and Excellent Cyclic Stability, *ACS Appl. Energy Mater, 3:* 7383–7396 (2020).

[8] Yang L., Shui J., Du L., Shao Y., Liu J., Dai L., Hu Z., Carbon- Based Metal- Free ORR Electrocatalysts for Fuel Cells: Past, Present, and Future, *Adv. Mater, 31:* 1804799 (2019).

[9] Wu H.B., (David) Lou X.W., Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges, *Sci. Adv. 3:* eaap9252 (2017).

[10] Wang D.-G., Liang Z., Gao S., Qu C., Zou R., Metal-organic framework-based materials for hybrid supercapacitor application, *Coord. Chem. Rev., 404:* 213093 (2020).

[11] Lee J.H., Jang J., Kim J., Yoo S.J., Bimetallic ZIFs derived nitrogen-doped hollow carbon with carbon nanotube bridges as a superior oxygen reduction reaction electrocatalyst, *J. Ind. Eng.g Chem. 97:* 466–475 (2021).

[12] Xue W., Zhou Q., Li F., Ondon B.S., Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as robust catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells, *J. Power Sourc. 423:* 9–17 (2019).

[13] Tailoring the Biocidal Activity of Novel Silver-Based Metal Azolate Frameworks | ACS Sustainable Chemistry & Engineering, (n.d.). http://pubs.acs.org.ezaccess.ir/doi/10.1021/acssuschemeng.0c00201 (accessed June 27, 2021).

[14] Seyedpour S.F., Arabi Shamsabadi A., Khoshhal Salestan S., Dadashi Firouzjaei M., Sharifian M. Rahimpour A., Akbari Afkhami F., Shirzad Kebria M.R., Elliott M.A., Tiraferri A., Sangermano M., Esfahani M.R., Soroush M., Tailoring the Biocidal Activity of Novel Silver-Based Metal Azolate Frameworks, *ACS Sustainable Chem. Eng., 8:* 7588–7599 (2020).

Development of Zeolite Imidazolate Frameworks Using Silver Metal and Evaluation of its Performance in Improving Oxygen Reduction Reaction

Soheil Aber [a]*, Reza Teimuri Mofrad [b], Hassan Zarenezhad [b], Ali Rezaei [a]

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

[b] *Organic Synthesis Research Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

Zeolite imidazolate frameworks (ZIFs) offer rich platforms for design and construction of high-performance oxygen reduction reaction (ORR) catalysts owing to their flexibility, porous structures, and high surface area. In this study, zeolite imidazolate frameworks were prepared using silver metal (Ag-Imd). The crystal structure and morphology of the synthesized catalyst were investigated using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), which confirm the Ag-Imd octagonal structure. Three-electrode system and CV test were used to evaluate the oxygen reduction reaction (ORR). The results indicate the higher performance of the Ag-Imd modified electrode compared to the bare glassy carbon electrode.

Keywords: Metal-organic frameworks; Cathodic reaction; Fuel cell; Electrochemistry

*Corresponding author: s_aber@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۰۸۲

تهیه و استفاده از نانوفیبرهای متخلخل MnO به عنوان کاتالیست جهت افزایش کارایی باتری‌های قابل شارژ Li-CO_2

مهدی حسینی

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ا... بروجردی، بروجرد

چکیده: *باتری‌های قابل شارژ لیتیم-دی‌اکسید کربن اخیرا مورد توجه بسیاری از محققان و صنایع خودروسازی برقی قرار گرفته است، این نوع باتری‌ها می‌توانند انرژی شیمیایی نهفته در گاز گلخانه‌ایی مانند دی‌اکسید کربن را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. در حال حاضر این نوع باتری‌ها در مرحله تحقیق و توسعه هستند و این نوع باتری‌ها بخاطر نیاز به ولتاژ بالای شارژ (جهت تجزیه/تخریب محصولات دشارژ یعنی کربنات لیتیم) کارایی و طول عمر زیادی ندارند. بنابراین به منظور بهبود عملکرد این نوع باتری‌ها، در این کار، نانوفیبرهای متخلخل از جنس منگنز اکسید به عنوان اصلاحگر کاتد در این باتری بکار برده شده است.طبق نتایج حاصله، افزودن منگنز اکسید در ساختار این نوع باتری‌ها به طور موثری سبب بهبود کارایی آن شده است. همچنین حضور منگنز اکسید در ساختار کاتد باتری سبب تسهیل در رشد متناسب و یکنواخت Li_2CO_3 بر روی سطح MnO شده است که در نتیجه محصول دشارژ (Li_2CO_3) طی فرایند شارژ، به مقدار بیشتر و کامل‌تر تجزیه/تخریب می‌شود. علاوه بر این، کارایی الکتروشیمیایی باتری شامل ظرفیت دشارژ باتری، تعداد دفعات شارژ-دشارژ و خصوصا طول عمر باتری نیز به طور قابل توجهی افزایش یافته است.*

واژه های کلیدی: *باتری‌های لیتیم-کربن دی‌اکسید، نانوفیبرهای MnO، افزایش کارایی، اصلاح کاتد.*

مقدمه

در قرن حاضر، عمده مشکلات جهان حول دو موضوع مطرح می‌باشد که شامل آلودگی هوا، آلودگی محیط زیست و همچنین توسعه وسایل ذخیره‌کننده انرژی جهت کاربردهای متنوع و زیاد آن می‌باشد. در حال حاضر باتری‌های لیتیم-هوا به عنوان کاندیدی مناسب جهت تولید انرژی با چگالی بالا در مرحله آزمایش قرار دارد (مانند خوردوهای برقی شرکت تسلا و غیره) و به عنوان وسایل ذخیره‌کننده انرژی الکتروشیمیایی جدید نسبت به باتری‌های لیتیم-یون (مانند باتری‌های گوشی‌های همراه و لبتاپ و غیره) مطرح است [۱]. متاسفانه بخاطرغلظت زیاد دی-اکسید کربن و آب در هوای محیط به علت آلودگی هوا ناشی از سوخت‌های فسیلی، خروجی کارخانجات و غیرع، در باتری‌های لیتیم-اکسیژن، لیتیم کربنات به عنوان تک محصول اصلی طی فرایند دشارژ در کاتد این نوع باتری‌ها که غیر قابل حل هم هست، تشکیل می‌شود. علاوه بر این، ولتاژ بالایی حین فرایند شارژ این نوع باتری‌ها نیاز است زیرا تخریب کربنات لیتیم به علت پایداری زیاد آن سخت و نیاز به ولتاژ زیادی دارد. مشکل اصلی استفاده از ولتاژ زیاد اینست که الکترولیت موجود در باتری تخریب و تجزیه

* Hosseini.mih@gmail.com; Hosseini.mehdi@abru.ac.ir

می‌شود و در نتیجه منجر به کارایی ضعیف در تعداد دفعات شارژ/دشارژ باتری‌های $Li\text{-}O_2$ می‌شود [۲]. با وجود مشکل یاد شده در باتری‌های لیتیم-اکسیژن و به دلیل افزایش غلظت روز افزون دی‌اکسیدکربن در هوای محیط، محققان ایده طراحی باتری‌های $Li\text{-}CO_2$ را مطرح کردند که می‌تواند علاوه بر تولید انرژی از گاز دی‌اکسید کربن، سبب کاهش میزان غلظت آن در آلاینده‌های جوی بخار کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ایی مخصوصا در شهرهای پرجمعیت و مناطق آلوده جهان شود. یک باتری لیتیم-دی‌اکسیدکربن بر اساس تشکیل و تخریب برگشت-پذیر گونه Li_2CO_3 استوار است که این مطلب برای اولین بار توسط لی و همکاران مطرح شد [۳] (طبق معادلات شیمیایی ۱ برای آند و ۲ برای کاتد).

$$4Li_{(s)} \longleftrightarrow 4Li^{+}_{(aq)} + 4e \quad (1)$$

$$4Li+4e+3CO_2 \longleftrightarrow 2Li_2CO_3+C \quad (2)$$

در تحقیقات دیگر نیز مشخص شده است که محصول اصلی واکنش دشارژ، لیتیم کربنات بوده و واکنش تخریب آن طی واکنش برگشت شارژ طبق معادله واکنش شیمیایی ۳ می‌باشد:

$$4Li+ + 4e + 3CO_2 \longleftrightarrow 2Li_2CO_3 + C \quad (3)$$

با توجه به واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام شده در آند و کاتد باتری، بنابراین باتری‌های لیتیم-دی‌اکسیدکربن می‌توانند به عنوان وسیله‌ایی جهت تبدیل انرژی شیمیایی نهفته در گاز گلخانه‌ایی دی‌اکسیدکربن را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند، و این امر می‌تواند منجر به کاهش انتشار کربن‌دی‌اکسید به محیط زیست شود، بنابراین می‌توان این نوع وسایل تولید/ذخیره‌کننده انرژی را جزء تجهیزات دوست‌دار محیط زیست بشمار آورد [۴]. تا تجاری سازی این نوع باتری‌ها هنوز کم و کاستی‌هایی وجود دارد. کربنات لیتیم به عنوان محصول اصلی واکنش دشارژ از نظر ترمودینامیکی جزء مواد پایدار است و نسبت به اکسید لیتیم (محصول واکنش دشارژ در باتری‌های لیتیم-اکسیژن) به عنوان دارای باند گپ بزرگتری می‌باشد. بنابراین تخریب کربنات لیتیم به علت پایداری آن، نیازمند ولتاژ بالایی طی فرایند شارژ است که در نتیجه منجر افزایش اضافه ولتاژ (اختلاف بین ولتاژ شارژ و دشارژ) باتری، تخریب الکترولیت و کارایی ضعیف چرخه شارژ/دشارژ باتری می‌شود [۵]. بمنظور تخریب کربنات لیتیم به یون لیتیم و دی‌اکسیدکربن، و قابل استفاده کردن باتری‌های لیتیم-دی‌اکسیدکربن در شرایط محیطی، استفاده از کاتالیست-های موثر برای واکنش‌های احیاء/اکسید جهت تخریب CO_2 لازم است و در نتیجه سبب افزایش کارایی الکتروشیمیایی باتری‌های لیتیم-کربن‌دی‌اکسید خواهد شد [۶]. بر اساس یکسری تحقیقات جدید، برخی از پیشرفت‌های مهم در کاربرد کاتالیست‌هایی مانند فلزات واسطه کبالت، نیکل، پلاتین یا اکسید فلزات مس اکسید، نیکل اکسید و فلزات نجیبی مانند طلا، پالادیوم و غیره در باتری-های لیتیم-دی‌اکسیدکربن صورت گرفته است [۷و۸]. اگر چه کارایی الکتروشیمیایی باتری‌های $Li\text{-}CO_2$ در حضور کاتالیست‌ها بهبود می‌یابد، اما این نوع باتری‌ها هنوز از نظر ظرفیت مناسب، تعداد سیکل‌های رفت و برگشت مناسب و همچنین پایداری چرخه‌ایی بالا تا حد زیادی فاصله دارند [۹]. بر همین اساس، در این کار یک روش ساده و مناسب برای تهیه نانوفیبرهای متخلخل MnO با استفاده از ترکیبی از تکنیک‌های الکترواسپیرینگ (Electrospiring) و روش‌های حرارتی استفاده شده است. هنگامی که نانوفیبرهای متخلخل تهیه شدند، بعد از مشخصه‌یابی، از آنها برای استفاده بمنظور اصلاح کاتد کربنی باتری استفاده می‌شود. در نهایت نیز رفتار الکتروشیمیایی باتری در حضور و عدم حضور کاتالیست مورد بررسی و مقایسه قرار خواهد گرفت تا نقش کاتالیست به طور برجسته نمایان شود.

بخش تجربی

ساخت اجزاء مختلف تشکیل دهنده باتری بدین ترتیب انجام شد:

آند: آند باتری متشکل از یک بستر آلومینیومی با ضخامت حدود ۳ میلی‌متر بوده که لیتیم گرانولی (مرک) بر روی آن قرار داده شده و سپس به کمک دستگاه پرس در فشار حدود ۱۰ بار، لیتیم به صورت ورقه‌ایی یکنواخت بر روی بستر قرار گرفت. آند تا زمان قرارگیری در ساخار باتری، توسط محلول روغنی محافظت شد تا در هوای آزاد اکسید نگردد.

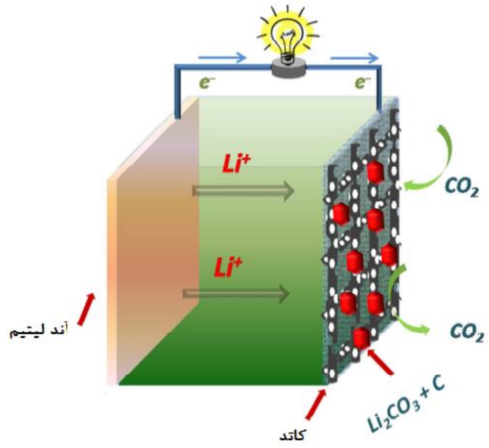
الکترولیت: الکترولیت باتری که نقش آن ایجاد ارتباط الکتریکی بین آند و کاتد از طریق تبادل یون‌های لیتیم حین فرایندهای شارژ و دشارژ را دارد با استفاده از محلول ۱ مولار در اثر حل کردن مقدار مشخص کلرید لیتیم در درون حلالی از جنس مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم کلراید (خریداری شده از شرکت اطلس شیمی سبز، ایران) تهیه شد. این الکترولیت بسیار رسانا می‌باشد.

جداکننده: جداکننده‌ایی از جنس غشاء متخلخل پلی‌پروپیلن آغشته به الکترولیت به عنوان مرز جدا کننده بین آند و کاتد مورد استفاده قرار گرفت. جدا کننده از ایجاد اتصال کوتاه بین آند و کاتد جلوگیری کرده و فقط اجازه عبور یون‌های ریز لیتیم را می-دهد.

کاتد: کاتد باتری از جنس ورقه کربنی (Toray-۰۹۰، ژاپن) بوده که با استفاده از گرد برد به قطعات با قطر ۳ میلی‌متر به صورت دایره وار برش داده شد و سپس کاتالیست MnO بهمراه پودر پلی‌تترافلوئوروواتیلن (به عنوان چسبنده) و پودر کربن سوپر-P با نسبت وزنی ۴۰:۲۵:۳۵ درون مخلول حلال آب:۲-پروپانول به صورت لجن درآمده و سپس به کمک دستگاه اسپری کننده، در فاصله ۳۰ سانتی‌متری بر روی کاغذ کربنی پاشیده شد. بعد از خشک شدن در دمای محیط و تبخیر حلال‌ها، کاتد برای قرار گرفتن درون باتری آماده شد.

کاتالیست: کاتالیست MnO با استفاده از تلفیق روش‌های الکترواسپیرنگ و حرارتی که برای تهیه کاتالیست نیکل- اکسید بکار رفته بود، تهیه شد [۱۰].

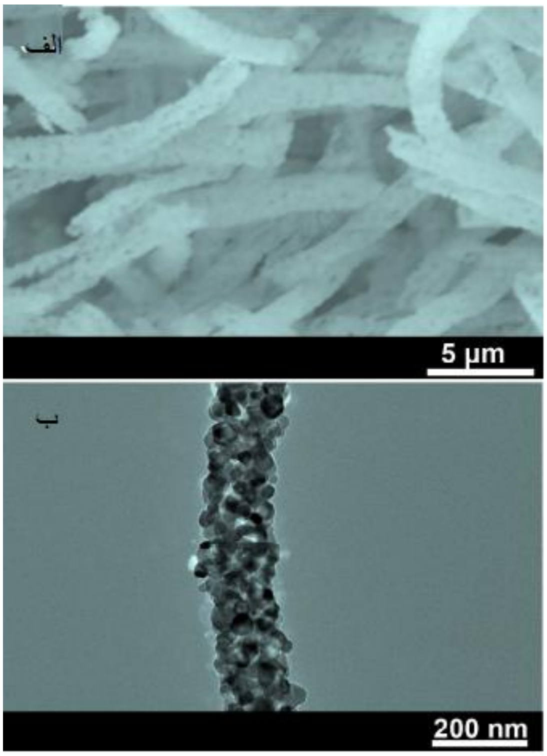
در شکل ۱ شمای کلی باتری لیتیم-دی‌اکسیدکربن ساخته شده نشان داده شده است. تست‌های باتری با استفاده از باتری-آنالیزور ۴ کاناله (Kimia state-126) انجام شد.



شکل ۱-شماتیک وساختار اجزاء باتری $Li-CO_2$

نتایج و بحث

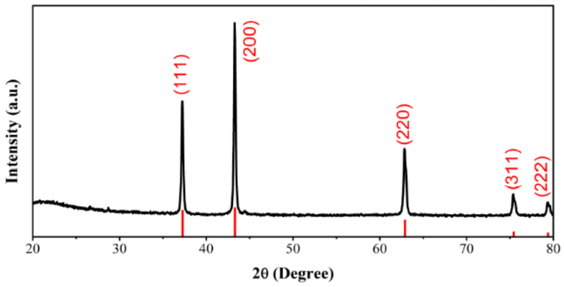
مورفولوژی و ریزساختارهای اکسید فلزی MnO تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به تصویر SEM نانوفیبرها در شکل ۲-الف می‌توان مشاهده کرد که از نظر مورفولوژی به شکل فیبرهای میله‌ایی با تخلخل زیاد و همچنین دارای سطحی زبر و ناهموار می‌باشد که دارای قطری برابر با حدود ۱۴۰ نانومتر می‌باشد. طبق تصویر TEM موجود در شکل ۲-ب، مشاهده می-شود که نانوفیبرهای متخلخل MnO دارای اندازه‌های با قطر حدودی ۳۰ نانومتر می‌باشد. ساختار فیبرمانند متخلخل منحصر به-فرد MnO در واقع یک ساختار ایده‌آل برای فعالیت‌های الکتروکاتالیستی الکترود CO_2 (کاتد باتری) می‌باشد که نه فقط انتقال الکترون را تسهیل می‌کند بلکه فواصل نفوذ (لایه نفوذ) بین الکترولیت و CO_2 را نیز کم می‌کند تا انحلال دی‌اکسید کربن درون الکترولیت افزایش یابد.



شکل ۲-(الف)-تصویر SEM و (ب)-تصویر TEM نانوفیبرهای متخلخل MnO

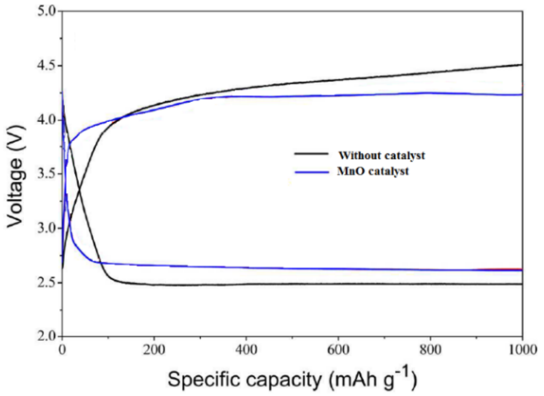
بالابودن میزان تخلخل و ساختار توخالی فیبرها می‌تواند میزان سطح تماس در دسترس زیادی را برای الکترود-الکترولیت در اختیار قرار دهد و در نتیجه میزان فعالیت کاتالیست افزایش یابد. همچنین وجود تخلخل زیاد سبب دربرگرفتن محصولات دشارژ باتری شده و در نتیجه امکان مسدود شدن مسیرهای ورود دی-اکسید کربن به درون کاتد باتری کاهش خواهد یافت.

در شکل ۳، الگوی پراش اشعه ایکس XRD مربوط به نانوذرات MnO نشان داده شده است. پیک‌های مشخص یا برجسته در زوایای ۳۷/۵۰، ۴۳/۳۰، ۶۲/۸۰، ۳۷/۳۰، ۷۵/۷۰ و ۷۹/۱۰، به ترتیب به صفحات بلوری ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰، ۳۱۱ و ۲۲۲ ترکیب MnO (کارت استاندارد JCPDS ۰۴-۰۸۴۵) مربوط می-باشند. پیک اضافی دیگری در الگوی XRD نمونه وجود ندارد و این امر نشان می‌دهد که کاتالیست MnO با موفقیت سنتز شده است.



شکل ۳-الگوی XRD مربوط به نمونه MnO

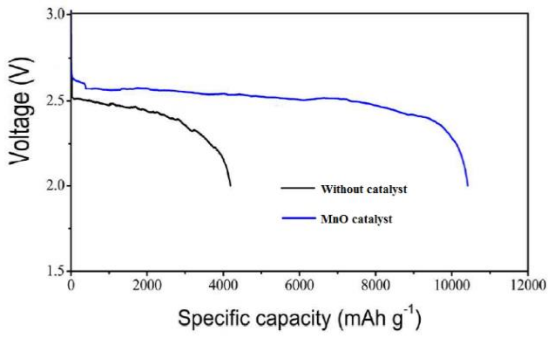
بمنظور بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی MnO جهت تخریب یا کاهش/اکسایش CO_2، باتری در حضور و عدم حضور کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. نمودار شکل ۴ اولین منحنی‌های شارژ-دشارژ باتری-های لیتیم-دی‌اکسیدکربن با ظرفیت قطع (cut-off capacity) ۱۰۰۰mAh/g در دانسته جریان ۱۰۰ mA/g را نشان می‌دهد. کاملا واضح است که باتری دارای کاتالیست MnO نسبت به باتری بدون کاتالیست، میزان اضافه ولتاژ آن به مقدار ۳۱۰ میلی‌ولت کاهش پیدا کرده است. بنابراین می‌توان کاهش در میزان اضافه ولتاژ را به فعالیت الکتروکاتالیستی MnO و تسهیل در فرایند تخریب محصول دشارژ توسط کاتالیست نسبت داد. میزان اضافه ولتاژ کم، سرعت تخریب الکترولیت در باتری را کاهش داده و بنابراین طول عمر چرخه (سیکل) در باتری افزایش می‌یابد.



شکل ٤-اولین منحنی شارژ-دشارژ باتری‌های لیتیم‌دی‌اکسید کربن در حضور و عدم حضور کاتالیست MnO

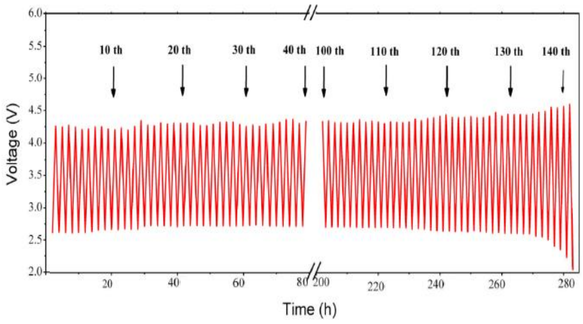
در شکل ۵، ظرفیت‌های اولین دشارژ کامل باتری‌ها را در حضور و عدم کاتالیست MnO در دانسیته جریان ۱۰۰ mA/g و پتانسیل قطع ۲ ولت نشان می‌دهد. مقادیر ظرفیت دشارژ برای

باتری بدون کاتالیست برابر ۴۴۷۶ mAh/g و برای باتری در دارای کاتالیست برابر با ۱۱۱۸۶ mAh/g بدست آمد. احیاء موثر CO_2 توسط کاتالیست MnO می‌تواند مسئول افزایش ظرفیت دشارژ باتری باشد. همچنین یکی دیگر از دلایل افزایش میزان ظرفیت دشارژ را می‌توان به ساختار متخلخل نانوذرات کاتالیست MnO ارتباط داد.



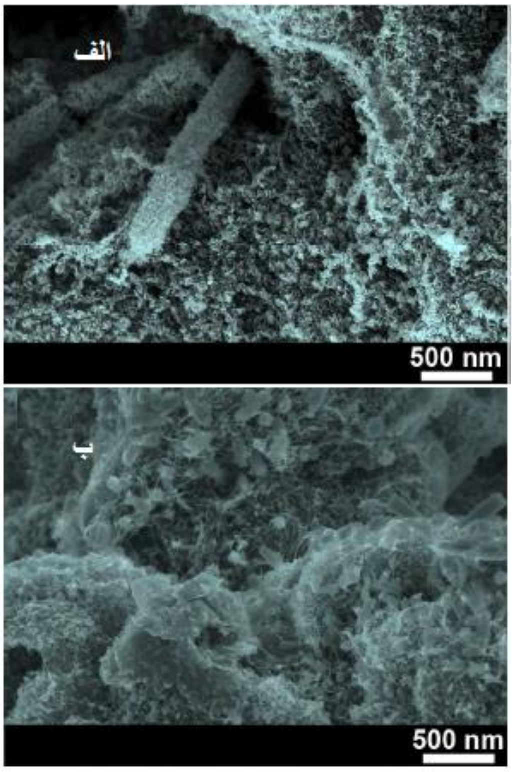
شکل ۵-اولین منحنی تغییرات ظرفیت دشارژ باتری‌های لیتیم‌دی-اکسید کربن در حضور و عدم حضور کاتالیست MnO

در شکل ۶، پروفایل غلظتی ولتاژ-زمان برای سیکل‌های مختلف شارژ-دشارژ باتری دارای کاتالیست MnO در دانسیته جریان ۱۰۰ mA/g نشان داده شده است. کاملا واضح است که باتری دارای پتانسیل دشارژ پایدار در حدود ۲/۶۲ ولت بوده و حدود ۲۸۰ ساعت بدون هیچ گونه افت عملکردی کار می‌کند. بهبود در میزان ظرفیت دشارژ، تعداد سیکل‌های رفت و برگشت شارژ-دشارژ تماما به دلیل رفتار الکتروکاتالیستی MnO در برخورد با محصولات دشارژ باتری نسبت داده می‌شود.



شکل ٦-پروفایل پتانسیل-زمان چرخه‌های شارژ/دشارژ باتری دارای کاتالیست MnO

تصاویر شکل ۷ الف و ب به ترتیب اولین فرایند دشارژ کاتد باتری را نشان می‌دهد. به طور قابل توجهی، در باتری دارای کاتالیست MnO نسبت به باتری بدون کاتالیست، اندازه ذرات محصول دشارژ با شیب بیشتری در مقایسه با کاتد فاقد کاتالیست کاهش یافته است و همچنین لیتیم کربنات به عنوان محصول دشارژ با نظم بیشتری بر روی کاتالیست MnO رشد کرده است.



شکل ۷-تصاویر SEM محصولات دشارژ برای (الف)-کاتد باتری دارای کاتالیست و (ب)-کاتد باتری بدون کاتالیست

با توجه به شکل ۷، نحوه رشد محصولات دشارژ بر روی کاتد باتری دارای کاتالیست نسبت به باتری بدون کاتالیست متناسب و یکنواخت است. این رشد یکنواخت محصولات دشارژ بر روی کاتد باتری دارای کاتالیست MnO، سبب کارایی عالی الکتروشیمیایی باتری بدلیل افزایش در میزان مساحت در دسترس برای تماس کاتد با الکترولیت، که به نوبه خود سبب بهبود نقل و انتقال الکترون و یون و درنتیجه سبب افزایش در سینتیک واکنش-های شارژ-دشارژ در باتری می‌شود. همچنین، وجود کاتد موثر و مناسب سبب افزایش در میزان ظرفیت کلی باتری می‌شود.

در جدول ۱، مقایسه‌ایی میان کارایی باتری دارای کاتالیست MnO با سایر کاتالیست‌های بکار رفته در این نوع باتری‌ها انجام شده است. باتری حاضر با کاتالیست نانوفیبرهای متخلخل MnO

در قیاس با باتری‌های دیگر با کاتالیست‌ها مختلف، از جنبه‌های مختلف الکتروشیمیایی، کارایی بهتری دارد.

جدول ۱- مقایسه کارایی الکتروشیمیایی باتری‌های $Li\text{-}CO_2$

نوع کاتالیست	ظرفیت دشارژ (mAh/g)	تعداد سیکل شارژ-دشارژ	دانسته جریان (mA/g)	مرجع
روتنیوم	۸۲۲۹	۷۰	۳۰۰	۱
نیکل اکسید	۸۳۷۸	۲۹	۵۰	۸
دی‌اکسیدمنگنز	۹۴۳۴	۵۰	۵۰	۱۱
لیتیم کبالت اکسید	۸۸۱۳	۲۷	۱۰۰	۱۲
نانوفیبرهای اکسید منگنز	۱۱۱۸۶	۱۴۰	۱۰۰	کار حاضر

نتیجه گیری

به طور خلاصه، نانوفیبرهای متخلخل از جنس اکسیدمنگنز بعد از تهیه، به کمک تکنیک‌های XRD، SEM و TEM مشخصه‌یابی شد. سپس از این نانوفیبرها به عنوان کاتالیست اصلاحگر جهت افزایش کارایی کاتد باتری‌های $Li\text{-}CO_2$ مورد استفاده قرار گرفت. حضور کاتالیست در باتری لیتیم-دی‌اکسیدکربن موجب افزایش در میزان ظرفیت دشارژ باتری، افزایش در تعداد سیکل-های شارژ-دشارژ باتری و در کل سبب بهبود عملکرد الکتروشیمیایی و در کل طول عمر باتری شد. دلیل بهبود کارایی باتری به علت تاثیر عملکرد کاتالیست بر روی تخریب محصول پایدار دشارژ یعنی لیتیم کربنات بوده که میزان برگشت‌پذیری واکنش الکتروشیمیایی شارژ را نیز با تبدیل راحت لیتیم کربنات به دی‌اکسیدکربن و یون لیتیم، افزایش می‌دهد. طبق نتایج حاصله، کار حاضر می‌تواند مسیر روشنی را برای طراحی و استفاده از کاتدهای ارزان قیمت بر پایه اکسید فلزات واسطه بجای استفاده از فلزات گرانبها مانند طلا، پلاتین، پالادیوم جهت کاهش هزینه باتری و تجاری‌سازی آن باشد.

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه آیت ا...بروجردی در به سرانجام رسانیدن این کار تشکر می‌شود.

منابع

[1] Yang S., et al. A reversible lithium–CO_2 battery with Ru nanoparticles as a cathode catalyst, *Energy Environ. Sci., 10:* 972-978 (2017).

[2] Yoon K.R. Jung J.W., Kim I.D. Recent progress in 1D air electrode nanomaterials for enhancing the performance of nonaqueous lithium–oxygen batteries, *Chem Nano Mat, 2:* 616-634 (2016).

[3] Liu Y., Wang R., Lyu Y., Li H., Chen L. Rechargeable Li/CO_2–O_2 (2:1) battery and Li/CO_2 battery, *Energy Environ. Sci., 7:* 677-681 (2014).

[4] Guo Z., Li C., Liu J., Wang Y., Xia Y. A long-life lithium-air battery in ambient air with a polymer electrolyte containing a redox mediator, *Angew. Chem. Int. Ed., 56:* 7505-7509 (2017).

[5] Hosseini M., Soleymani M., Dashti Khavidaki H. Evaluation of NP-$MnFe_2O_4$ as an efficient nanocatalyst for air cathode and 1-Octyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate [Omim][PF_6] as a green electrolyte in rechargeable lithium-air battery, *Iran J. Anal. Chem.* 6(2): 54-62 (2019).

[6] Lim H., Lim H., Park K., Seo D., Gwon H., Hong J., Goddard W.A., Kim H., Kang K. Toward a lithium–"air" battery: The effect of CO_2 on the chemistry of a lithium–oxygen cell, *J. Am. Chem. Soc., 135:* 9733-9742 (2013).

[7] Lastra J.M.G., Myrdal J.S.G., Christensen R., Thygesen K.S., Vegge T. DFT+U study of polaronic conduction in Li_2O_2 and Li_2CO_3: Implications for Li–air batteries, *J. Phys. Chem. C, 117:* 5568-5577 (2013).

[8] Rahdar A., Aliahmad M., Azizi Y. NiO Nanoparticles: Synthesis and characterization, *J. Nanostructure, 5:* 145-151 (2015).

[9] Lu S., Shang Y., Ma S., Lu Y., Liu Q.C., Li Z.J. Porous NiO nanofibers as an efficient electrocatalyst towards long cycling life rechargeable Li-CO_2 batteries, *Electrochim. Acta, 319:* 958-965 (2019).

[10] Adams B.D., Radtke C., Black R., Trudeau M.L., Zaghib K., Nazar L.F. Current density dependence of peroxide formation in the Li-O_2 battery and its effect on charge, *Energy Environ. Sci., 6:*1772-1778 (2013).

[11] Lei D., Ma S., Lu Y., Liu Q., Li Z. High-performance Li-CO_2 batteries with α-MnO_2/CNT cathodes, *J. Elect. Mater., 48:* 4653-4659 (2019).

[12] Fan L., Tang D., Wang D., Wang Z., Chen L. $LiCoO_2$-catalyzed electrochemical oxidation of Li_2CO_3, *Nano Res., 9:* 3903-3913 (2016).

Preparation and Use of Porous MnO Nanofibers as a Catalyst to Increase the Efficiency of Li-CO_2 Rechargeable Batteries

Mehdi Hosseini

Chemistry Research Laboratory, Faculty of basic Science, Ayatollah Boroujerdi Universituy

Abstract*:*

Rechargeable Li-CO_2 batteries have recently attracted the attention of many researchers and the automotive industry. These batteries can convert the chemical energy contained in greenhouse gases such as CO_2 into energy. Currently, these types of batteries are in the research and development stage, and these types of batteries do not have much efficiency and long-life time due to the need for high charging voltage (to decompose/destroy discharge products, i.e Li_2CO_3). Therefore, in order to improve the performance of this type of batteries, in this work, porous manganese nanofibers made of MnO have been used as cathode modifiers in this battery. According to the results, the addition of manganese oxide in the structure of this type of batteries it has effectively improved its performance. Also, the presence of manganese oxide in the structure of the battery cathode facilitates the proportional and uniform growth of Li_2CO_3 on the MnO surface, as a result of which the discharge product (Li_2CO_3) decomposes/destroys more and more completely during the charging process. In addition, the electrochemical efficiency of the battery, including the discharge capacity of the battery, the number of charge-discharge times, and especially the battery life time, has been significantly increased.

Keywords: Li-CO_2 batteries; MnO nanofiber; Performance improvement; Cathode modification

*Corresponding author: Hosseini.mih@gmail.com; Hosseini.mehdi@abru.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۸۳

بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست هیبریدی مشتق شده از ساختار هسته–پوسته ZIF-8@ZIF-67 در واکنش کاهش اکسیژن

سهیل عابر*، فاطمه فعلی، علی رضائی

آزمایشگاه پژوهشی فناوری حفاظت از محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *واکنش کاهش اکسیژن یکی از واکنش های الکتروکاتالیستی است که نقش اساسی در دستگاه های الکتروشیمیایی تبدیل انرژی از جمله پیل های سوختی دارد. اما این سیستم ها با مشکل سینتیک کند واکنش کاهش اکسیژن رو به رو هستند. بنابراین، این واکنش نیازمند یک کاتالیست کارآمد می‌باشد. کاتالیزور های پلاتینی به دلیل پتانسیل مازاد کم و سینتیک سریع به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند ولی به دلیل هزینه زیاد امکان استفاده از آن ها محدود شده است. کاتالیزور های غیر پلاتینی گزینه مناسبی برای جایگزینی کاتالیزور های گران قیمت پلاتینی هستند. به طور کلی مواد کربنی مشتق شده از چارچوب های فلزی-آلی به دلیل مساحت سطح زیاد، چگالی کم و هزینه پایین، کاتالیزور های در حال ظهور برای واکنش کاهش اکسیژن می‌باشند. در این مطالعه یک نانوکاتالیست هیبریدی با استفاده از فرآیند های پیرولیز و سریم دار کردن ساختار هسته-پوسته ZIF-8@ZIF-67 سنتز و فعالیت الکتروکاتالیستی آن برای ORR با استفاده از تست الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. همچنین جهت تائید سنتز تکنیک XRD مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که الکترود کربن گلس اصلاح شده با کاتالیست سنتز شده در محدوده جریان ۰/۱۱- میلی آمپر و پتانسیل ۰/۳- ولت دارای پیک کاهش اکسیژن می‌باشد و عملکرد بسیار بهتری را در مقایسه با الکترود کربن گلس اصلاح نشده نشان می‌دهد.*

واژه های کلیدی: *واکنش کاهش اکسیژن، چارچوب فلزی-آلی، الکتروکاتالیست*

مقدمه

امروزه به منظور تأمین نیاز روزافزون به انرژی و پرداختن به مسائل مربوط به سوخت های فسیلی رو به کاهش و پیامدهای منفی زیست محیطی ناشی از آن ها، توسعه فناوری های ذخیره سازی انرژی و تولید انرژی تجدیدپذیر و پاک بسیار اهمیت دارد [۱]. پیل سوختی به دلیل پایداری، سازگاری با محیط زیست و کارآیی بالا به فناوری انرژی نوید بخشی تبدیل شده است [۲]. اما این فناوری های جدید توسط سینتیک کند برخی از واکنش های اصلی، از جمله واکنش کاهش اکسیژن (ORR) محدود می شوند [۳]. بنابراین، توسعه الکتروکاتالیست های کارآمد و پایدار برای کاهش سد انرژی واکنش و تسریع سرعت واکنش برای بهبود کارایی تبدیل انرژی ضروری است. مولکول های اکسیژن طی واکنش های مختلف می‌توانند کاهش یابند. در محلول های با حلال آب، ORR دارای دو مسیر اصلی واکنش است (مسیر دو الکترونی و مسیر چهار الکترونی) [۴]. در حال حاضر، ORR عمدتا توسط فلزات پلاتین یا گروه پلاتینی (PGM) کاتالیز می شود که نادر و گران قیمت هستند، بنابراین باید با سایر عناصر فراوان جایگزین شوند [۵]. کاتالیزور های فلزی غیر پلاتینی، دهه

*s_aber@tabrizu.ac.ir

ها در این زمینه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. امروزه یکی از جدیدترین و برجسته ترین خانواده کاتالیزورهای فلزی غیر پلاتینی، چارچوب های فلزی-آلی MOFs هستند. MOFها نوعی ساختارهای متخلخل هستند که از لیگاند های آلی و مراکز یون فلزی تشکیل شده‌اند که از طریق پیوندهای کئوردیناسیونی به هم متصل می‌شوند [۶]. MOFها به دلیل ساختار منافذ قابل تنظیم، مساحت سطح زیاد، چگالی کم، تنوع ساختاری و هزینه کم توجه زیادی را در مطالعات و زمینه‌های صنعتی مختلف از جمله ذخیره سازی و جذب گاز، دارورسانی، کاتالیست‌های ناهمگن و همچنین سنسورها به خود جلب کرده‌اند [۷]. محل‌های فلزی کئوردینه شده غیر اشباع در MOF می‌توانند به عنوان مراکز اسید لوئیس برای پذیرش الکترون‌ها از بستر و ارتقاء دادن تبدیل اکسیژن به آب عمل نمایند. بنابراین این محل‌های کئوردینه شده به عنوان مکان‌های فعال برای ORR به شمار می‌روند. در بین اولین مطالعات در مورد الکتروکاتالیست های چارچوب های فلزی-آلی برای ORR، کارهای لیو و همکاران [۸] و دودلت و همکاران [۹] اساس مطالعات امروزی هستند. لیو و همکارانش یک چارچوب ایمیدازولی با یون های کبالت را سنتز کردند. و برای غلبه بر هدایت الکتریکی نسبتا کم مرتبط با MOF، آن را تحت عملیات حرارتی قرار داده و یک کاتالیست فعال $Co\text{-}N_4$ به دست آوردند. در یک کار مشابه دودلت و همکاران از چارچوب ایمیدازولی زئولیتی روی (□) (ZIF-8) در ترکیب با منابع فلزات واسطه و نیتروژن (استات آهن و فنانترولین) استفاده کردند. آن ها هم برای به دست آوردن کاتالیست فعال، MOF را تحت عملیات حراراتی قرار دادند. در این مطالعه نانو ذرات Ce هیبرید شده با ساختار هسته-پوسته ZIF-8@ZIF-67 کربنی دوپه شده با نیتروژن (NC) از طریق عملیات پیرولیز و سریم دار کردن سنتز و خاصیت کاتالیزوری آن در ORR بررسی شد.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز:

روی نیترات ۶ آبه، ۲-متیل ایمیدازول، کبالت نیترات ۶ آبه، متانول (۹۸٪)، سریم نیترات ۶ آبه، اتیلن گلیکول (۹۸٪)، اتانول (۹۸٪).

سنتز ZIF-8: برای سنتز ZIF-8، $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (۵/۹۵ گرم) و ۲-متیل ایمیدازول (۶/۱۶ گرم) را جداگانه در ۱۵۰ میلی لیتر متانول حل شد. و سپس دو محلول حاصل با یک دیگر مخلوط شدند. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد و رسوب سفید رنگ حاصل صاف و با متانول شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

سنتز ZIF-8@ZIF-67: ابتدا مقدار ۰/۵ گرم از ZIF-8 سنتز شده در ۱۰۰ میلی لیتر متانول دیسپرس شد. و ۵/۸۲ گرم $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ و ۶/۱۶ گرم ۲-متیل ایمیدازول هر کدام در ۱۰۰ میلی لیتر متانول برای تشکیل محلول های شفاف حل شدند. سپس محلول $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ به محلول ZIF-8 اضافه گردید. و بعد از آن محلول ۲-متیل ایمیدازول به مخلوط بالا اضافه شد. بعد از مخلوط کردن محلول ها و هم‌زدن آن در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت، رسوب بنفش به دست آمده صاف و چندین بار با متانول شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

پیرولیز: ZIF-8@ZIF-67 سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، به مدت ۲ ساعت با سرعت گرم شدن ۲ درجه سانتی گراد بر دقیقه، تحت جریان پیوسته گاز نیتروژن کربونیزه شد. پودر سیاه رنگ حاصل Co/NC نام گذاری شد.

سریم دار کردن: ۰/۱گرم از کاتالیست پیرولیز شده را در ۱۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول دیسپرس و به دنبال آن ۱۰ میلی لیتر محلول آبی $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ (۰/۰۲گرم) اضافه شد. محلول به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد. سپس محلول به اتوکلاو تفلونی منتقل شده و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد. بعد از این مدت رسوب به دست آمده صاف و چندین بار با آب و اتانول شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد

خشک گردید. ماده به دست آمده با عنوان Co/NC/Ce معرفی شد.

روش شناسایی ترکیبات تهیه شده:

پراش پرتو X (XRD):

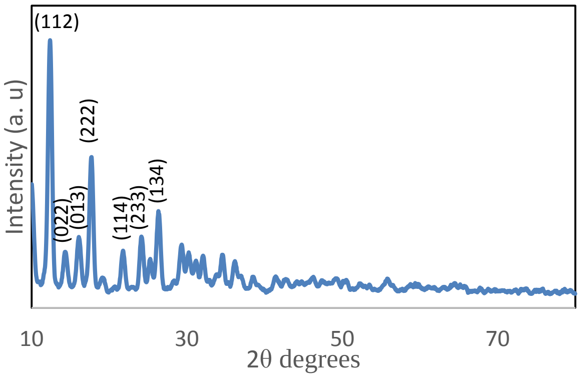
جهت شناسایی نانو ذرات کاتالیست سنتز شده از تکنیک XRD با استفاده از دستگاه (PHILIPS -PW1730) ساخت کشور هلند متعلق به آزمایشگاه مهامکس- تهران استفاده شد. طیف XRD مربوط به نانو ذرات کاتالیست در 2θ بین ۱۰ الی ۷۰ ترسیم شد.

ولتامتری چرخه‌ای (CV):

در پروژه‌ی حاضر، به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی کاتالیست سنتز شده از ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. در کار حاضر، از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات مدل IviumStat متعلق به آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز استفاده گردید. طیف CV مربوط به کاتالیست سنتز شده در محلول بافر فسفات در محدوده ولتاژ بین ۱V+ الی ۱V- و با سرعت اسکن V/s ۰/۰۵ رسم شد.

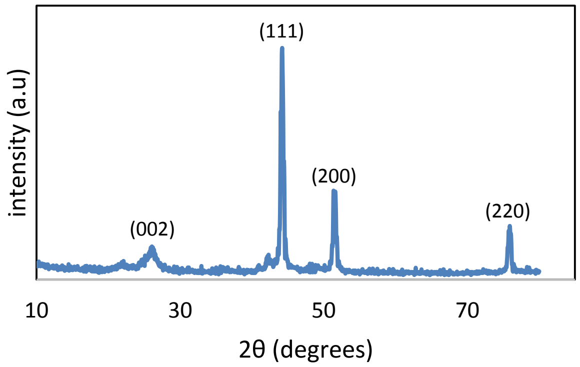
نتایج و بحث

شکل شماره ۱ طیف XRD مربوط به ZIF-8@ZIF-67 را نشان می‌دهد. از آن جایی که ZIF-8 (a = b = c = 16.9910 Å) و ZIF-67 (a = b = c = 16.9589 Å) توپولوژی و پارامتر های سلول واحد تقریبا یکسانی دارند، ZIF-8@ZIF-67 هم باید تقریبا همان طیف اصلی ZIF-8 و ZIF-67 را داشته باشد. پیک های واقع در ۱۲/۸، ۱۴/۵، ۱۶/۲، ۱۷/۸، ۲۱/۸، ۲۴/۱ و ۲۶/۳ درجه به ترتیب برای صفحه های (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳)، (۲۲۲)، (۱۱۴)، (۲۳۳) و (۱۳۴) مربوط به ZIF هستند. پیک تیز در ۱۲/۸ درجه نشان می‌دهد که ساختار ZIF-8@ZIF-67 بسیار بلوری است [۱۰،۱۱].



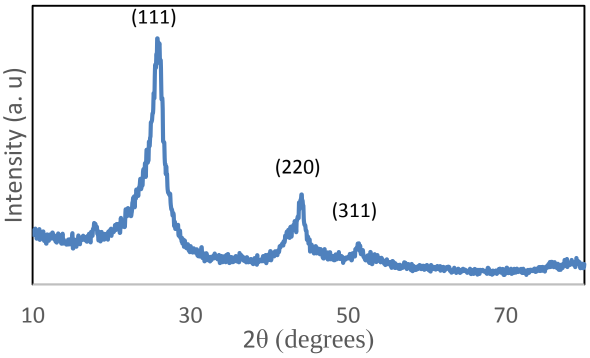
شکل ۱-طیف XRD مربوط به ZIF-8@ZIF-67

شکل شماره ۲ طیف XRD مربوط به کاتالیست پیرولیز شده را نشان می‌دهد. همانطور که از الگوی پراش Co/NC مشخص است، می‌توان سه پیک واقع در ۴۴/۳، ۵۱/۵ و ۷۶/۱ درجه را مشاهده کرد. که مربوط به صفحه های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مکعب صورت محور (fcc) کبالت هستند. پیک نسبتاً تیز واقع در ۲۵/۸ درجه را می توان به صفحه (۰۰۲) کربن گرافیتی اختصاص داد [۱۲]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست به درستی سنتز شده است.



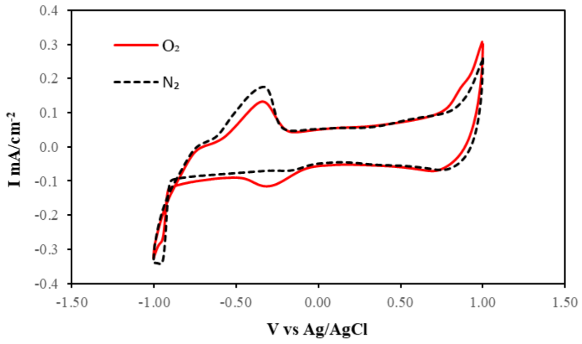
شکل ۲-طیف XRD مربوط به Co/NC

شکل شماره ۳ طیف XRD مربوط به Co/NC/Ce را نشان می‌دهد. با توجه به طیف XRD مربوط به سریم دار کردن کاتالیست، سه پیک مشاهده شده در ۲۵/۷، ۴۴ و ۵۱ درجه را می‌توان به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) فاز Ce ارتباط داد [۱۳].



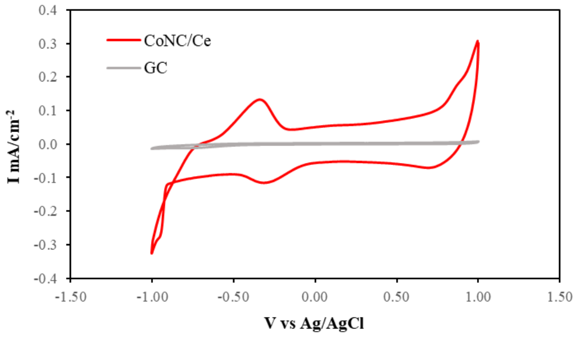
شکل ۳–طیف XRD مربوط به Co/NC/Ce

شکل ۴ پاسخ الکتروشیمیایی Co/NC/Ce به ORR را در محلول بافر فسفات، یک بار در حضور اکسیژن و یک بار در حضور نیتروژن نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، این کاتالیست به دلیل وجود پیک در حضور اکسیژن داخل محلول در محدوده جریان ۰/۱۱– میلی آمپر و پتانسیل ۰/۳– ولت، در کاهش اکسیژن فعال است. در حالی که این پیک در حضور نیتروژن حذف شده است.



شکل ٤– منحنی ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست Co/NC/Ce در حضور اکسیژن و نیتروژن

شکل ۵ منحنی ولتامتری Co/NC/Ce را در مقایسه با کربن شیشه‌ای نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که مقدار جریان Co/NC/Ce بیشتر از کربن شیشه ای است که نشان دهنده هدایت الکتریکی بیشتر کاتالیست سنتز شده است.



شکل ۵– منحنی ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست Co/NC/Ce و کربن شیشه ای(GC)

نتیجه گیری

به طور خلاصه در این کار پژوهشی نانو کاتالیست هیبریدی از طریق واکنش های پیرولیز و سریم دار کردن با استفاده از ساختار هسته–پوسته ZIF-8@ZIF-67 به عنوان پیش ماده سنتز شد. این کاتالیست هیبریدی کارآیی الکتروشیمیایی خوبی برای ORR نشان داد و الکترود کربن گلس اصلاح شده با این کاتالیست عملکرد بسیار بهتری را در مقایسه با الکترود کربن گلس اصلاح نشده نشان داد. بنابراین می‌توان از این کاتالیست در سیستم های الکتروشیمیایی تبدیل انرژی مانند پیل های سوختی برای افزایش سرعت واکنش کاهش اکسیژن استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه تبریز به دلیل حمایت های مالی و همچنین کلیه امکاناتی که برای تکمیل تحقیق حاضر در اختیار قرار داده است، قدردانی می کنند.

منابع

[1] Ahmadpour T., Aber S., Hosseini M. G. Improved dye degradation and simultaneous electricity generation in a photoelectrocatalytic microbial fuel cell equipped with AgBr/CuO hybrid photocathode, *Power Sources, 474:* 228589 (2020).
[2] Wen X., Zhang Q., Guan J. Applications of metal–organic framework-derived materials in fuel cells and metal-air batteries, *Coord. Chem. Rev., 409:* 213214 (2020).
[3] Cao J., Feng Y., Liu B., Li H. Carbon skeleton doped with Co, N, S and P as efficient electrocatalyst for

oxygen evolution reaction, *Sci. China Mater., 61 (5):* 686–696 (2018).
[4] Ben Liew K., Daud W. R. W., Ghasemi M., J. Leong J. X., Su Lim S., Ismail M. Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review, *Int. J. Hydrog. Energy, 39 (10):* 4870-4883 (2014).
[5] Tajdid Khajeh R., Aber S., Nofouzi K. Efficient improvement of microbial fuel cell performance by the modification of graphite cathode via electrophoretic deposition of CuO/ZnO, *Mater. Chem. Phys.*, 240: 122208 (2020).
[6] Li B., Wen H.-M., Cui Y., Zhou W., Qian G., Chen B. Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials, *Adv. Mater., 28 (40)*: 8819–8860 (2016).
[7] Jiao L., Seow J. Y. R., Skinner W. S., Wang Z. U., Jiang H.-L. Metal–organic frameworks: Structures and functional applications, *Mater. Today*, 27: 43–68 (2019).
[8] Ma S., Goenaga G. A., Call A. V., Liu D.-J. Cobalt Imidazolate Framework as Precursor for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts, *Chem. - Eur. J.*, 17 *(7):* 2063–2067 (2011).
[9] Proietti E., Jaouen F., Lefèvre M., Larouche N., Tian J., Herranz J., Dodelet J. Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nat. Commun.*, *2 (1):* 416 (2011).
[10] Gu A., Chen J., Gao Q., Khan M. M., Wang P., Jiao Y., Zhang Z., Liu Y., Yang Y. The preparation of Ag/ZIF-8@ZIF-67 core-shell composites as excellent catalyst for degradation of the nitroaromatic compounds, *Appl. Surf. Sci., 516:* 146160 (2020).
[11] Yu Y., Gao L., Liu X., Wang Y., Xing S. Enhancing the Catalytic Activity of Zeolitic Imidazolate Framework-8-Derived N-Doped Carbon with Incorporated CeO_2 Nanoparticles in the Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Eur. J., 23 (44)*: 10690–10697 (2017).
[12] Pan Y., Sun K., Liu Sh., Cao X., Wu K., Cheong W-Ch., Chen Zh., Wang Y., Li Y., Liu Y., Wang D., Peng Q., Chen Ch., Li Y. Core–Shell ZIF-8@ZIF-67-Derived CoP Nanoparticle-Embedded N-Doped Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient Overall Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc., 140 (7):* 2610–2618 (2018).
[13] Li X., You Sh., Du J., Dai Y., Chen Ch., Cai Zh., Ren N., Zou J. ZIF-67-derived Co_3O_4 @carbon protected by oxygen-buffering CeO_2 as an efficient catalyst for boosting oxygen reduction/evolution reactions, *J. Mater. Chem. A, 7 (45):* 25853–25864 (2019).

Investigation of Electrocatalytic Activity of Core-Shell Structured ZIF-8@ZIF-67 Derived Hybrid Nanocatalyst in Oxygen Reduction Reaction

Soheil Aber *, Fatemeh Feli, Ali Rezaei

Research Laboratory of Environmental Protection Technology, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract*:*

Oxygen reduction reaction is an important reaction that plays a key role in electrochemical energy conversion devices including fuel cells. However, they suffer from the slow kinetics of oxygen reduction reaction. Therefore, this reaction requires an efficient catalyst. Platinum-based catalysts are widely used due to their low overpotential and fast kinetics. However, high cost limits their application. Non-platinum catalysts are good alternatives to expensive platinum ones. In general, metal organic framework (MOF)-derived carbon materials are emerging catalysts for oxygen reduction reaction due to their large surface area, low density and low cost. In this study, a hybrid nanocatalyst was synthesized using pyrolysis and cerium addition processes on the core-shell structure of ZIF-8@ZIF-67 and its ORR electrocatalytic activity was investigated using cyclic voltammetry. The XRD technique was also used to confirm the synthesis. The results showed that the glassy carbon electrode modified with the synthesized catalyst had an oxygen reduction peak in the current range of -0.11 mA and a potential of -0.3 V, confirming its better performance than the pristine glassy carbon electrode.

Keywords: Oxygen reduction reaction; Metal organic framework; Electrocatalyst

*Corresponding author: s_aber@tabrizu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۸۴

مقایسه پاسخ حسگر شیمیایی اوپال معکوس سیلیکا به قلع (II) کلرید و منیزیم کلرید

سمیرا اسعدی هراب[۱]، زهرا ایازی[۱]، فرزانه بیات*[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *در این کار، بلورهای فوتونی اوپال معکوس سیلیکا با استفاده از روش خودآرایی همزمان ساخته شد. اوپال‌های معکوس ساخته شده، به‌عنوان حسگر شیمیایی برای شناسایی محلول قلع (II) کلرید و منیزیم کلرید، مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی و مقایسه کارایی حسگری اوپال‌های معکوس نسبت به دو نمک مختلف، محلول‌های حاوی قلع (II) کلرید و منیزیم کلرید با غلظت ۰/۰۰۲ مولار، ۵ بار به اوپال معکوس تزریق شد. با بررسی طیف جذبی از ساختار اوپال‌های معکوس حاوی محلول‌های نمک، در طول موج بیشینه جذبی اوپال‌های معکوس نسبت به حالت قبل از تزریق، جابه‌جایی قرمز به اندازه ۶ نانومتر برای اوپال معکوس حاوی قلع (II) کلرید و جابه‌جایی آبی به اندازه ۵ نانومتر برای اوپال معکوس حاوی منیزیم کلرید مشاهده شد که برای حسگر ساخته شده، به ترتیب بیانگر حساسیت به اندازه ۳ و ۲/۵ نانومتر بر واحد غلظت در آزمایش انجام شده است.*

واژه های کلیدی: *اوپال‌های معکوس، بلورهای فوتونی، حسگرهای شیمیایی، روش خودآرایی همزمان*

مقدمه

بلورهای فوتونی، ساختارهایی هستند که ضریب دی-الکتریک و ضریب شکست آن‌ها به‌طور متناوب در یک، دو و سه بعد تغییر می‌کند که آن‌ها را بلورهای فوتونی یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی می‌نامند. تناوب در ضریب شکست ساختار بلور، باعث ایجاد گاف باند فوتونی می‌شود که شامل محدوده-ای از فرکانس‌هاست که نوری دارای فرکانس این محدوده، هنگام ورود به ساختار بلور، اجازه عبور نمی‌یابد و امکان انتشار موج در ساختار بلور وجود ندارد و بازتاب یا جذب اتفاق می-افتد [۱]. اگر تناوب در ساختار بلور فوتونی از طریق محرک بیرونی مثل محرک شیمیایی تغییر کند، طول موج بیشینه بازتابی از ساختار نیز تغییر می‌کند که این ویژگی باعث کاربرد این بلورها به‌عنوان حسگرهای زیستی و شیمیایی می‌شود [۲]. بلورهای فوتونی ساخته شده از ذرات کلوئیدی را بلورهای کلوئیدی می‌نامند. بلورهای کلوئیدی، آرایه‌ای منظم و دوره‌ای از ذرات کوئیدی تک‌پخشی هستند که ساختارهای بلوری دو و سه بعدی را با استفاده از روش‌های خودآرایی ایجاد می‌کنند [۳]. به بلورهای کلوئیدی سه بعدی، اوپال‌های سنتزی گفته می-

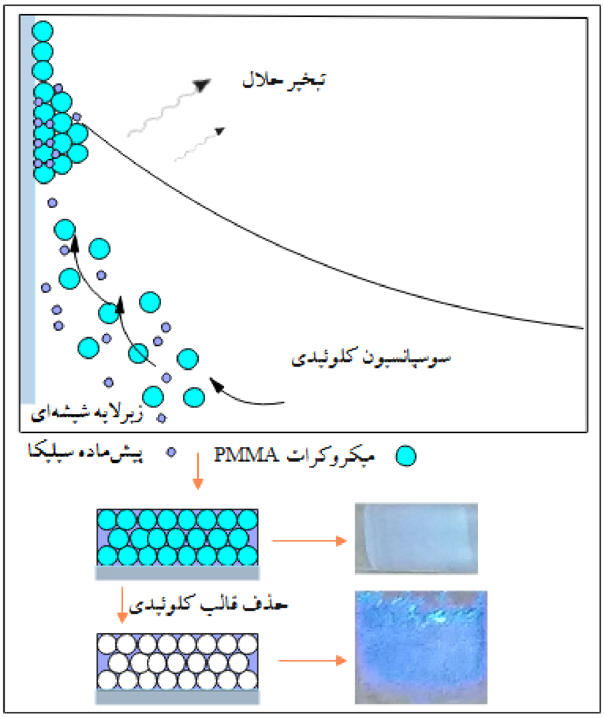
* f.bayat@azaruniv.ac.ir

شود که توسط خودآرایی ذرات کلوئیدی تک‌پخشی در شبکه بلوری مکعبی مرکز وجوه پر (fcc) ایجاد می‌شوند. نمونه‌ی طبیعی بلورهای فوتونی سه بعدی، سنگ اوپال است [۴]. اوپال‌ها به‌طور معمول از میکروکرات سیلیکا، پلی‌استایرن (PS) و پلی-متیل‌متاکریلات (PMMA) ساخته می‌شوند. اوپال‌های معکوس با استفاده از اوپال‌ها به‌عنوان قالب کلوئیدی ساخته می‌شوند و ساختارهایی متخلخل و منظم دارند که از حفره‌های هوا در بستری از ماده دی‌الکتریک در شبکه بلوری fcc تشکیل شده‌اند [۵]. یکی از روش‌های کم هزینه، ساده و سریع ساخت اوپال معکوس، خودآرایی کلوئیدی است که دارای سه مرحله است: ۱- ساخت قالب بلور کلوئیدی با استفاده از خودآرایی ذرات کلوئیدی ۲- نفوذ ماده‌ای دارای ضریب شکست بالا بین فضای خالی میکروکرات بلور کلوئیدی به‌عنوان پیش‌ماده ماتریس ۳- حذف گزینشی قالب بلور کلوئیدی توسط کلسینه کردن یا حلال آلی برای ایجاد ساختار متخلخل اوپال معکوس. در روش خودآرایی همزمان، قالب کلوئیدی همراه با پیش‌ماده ماتریس، در یک مرحله به‌صورت خودآرا ایجاد می‌شود. در روش خودآرایی همزمان، نیاز به نفوذ پیش‌ماده ماتریس به درون ساختار بلور کلوئیدی از پیش ساخته شده وجود ندارد و ترک خوردگی و غیریکنواختی حاصل از آن در ساختار به حداقل می‌رسد و امکان ساخت لایه‌هایی از اوپال معکوس در ابعادی حدود سانتی‌متر فراهم می‌شود [۶،۷]. خواص و کاربرد بلورهای فوتونی به هندسه و تناوبشان بستگی دارد، به‌طوری‌که با تغییر مشخصه‌های بلور، مثل ضریب شکست یا مواد تشکیل دهنده ساختارشان (نوع ساختار)، طیف بازتابی یا عبوری آن‌ها تغییر می‌کند که این ویژگی، پایه کاربرد آن‌ها به‌عنوان حسگر می‌باشد [۸]. اوپال‌های معکوس، دارای ساختار متخلخل هستند که این امر موجب افزایش ناحیه سطح ویژه آن‌ها شده که باعث افزایش میزان پاسخ حسگر نسبت به آنالیت می‌گردد. اندازه‌ی تخلخل‌ها نیز می‌تواند باعث پاسخ گزینشی حسگر نسبت به آنالیت باشد. همچنین، تنوع موادی که می‌توانند ساختار اوپال معکوس را تشکیل دهند امکان کاربرد آن‌ها را برای حسگری شیمیایی فراهم می‌کند [۲،۹]. حسگرهای بلور فوتونی، مکانیزم-های مختلف حسگری را می‌توانند از خود نشان دهند. آشکارسازی نوری بر مبنای اندازه‌گیری جذب، عبور، بازتاب، لومینسانس و فلوئوروسانس در ناحیه فرابنفش، مرئی یا فروسرخ نزدیک انجام می‌شود [۱۰].

بخش تجربی

برای ساخت بلور فوتونی اوپال معکوس از جنس سیلیکا از قالب کلوئیدی ساخته شده از میکروکرات PMMA با قطر تقریبی ۱۹۳/۳ نانومتر استفاده شده است. پیش‌ماده ماتریس مورد استفاده، پیش‌ماده سیلیکا است که شامل مخلوطی از اتانول، تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) و هیدروکلریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار به ترتیب با نسبت جرمی ۱:۱:۸ می‌باشد. مخلوطی از میکروکرات PMMA با ۰/۴۲ درصد حجمی و پیش‌ماده سیلیکا با حجم ۰/۴۵۶ میکرولیتر آماده می‌شود. سپس، محلول حاوی میکروکرات پلیمری PMMA و پیش‌ماده سیلیکا بر روی زیرلایه شیشه‌ای آبدوست شده، به روش لایه‌نشانی عمودی نشانده می-شود. برای تمیز کردن و آبدوست کردن سطح زیرلایه از محلول پیرانها (Piranha) استفاده می‌شود. محلول پیرانها، مخلوطی از سولفوریک اسید غلیظ و آب اکسیژنه با نسبت حجمی ۳ به ۱ است. از دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد برای رشد بلور کلوئیدی بر روی زیرلایه، استفاده می‌شود. پس از رشد بلور کلوئیدی بر روی زیرلایه، برای از بین رفتن میکروکرات پلیمری، قالب پلیمری کلسینه می‌شود تا اوپال معکوس از جنس سیلیکا باقی بماند. برای انجام این کار، زیرلایه حاوی بلور کلوئیدی، در داخل کوره با شیب تغییرات دمایی ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه از دمای اتاق تا دمای نهایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. پس از آماده شدن اوپال معکوس، قلع (II) کلرید و منیزیم کلرید، هر کدام به مقدار مناسب با آب مقطر دو بار یونیزه حل شده و محلول‌هایی با غلظت ۰/۰۰۲ مولار (M) تهیه می‌شود که این محلول‌ها ۵ بار با حجم ۲۰ میکرولیتر، به ساختارهای اوپال معکوس تزریق می‌شوند.

شکل ۱، شماتیکی از مراحل ساخت بلور فوتونی اوپال معکوس سیلیکا به روش خودآرایی همزمان را نمایش می‌دهد.



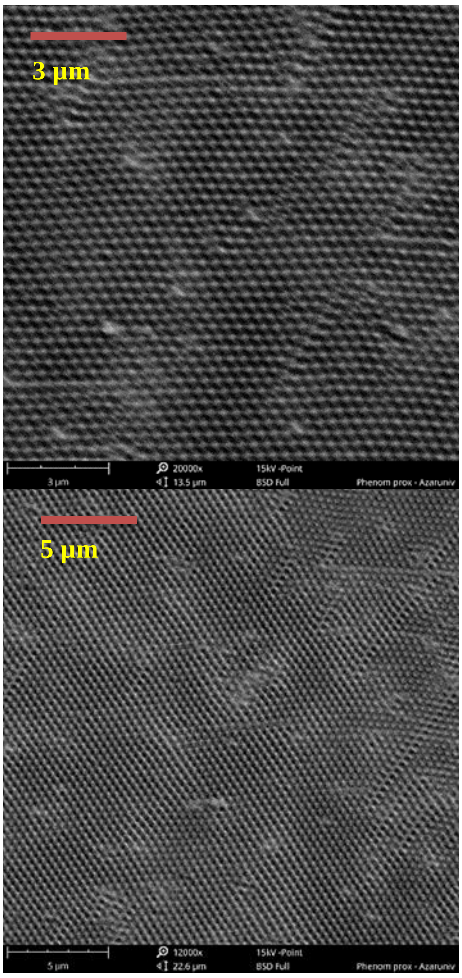
شکل ۱- مراحل ساخت بلور فوتونی اوپال معکوس سیلیکا به روش خودآرایی همزمان

نتایج و بحث

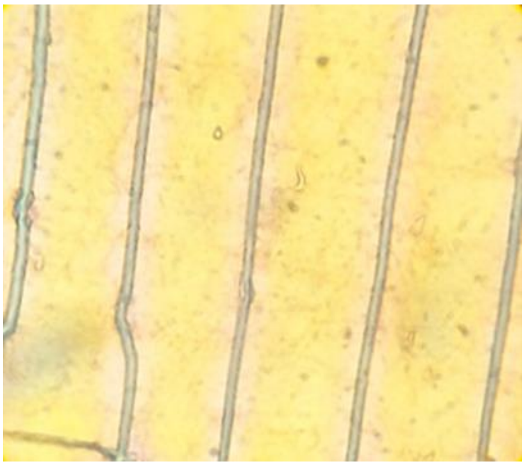
برای بررسی ساختار و ویژگی‌های اوپال‌های معکوس سیلیکای ساخته شده، از روش‌های تصویربرداری و طیف‌سنجی استفاده شده است. شکل ۲ تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را نشان می‌دهد. همان-طور که در این شکل مشاهده می‌شود، اوپال‌های معکوس ساخته شده، سطح متخلخل منظمی دارند و دارای ساختاری یکنواخت با میزان ترک خوردگی و نواقص بسیار کم هستند.

شکل ۳، تصویر گرفته شده از ساختار اوپال معکوس با میکروسکوپ نوری با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر را نمایش می‌دهد.

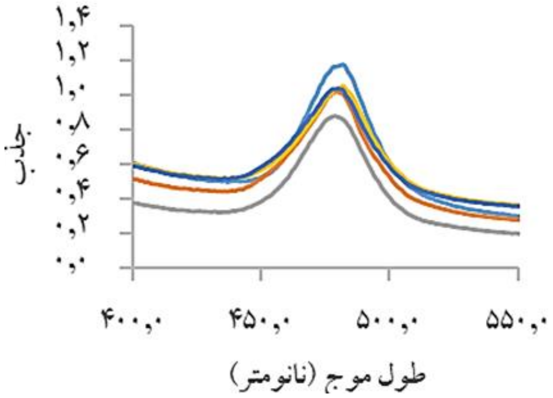
در شکل ۴، طیف جذبی از نقاط مختلف اوپال معکوس سیلیکا نشان داده شده است. تشابه طیف‌های گرفته شده از نقاط مختلف ساختار اوپال معکوس سیلیکا، یکنواختی ساختار آن را نشان می‌دهد. گاف باند فوتونی اوپال معکوس ساخته شده در محدوده طول موجی ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر قرار گرفته است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از اوپال معکوس سیلیکا



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر از سطح اوپال معکوس سیلیکا

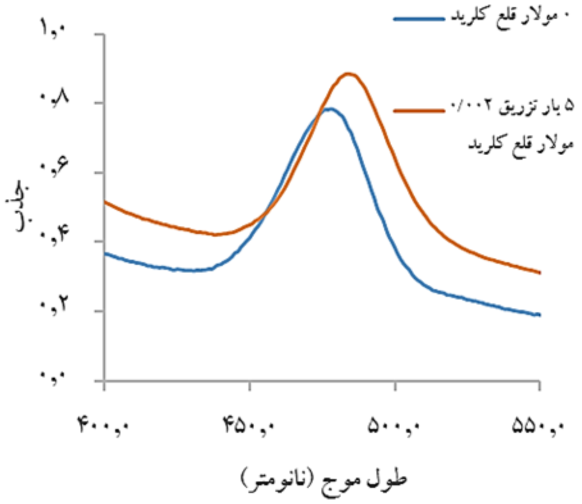


شکل ٤- طیف جذبی از اوپال معکوس سیلیکا در نقاط مختلف

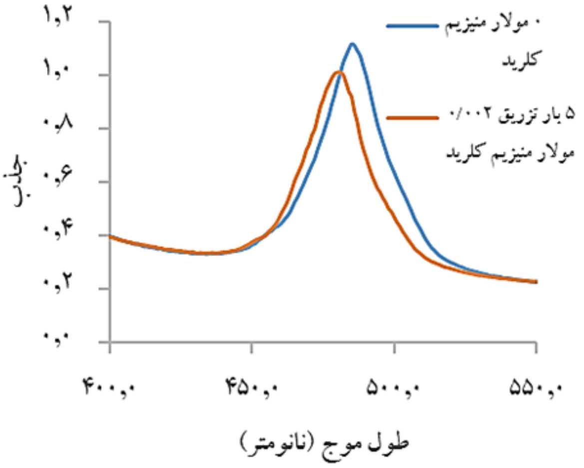
برای بررسی و مقایسه عملکرد حسگری اوپال‌های معکوس ساخته شده نسبت به نمک‌های مختلف، طیف جذبی از ساختار آن‌ها قبل و بعد از تزریق محلول‌های قلع (II) کلرید و منیزیم کلرید با غلظت ۰/۰۰۲ مولار، مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور کاهش خطای اندازه‌گیری بر روی طیف‌های گرفته شده، از نقطه مشخص شده، ۵ بار طیف گرفته شد و میانگین طیف‌های حاصل، به‌عنوان طیف جذبی گرفته شده از نقطه مشخص شده بر روی اوپال‌های معکوس، در نظر گرفته شد. در شکل‌های ۵ و ۶، میانگین طیف‌های جذبی از اوپال‌های معکوس سیلیکا قبل و بعد از تزریق محلول قلع (II) کلرید و محلول منیزیم کلرید نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پس از تزریق محلول قلع (II) کلرید، جابه‌جایی قرمز در طول موج بیشینه جذبی از ساختار اوپال معکوس از طول موج ۴۷۸ نانومتر به طول موج ۴۸۴ نانومتر رخ داده است. این جابه‌جایی در طول موج بیشینه جذبی به دلیل تغییر ضریب شکست ماده‌ی پر کننده‌ی ساختار اوپال معکوس است که بر اثر تزریق محلول قلع (II) کلرید با ضریب شکست بالاتر و متفاوت از ضریب شکست حفره‌های هوای ساختار اوپال معکوس و در نتیجه افزایش ضریب شکست محیط داخل حفره‌ها رخ می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، پس از تزریق محلول منیزیم کلرید، جابه‌جایی آبی در طول موج بیشینه جذبی از ساختار اوپال معکوس از طول موج ۴۸۵ نانومتر به طول موج ۴۸۰ نانومتر رخ داده است.



شکل ٥- میانگین طیف‌های جذبی از اوپال معکوس سیلیکا قبل و بعد از تزریق محلول قلع (II) کلرید



شکل ٦- میانگین طیف‌های جذبی از اوپال معکوس سیلیکا قبل و بعد از تزریق محلول منیزیم کلرید

طبق رابطه زیر، حساسیت یک حسگر (S) به‌صورت نسبت تغییرات طول موج به تغییرات غلظت محلول تزریق شده به اوپال معکوس بیان می‌شود.

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta C_M} \quad (۱)$$

به ازای تزریق قلع (II) کلرید با غلظت ۰/۰۰۲ مولار، جابه‌جایی طول موج بیشینه جذبی اوپال معکوس نسبت به حالت قبل از تزریق به اندازه ۶ نانومتر است. با توجه به تعریف حساسیت حسگر، این حسگر در آزمایش انجام شده دارای حساسیت ۳ نانومتر بر واحد غلظت (nm/mM) است.

به ازای تزریق منیزیم کلرید با غلظت ۰/۰۰۲ مولار، جابه‌جایی طول موج بیشینه جذبی اوپال معکوس ۵ نانومتر است که برای حسگر اوپال معکوس سیلیکا نسبت به محلول منیزیم کلرید، نمایانگر حساسیت به اندازه ۲/۵ نانومتر بر واحد غلظت است.

همچنین، جابه‌جایی آبی و قرمز پیک جذبی اوپال معکوس، بدون توجه به میزان جابه‌جایی، فاکتور بسیار حائز اهمیتی در شناسایی نمک‌های مورد استفاده می‌باشد.

نتیجه گیری

در این مقاله، بلورهای فوتونی اوپال معکوس سیلیکا به منظور استفاده به‌عنوان حسگر شیمیایی ساخته شد. برای این منظور، بلور فوتونی سه بعدی اوپال معکوس از جنس سیلیکا از پیش‌ماده سیلیکا و میکروکرات PMMA به روش خودآرایی همزمان ساخته شد. برای بررسی و مقایسه حسگری اوپال‌های معکوس در برابر نمک‌های مختلف، محلول نمک‌های قلع (II) کلرید و منیزیم کلرید با غلظت ۰/۰۰۲ مولار، به اوپال‌های معکوس تزریق شد و طیف جذبی از ساختار اوپال‌های معکوس، قبل و بعد از تزریق نمک‌ها بررسی شد. به ازای تزریق نمک‌ها با غلظت ۰/۰۰۲ مولار، در ساختار حاوی قلع (II) کلرید، جابه‌جایی قرمز در طول موج بیشینه جذبی به اندازه ۶ نانومتر بود که نمایانگر حساسیت به اندازه ۳ نانومتر بر واحد غلظت است. جابه‌جایی آبی در طول موج بیشینه جذبی از اوپال معکوس حاوی منیزیم کلرید، به اندازه ۵ نانومتر بود که معادل حساسیتی به اندازه ۲/۵ نانومتر بر واحد غلظت است. بلور فوتونی اوپال معکوس سیلیکا به‌عنوان یک حسگر شیمیایی با توجه به نوع و ضریب شکست نمک، حساسیت متفاوتی می‌تواند از خود نشان دهد که با کالیبره کردن میزان جابه‌جایی گاف باند فوتونی اوپال معکوس سیلیکا برای نمک‌های مختلف، می‌توان نوع نمک مجهول تزریق شده در اوپال معکوس را با دقت خوبی شناسایی کرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله، تشکر ویژه از آقای دکتر علیرضا امانی قدیم دارند که امکانات آزمایشگاه شیمی کاربردی و طیف سنج UV-Vis را در اختیار ایشان قرار داد.

منابع

[1] Chiappini A., L. T. N. Tran, P. M. Trejo-Garcia, L. Zur, A. Lukowiak, M. Ferrari, G. C. Righini, Photonic crystal stimuli-responsive chromatic sensors: a short review, *Micromachins, 11(3):* 290 (2020).
[2] Fenzle C., Hirsch T., Wolfbeis O.S., Photonic crystals for chemical sensing and biosensing, *Angew. Chem. Int. Ed., 53(13):* 3318-3335 (2014).
[3] Bayat F., Chaghamirzaei P., Nikniazi A., Ahmadi-Kandjani S., Rashidi M.-R., Tajalli H., Optimizing the concentration of colloidal suspensions in convective assembly of centimeter-sized uniform monolayer colloidal crystals, *Appl. Surf. Sci., 434:* 898-904 (2018).
[4] Chaghamirzaei P., Raeyani D., Khosravi A., Allahveisi S., Abdollahi-Kia B., Bayat F., Olyaeefar B., Ahmadi-Kandjani S., Real-time detection of gas and chemical vapor flows by silica inverse-opals, *IEEE Sens., 19(18):* 7961-7967 (2019).
[5] Waterhouse G.I.N., Waterland M.R., Opal and inverse opal photonic crystals: fabrication and characterization, *Polyhedron, 26(2):* 356-368 (2007).
[6] Hatton B., Mishchenko L., Davis S., Sandhage K.H., Aizenberg J., Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films, *Proc. Nat. Acad. Sci., 107(23):* 10354-10359 (2010).
[7] Liu B.-T., Lin Y.-L., Huang S.-X., Photonic bandgap of inverse opals prepared from core-shell spheres, *Nanoscale. Res. Lett., 7(1):* 457 (2012).
[8] Amrehn S., Wu X., Schumacher C., Wagner T., Photonic crystal-based fluid sensors: toward practical application, *Phys. Status. Solidi A., 212(6):* 1266-1272 (2015).
[9] Yu J., Lei J., Wang L., Zhang J., Liu Y., TiO_2 inverse opal photonic crystals: synthesis, modification, and applications – a review, *J. Alloys Compounds, 769:* 740-757 (2018).
[10] Pernico R., Adamo G., Stivala S., Parisi A., Bussacca A.C., Sabatino M.A., D'Acquisto L., Dispenza C., Opals infiltrated with a stimuli-responsive hydrogel for ethanol vapor sensing, *Opt. Express, 3(1):* 1820-1833 (2013).

Comparison of Silica Inverse Opal Sensing Response for Tin (II) Chloride and Magnesium Chloride

Samira As'adi Harab [a], Zahra Ayazi [a], Farzaneh Bayat [b]*

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this work, silica inverse opal photonic crystals were fabricated using coassembly method. The inverse opals were used as a chemical sensor to detect tin (II) chloride and magnesium chloride solutions. To evaluate and compare the sensing performance of inverse opals for two different salts, solutions containing tin (II) chloride and magnesium chloride with a concentration of 0.002 molar were injected into inverse opals, 5 times. By examining the absorption spectrum of the structure of inverse opals containing salt solutions, at the maximum absorption wavelength of the inverse opals relative to the pre-injection state, a redshift of 6 nm for the inverse opal containing tin (II) chloride and blueshift of 5 nm for the inverse opal containing magnesium chloride was observed, which indicates the sensitivity of 3 and 2.5 nanometer per concentration unit in the experiment performed, respectively.

Keywords: Inverse opals; Photonic crystals; Chemical sensors; Coassembly Method

*Corresponding author: f.bayat@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۰۸۵

تاثیر غلظت پلیمر لایه ساپورت در عملکرد فیلتراسیون غشاهای کامپوزیتی لایه نازک

نیلوفر فتحی مجد، مهدیه صفرپور*

دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی

چکیده: *امروزه غشاها جایگاه ویژه‌ای در فرآیندهای جداسازی پیدا کرده‌اند. از جمله کاربردهای آن‌ها می‌توان به صنایع غذایی، صنایع شیمیایی، صنایع داروسازی، فرآیندهای تصفیه آب، پالایشگاه‌ها و... اشاره کرد. غشاهای کامپوزیتی حداقل از دو عنصر ساختاری که از مواد مختلف ساخته شده‌اند، تشکیل می‌شوند. در این مقاله تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمر پلی سولفون بر روی خواص غشایی از جمله فلاکس و انتخاب‌پذیری بررسی شده است. غشاهای ساپورت مورد استفاده، توسط روش وارونگی فاز و با غلظت‌های: ۲۰، ۱۸ و ۱۶درصد وزنی پلیمر تهیه شده‌اند. در نهایت غشاهای لایه نازک کامپوزیتی با تشکیل یک لایه نازک انتخاب‌پذیر از جنس پلی وینیل الکل بر روی غشاهای ساپورت، بوجود آمدند. با بررسی عملکر این غشاها، تاثییر غلظت پلیمر لایه ساپورت برروی عملکرد فیلتراسیون غشایی مشاهده شد. نتایج به‌دست آمده فلاکس آب خالص برای غلظت‌های ۲۰، ۱۸ و ۱۶درصد وزنی پلیمر به ترتیب ۱۶،۲۱ و۲۹ ($l/m^2.h$) و درصد حذف نمک‌های Na_2SO_4 و Nacl برای غلظت‌های ۲۰، ۱۸ و ۱۶درصد وزنی پلیمر به ترتیب ۸۶/۵، ۸۴/۸ و۸۰/۳ درصد و ۳۱/۲، ۱۹/۳ و ۱۸/۱درصد بوده است. با توجه به نتایج به دست‌آمده، با افزایش غلظت پلیمر در این غشاها فلاکس آب خالص کاهش و حذف نمک افزایش می‌یابد.*

واژه های کلیدی: *فیلتراسیون غشایی، غلظت پلیمر، پلی سولفون، غشای کامپوزیتی لایه نازک.*

مقدمه

"غشا فاز نیمه تراوایی است که در مقابل عبور بعضی از ذرات ممانعت ایجاد می‌کند. فرآیندهای غشایی نیز، فرآیندهایی هستند که در آن‌ها با استفاده از یک غشا و اعمال نیروی محرکه خوراکی که مخلوطی از دو یا چند جز می‌باشد به اجزا متفاوتی تقسیم می‌گردد" [۱]. امروزه اکثر غشاهای تجاری رایج با روش تغییر فاز (وارونگی فازی) تهیه می‌شوند. روش وارونگی فاز دومین تکنیک رایج در ساخت غشاهایی است که بیشتر برای تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرند. به دلیل پارامترهای قابل کنترل زیادی که در این روش نسبت به سایر روش های ساخت غشاهای پلیمری وجود دارد، تغییر فاز روشی تطبیق پذیر بوده که می توان انواع ساختارهای غشا را با این روش به دست آورد. در طول این فرآیند به دلیل خارج شدن حلال از محلول پلیمری اولیه و تغییر ترکیب محلول قالبگیری، پلیمر به‌صورت یک فاز جامد منعقد شده و رسوب می‌کند [۲]. خواص غشایی، معمولا تحت تاثیر مواد سازنده غشا و ساختار غشا قرار می‌گیرد. برای این که یک غشا در عملیات جداسازی مربوطه کارایی لازم را داشته باشد باید دارای ویژگی‌هایی باشد که از مهم‌ترین این ویژگی‌ها نفوذ پزیری و انتخاب پذیری است که عملکرد نهایی غشا توسط آن‌ها تعیین می‌شود. هرچه‌قدر فلاکس در یک غشا با توجه به نیروی محرکه

*Safarpour@yahoo.com

اعمالی کمتر، زیاد باشد آن غشا از نظر اقتصادی به صرفه‌تر است. خاصیت انتخاب‌گری غشا نیز بیان‌گر میزان جداسازی است. این خاصیت غشا به شدت بستگی به بار سطحی و تخلخل غشا دارد. غشاهایی با انتخاب‌پذیری بالا، به دلیل میزان جداسازی بیشتر و در نهایت توانایی تولید محصول خالص‌تر معمولا غشاهای دلخواه‌تری هستند. پایداری شیمیایی و حرارتی نیز فاکتورهای مهمی هستند که باید هنگام انتخاب مواد اولیه در نظر گرفته شوند، زیرا دما و غلظت بر خاصیت انتخاب‌گری غشا تاثیر مستقیم دارند [۳]. همانطور که اشاره شد، یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی که ساختار و عملکرد نهایی غشا را تحت تاثیر قرار می‌دهد غلظت پلیمر در محلول پلیمری می‌باشد. افزایش غلظت پلیمر در محلول پلیمری موجب می‌شود تا پلیمر بیشتری در لایه‌های فیلم پلیمری وجود داشته باشد و بعد از خارج شدن حلال نیز این میزان پلیمر در ساختار نهایی غشا همچنان وجود دارد در نتیجه غشایی متراکم تر و با درصد تخلخل کمتر ساخته می‌شود. قرارگیری فیلم پلیمری در تماس با هوا قبل از غوطه‌ور شدن در حمام انعقاد هم اثری شبیه افزایش غلظت دارد، زیرا با بالا رفتن زمان تبخیر حلال، پلیمر بیشتری در لایه های مختلف فیلم پلیمری باقی می‌ماند یعنی غلظت پلیمر زیادتر می‌شود [۴]. در ویسکوزیته بالا محلول پلیمری بشدت می‌تواند مانع از جابجایی حلال و غیرحلال حین فرآیند تغییر فاز گردد و زمان جدایش فازی و در نتیجه سرعت رسوب‌دهی را افزایش دهد. بنابراین می‌تواند به عنوان یک پارامتر مهم و موثر در سرعت رسوب‌دهی مد نظر باشد. در غشاهای غیر متخلخل که در نتیجه امتزاج پذیری پائین حلال و غیرحلال بدست می‌آیند، اثر غلظت پلیمر بیشتر می‌باشد. هنگامیکه زمان جدایش فازی مایع-مایع به تاخیر می‌افتد، یعنی جدایش کامل فازها از هم با زمان بیشتری انجام می‌گیرد، فصل مشترک موجود بین فیلم پلیمری و غیر حلال در حمام انعقاد افزایش پیدا می‌کند، لذا اولین هسته‌های رسوب یافته در لایه‌های پایین‌تری از فیلم پلیمری و در فاصله بیشتری از سطح مشترک تشکیل می‌گردند. بنابراین ضخامت لایه متراکم جداساز با افزایش غلظت پلیمر در محلول افزایش پیدا می‌کند [۵]. در این کار پژوهشی هدف تهیه غشاهای کامپوزیتی‌لایه نازک با غلظت‌های متفاوت پلیمر پلی سولفون در غشا ساپورت و بررسی اثر آن برروی عملکرد فیلتراسیون این غشاهاست.

بخش تجربی

ساخت غشای ساپورت: برای ساخت غشاهای صفحه‌ای از روش وارونگی فازی با تکنیک غوطه‌وری استفاده شد. به این ترتیب که در مرحله اول حلال دی متیل استامید بعد از توزین داخل ظرف شیشه‌ای مورد نظر ریخته شده و سپس پلیمر پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل حفره‌زا بر روی آن اضافه شد و بعد از مخلوط شدن به مدت تقریبا ده دقیقه پلیمر پلی سولفون با درصدهای وزنی مختلف (۲۰، ۱۸ و ۱۶ درصد وزنی) به محتوای ظرف شیشه‌ای افزوده شد. محتویات شیشه به مدت ۱۲ ساعت همزده شد و در نهایت محلولی یکنواخت به دست آمد. پس از گاززدایی محلول حاصل با قرارگیری آن در محل ساکن به مدت ۱۲ ساعت، در مرحله دوم فیلمی از محلول پلیمری بر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز و عاری از هرگونه خراشیدگی با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر کشیده شد و بلافاصله در حمام انعقاد که حاوی آب به عنوان ضد حلال است، غوطه‌ور شد. بعد از گذشت چند دقیقه و با رسوب پلیمر در داخل حمام انعقاد غشای مورد نظر تشکیل شد.

ساخت غشای کامپوزیتی لایه نازک: پس از آماده شدن غشاهای ساپورت، با انجام اصلاح سطحی روی این غشاها عملکرد آن‌ها از جمله خواص جداسازی و تراوش‌پذیری، بهبود داده شد. به این منظور ابتدا ۰/۱ درصد وزنی پلیمر پلی وینیل الکل در آب مقطر و در دمای ۸۰ الی ۹۰ درجه سانتی گراد حل شد. بعد از حل شدن کامل پلیمر و تاحدودی پایین آمدن دمای محلول مقدار مشخصی گلوتارآلدهید به عنوان عامل کراسلینک کنند به محلول اضافه شد. واکنش بین پلیمر و کراسلینکر در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد بنابراین pH محیط باید حدود ۴-۳ باشد. به منظور کنترل pH از محلول HCl با غلظت ۰/۲ مولار استفاده شد. سپس غشاهای ساپورت از پیش تهیه به مدت ۸ الی ۱۰ دقیقه در داخل محلول اصلاح غوطه‌ور شدند و به این ترتیب لایه بسیار نازکی از پلیمر پلی وینیل الکل روی سطح غشاهای ساپورت رسوب کرد و

غشاهای لایه نازک کامپوزیتی تشکیل شدند. سپس غشاها در آون و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد، تا از تبخیر حلال و تکمیل پیوند لایه نازک روی غشاهای ساپورت اطمینان حاصل شود.

عملکرد فیلتراسیون غشاها: عملکرد فیلتراسیون غشاهای تهیه شده از نظر فلاکس و میزان جداسازی در یک سیتم ته بسته مورد برسی قرار گرفت و تاثیر درصدهای وزنی مختلف پلیمر پلی سولفون بر روی عملکرد غشاها مشخص شد. بدین ترتیب شار آب خالص از طریق رابطه (۱) محاسبه شد [۶].

$$Jw = \frac{V}{A \times \Delta t}$$

رابطه (۱)

در این رابطه Jw شار عبوری [L/m².h]، V حجم [mL]، A مساحت غشا [m²] و Δt زمان جمع آوری حجم شار عبوری [h] است.

خواص پس‌زنی غشاها با غلظت‌های مختلف پلی سولفون نیز مورد آزمایش قرار گرفت، که به این ترتیب با ساخت محلولی‌هایی با غلظت ۱۰۰ ppm از نمک‌های Na_2So_4 و NaCl تست جداسازی نمک انجام شد. تست جداسازی نمک انجام شده و میزان جداسازی از رابطه (۲) به‌دست آمد:

$$Retention[\%] = \left(1 - \frac{Cf}{C0}\right) \times 100$$

رابطه (۲)

که در این رابطه C_0 به معنای غلظت نمک در محلول خوراک و C_f نشان دهنده غلظت محلول نمک در پرمیت خروجی است.

نتایج و بحث

اثر غلظت پلی سولفون لایه ساپورت بر شار آب غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک در فشار ۴-۳ (Bar) در جدول ۱ نمایش داده شده است. براساس نتایج به‌دست آمده فلاکس آب خالص با افزایش میزان پلیمر پلی سولفون کاهش پیدا کرد، که این به تشکیل اندازه منافذ غشا کوچک‌تر در غلظت‌های بالاتر پلی سولفون نسبت داده می‌شود. با افزایش غلظت پلی سولفون، ویسکوزیته محلول غشایی افزایش می‌یابد که رشد منافذ غشا را مهار و در نتیجه به کاهش فلاکس آب خالص کمک می کند [۷].

جدول ۱- تاثیر غلظت پلیمر در غشا ساپورت بر فلاکس آب مقطر.

درصد پلی سولفون در غشای ساپورت (wt%)	فلاکس آب مقطر (L/m².h)
۱۶	29 ± 2
۱۸	۲۱ ± ۶
۲۰	۱۶ ± ۲

در غلظت‌های پایین‌تر که غشا دارای اندازه منافذ بزرگ‌تری است، مقاومت در برابر انتقال جرم در غشاها کمتر است. بنابراین مواد موجود در خوراک می‌توانند به راحتی از غشا عبور کنند و این باعث کاهش جداسازی و افزایش فلاکس در غشاها می‌شود [۸، ۹]. اثر غلظت پلی سولفون بر جداسازی نمک‌های Na_2So_4 و NaCl در جدول ۲ و۳ نمایش داده شده است.

جدول ۲- تاثیر غلظت پلیمر د غشا ساپورت بر درصد حذف نمک Na_2So_4.

درصد پلی سولفون در غشای ساپورت (wt%)	درصد حذف نمک Na_2So_4
16	۸۰/۳ ± ۰
18	۸۴/۸ ± ۱/۶
20	۸۶/۵ ± ۱/۳

جدول ۳- تاثیر غلظت پلیمر بر درصد حذف نمک NaCl.

درصد پلی سولفون در غشای ساپورت (wt%)	درصد حذف نمک NaCl
16	۱۸/۱ ± ۱/۳
18	۱۹/۳ ± ۰
20	۳۱/۲ ± ۸

با توجه به نتایج نمایش داده شده در جدول ۲ و۳، مشخص شد که با افزایش غلظت پلیمر پلی سولفون در غشا ساپورت، درصد حذف نمک‌های Na_2SO_4 و NaCl توسط غشاهای لایه نازک کامپوزیتی نیز افزایش پیدا کرده است. که این در نتیجه تشکیل

منافذ کوچک‌تر در غشا ساپورت و مقاومت بیشتر در برابر انتقال جرم در این غشاهاست.

نتیجه گیری

نتایج به‌دست آمده از تست فلاکس آب مقطر برای غشاهای حاوی ۲۰، ۱۸ و۱۶ درصد وزنی پلیمر پلی سولفون به ترتیب ۱۶، ۲۱ و ۲۹ ($L/m^2.h$) بود. بر این اساس مشخص شده که افزایش غلظت پلی‌سولفون در محلول فیلم کشی فلاکس آب خالص را به‌دلیل تشکیل اندازه منافذ کوچک‌تر کاهش داده است. همچنین نتایج تست حذف نمک غشاهای حاوی ۲۰، ۱۸ و ۱۶ درصد وزنی پلیمر پلی سولفون برای نمک Na_2SO_4 به ترتیب ۸۶/۵، ۸۴/۸، و۸۰/۳ درصد و برای نمک NaCl به ترتیب ۳۱/۲، ۱۹/۳ و ۱۸/۱ درصد بوده است. این نتایج نشان می‌دهند که این کاهش شار و کاهش اندازه منافذ باعث افزایش درصد حذف نمک در این غشاها شده است. افزایش غلظت پلی‌سولفون همچنین رفتار گرفتگی غشاها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. غلظت زیاد این پلیمر باعث افزایش آبگریزی و همچنین مقاومت بیشتر در انتقال جرم می‌شود که در نهایت غشاها را بیشتر مستعد گرفتگی می کند.

منابع

[1] Baker, R. W. (2001). Membrane Technology. Encyclopedia of Polymer Science and Technology.

[2] L.K. Wang, J.P. Chen, Y. Hung, N.K. Shammas, Membrane and Desalination Technologies, Springer,2008.

[3] Baker, R.W.; Cussler, E.L.; Eykamp, W.; Koros, W.J.; Riley, R.L.; Strathmann, H. Membrane Separation Systems-Recent Developments and Future Directions, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1991.

[4] Wilf M, TechT. Membrane types and factors affecting membrane performance. Advanced Membrane Technologies Stanford University;2008, 92 pp.

[5] Yang, S. and Z. Liu, Preparation and characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. Journal of membrane science, 2003. 222(1-2): p. 87-98.

[6] GADEKAR, M.R., AHAMMED, M.M., Desalin. Water Treat., 57, 2016, p. 26392-26400.

[7] P. Machado, A. Habert and C. Borges, J. Mem. Sci., 155 (2), 171-183 (1999).

[8] M. Mulder, (Kluwer Academic Publishers, 1996).

[9] A. R. Costa and M. N. de Pinho, Desalination 145 (1), 299-304 (2002).

The Effect of Polymer Concentration in the Support Layer on Performance of Thin Film Composite Membranes

Niloufar Fathi Majd, Mahdie Safarpour

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract: Nowadays, synthetic membranes have been used successfully in a wide variety of large-scale industrial applications. The rapid adoption of membranes in industry resulted from breakthrough developments in (i) membrane materials, (ii) membrane structures, and (iii) large-scale membrane production methods. Composite membranes are made of at least two structural elements made of different materials. In this paper, the effect of different concentrations of polysulfone polymer on thin film composite membrane properties including flux and selectivity has been investigated. The support membranes were prepared by phase-inversion method with concentrations of 18, 20 and 16 wt.%. Finally, thin film composite membranes were made by forming a thin selective layer of polyvinyl alcohol on the support membranes. By examining the performance of these membranes, the effect of the concentration of the support layer polymer on the membrane filtration performance was observed. The results of pure water flux for concentrations of 20, 18 and 16 wt.% of the polymer were 21, 16 and 29 (l / m2.h), respectively, and the percentage of Na_2So_4 and NaCl salt removal for concentrations of 20, 18 and 16 wt.% of the polymer respectively were 86.5 ,84.8 and 80.3 % and 31.2, 19.3 and 18.1%. According to the obtained results, with increasing the polymer concentration in these membranes, the pure water flux decreases and the salt removal increases.

Keywords: Membrane filtration; Polymer concentration; Polysulfone; Thin film composite membrane.

*Corresponding author: Safarpour_@yahoo.com

مقاله ۱۰۸۶

سنتز و شناسایی نانو ساختار پلیمر کوئوردیناسیونی سرب (II) با لیگاندی از مشتقات پیریدیل ترپیریدین به روش اولتراسونیک

عاطفه حقی خواجه غیاثی[۱]، ربابه علیزاده[۱*]، وحید امانی[۲]

۱-دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان ،صندوق پستی۳۶۴-۳۶۷۱۵، ایران

۲ -گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده: *پلیمر کوئوردیناسیونی جدیدی از سرب (II) $[Pb_2 Br_4 (L)(DMSO)]_n$ (L = ۴′-(۳-پیریدیل)-۲،۲′:۶′،۲″-ترپیریدین) تحت شرایط آزمایشگاهی دما و زمان مختلف به روش اولتراسونیک سنتز شده است. در مقایسه با تکنیک های سنتی و جدیدا توسعه یافته رویکرد سونو شیمیایی برای ساخت پلیمرهای کوئوردینا سیونی، ساده تر، راحت تر و قابل کنترل است. استفاده از اولترا سونیک برای سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیون فلز-آلی اکنون در زمره یکی از ابزارهای قدرتمند در تهیه و آماده سازی پلیمرهای کوئوردیناسیون قرار گرفته است. در این کار تحقیقاتی، ساختارهای نانو و میکرو ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FSEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی FTIR و تجزیه و تحلیل های بنیادی مشخص شده است. دو کمپلکس نانو ذره در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و زمان ۶۰ دقیقه و میکرو ذره در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و زمان ۳۰ دقیقه مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *نانو ، سرب (II)، پیریدیل ترپیریدین، پلیمر کوئوردیناسیونی، روش اولتراسونیک*

مقدمه

طراحی و سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی فلز به دلیل توپولوژی‌های متنوع و کاربردهای بالقوه آنها در مواد الکترونیکی هوشمند، مغناطیسی، ریز متخلخل با ساختارها، خصوصیات و واکنش های خاص مورد توجه بوده و به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته‌است. [۱]. تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی دارای ذرات اندازه نانومتر بسیارمورد توجه است ، زیرا خصوصیات منحصر به فرد پلیمرهای کوئوردیناسیونی توسط تعداد زیادی مولکول سطح کنترل می‌شود ، محیطی کاملا متفاوت از آنچه در یک کریستال بزرگ وجود دارد. به طور کلی، کنترل رشد مواد در مقیاس زیر میکرومتر در زمینه نوظهور فناوری نانو از اهمیت اساسی برخوردار است [۲]. اگرچه تلاش قابل توجهی به سنتز کنترل شده ذرات در مقیاس نانو از فلزات ، اکسیدها ، سولفیدها و مواد سرامیکی اختصاص یافته است ، اما توجه کمی به تاریخ نانو ذرات ترکیبات ابر مولکولی مانند پلیمرهای کوئوردیناسیونی متمرکز شده است. این مقاله شامل سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی جدیدی از سرب (II) در مقیاس نانو به روش اولترا سونیک میبا شد. یکی از روش‌های مؤثر که در سال‌های اخیر برای سنتز مواد نانو ساختار مورد توجه قرار گرفته است، سونوشیمی یا استفاده از امواج فراصوت برای انجام

*r.alizadeh@du.ac.ir; robabeh_alizadeh@yahoo.com

واکنش‌های شیمیایی است. اساس به وجود آمدن این تکنیک بر پایه فرایندی به نام حفره‌زایی است که موجب ایجاد دما و فشار موضعی خیلی زیاد (فشاری معادل ۲۰۰ بار و دمای موضعی حدود ۴۵۰۰ درجه سانتیگراد) در محیط واکنش می‌شود. این فرایند شامل ایجاد، رشد تدریجی و در نهایت انفجار یک سری حباب ها در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول است که موجب تولید موج ضربه‌ای می‌شود. انرژی ناشی از این موج ضربه‌ای برای شکستن پیوندهای کووالانسی، همگن‌سازی و انجام برخی واکنش‌های شیمیایی مخصوصاً سنتز نانوذرات، سنتز مواد آلی و... استفاده می‌شود [۳]. در مقایسه با تکنیک های سنتی و جدیدا توسعه یافته رویکرد سونو شیمیایی برای ساخت پلیمرهای کوئوردینا سیونی، ساده تر، راحت تر و قابل کنترل است. استفاده از اولتراسونیک برای سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیون فلز-آلی اکنون در زمره یکی از ابزار های قدرتمند در تهیه و آماده سازی پلیمر های کوئوردیناسیون قرار گرفته است.

بخش تجربی

همه معرف ها و حلال ها برای سنتز و تجزیه و تحلیل در دسترس بوده و به همان صورت دریافت شده استفاده شد. ژنراتور فراصوت چند موج Bandelin ، مدل DT510H Berlin، با کارکرد ۳۵ کیلو هرتز با حداکثر توان خروجی ۶۴۰ وات ، برای تابش اولتراسونیک استفاده شد. نقاط ذوب با دستگاه تعیین نقطه ذوب Electromental مدل Buchi B-540 اندازه گیری شد. اندازه گیری پراش پودر اشعه ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج X'pert تولید شده دستگاه ساخت شرکت Panalytical از کشور هلند و مدل آن X'Pert Pro و قادر به انجام آنالیز فازی بصورت کیفی می باشد. جهت تجزیه و تحلیل و شناسایی فازهای موجود در نمونه از نرم افزار قدرتمند X'Pert Highscore استفاده شده است. این نرم افزار جهت شناسایی فازهای موجود در نمونه از بانک اطلاعاتی PDF-2 Powder Diffraction File (که شامل بیش از ۱۶۰۰۰۰ گراف می باشد) به عنوان مرجع بهره می گیرد. اندازه کریستالیت نمونه های انتخاب شده با استفاده از فرمول شرر تخمین زده شد. طیف IR با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin – Elmer 597 و Nicolet 510P ثبت شد. این نمونه ها با میکرو سکوپ الکترونی روبشی FESEM (zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300-HV) با پوشش طلا مشخص شدند.

روش تهیه لیگاند ′٤-(٣-پیریدیل)-٢،′٢:′٦،″٢-ترپیریدین

به منظور تهیه ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین، ترکیب‌های ۳-پیریدین کربوکسالدهید (۱/۹۹ mmol) و ۲-استیل پیریدین (۴/۷۵ mmol) و هیدروکسید سدیم (۲/۴ g و ۶۰mmol) درون هاون ساییده شد که پودر قرمز مایل به نارنجی رنگ حاصل شد. سپس مخلوط آمونیوم استات (۷/۹۰g~ ۷/۷۵ و ۱۰۲/۴۹ mmol) و اسید استیک (۳۱/۲۵mmol) به صورت سوسپانسیون با پودر ترکیب شد و پس از هم زدن محلول قهوه ای تیره بدست آمد. سپس تحت تقطیر برگشتی در حمام روغن با دمای بین ۹۴ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱/۵ ساعت محلول سبز رنگی به‌دست آمد. به محلول سبزرنگ ۱۴۰ mmol آب مقطر اضافه و رسوب گیری انجام شد. برای تبلور مجدد لیگاند سنتز شده از ۱۰۵ ml اتانول استفاده شد و سپس تک بلور مناسب به روش تبخیر آهسته تهیه شد.

نقطه ذوب ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین: ۲۱۴°C

روش سنتز کمپلکس $[Pb_2Br_4(L)(DMSO)]_n$ به روش اولتراسونیک

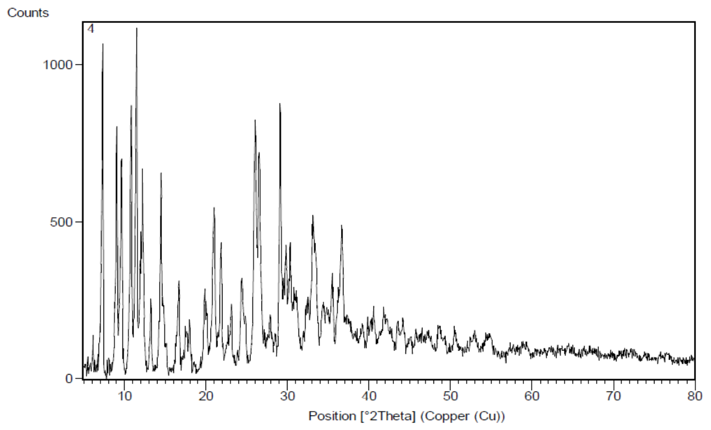
دو نمونه نانو و میکرو ساختار $[Pb_2Br_4(L)(DMSO)]_n$ توسط فرآیند سونوشیمی تهیه شد. در مرحله اول به منظور تهیه

کمپلکس اول (۰/۰۹۶g و 0/288 mmol) نمک سرب(II) برمید در ml ۵ متانول و (۰/۰۹g و 0/288 mmol) لیگاند در ۱۰ ml متانول حل شد و پس از افزودن محلول لیگاند به فلز به‌صورت قطره قطره محلولی کدر به‌دست آمد، در حین هم زدن قطره قطره دی متیل سولفوکساید اضافه و محلول کلوییدی به‌د ست آمد و ر سوب ته نشین می شود و سپس به مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد در د ستگاه اولتراسونیک قرار داده شد و کمپلکس دوم مانند روند کمپلکس اول و در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۶۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد . به دنبال روند فوق، نقش دما و زمان مورد مطالعه قرار گرفته است.

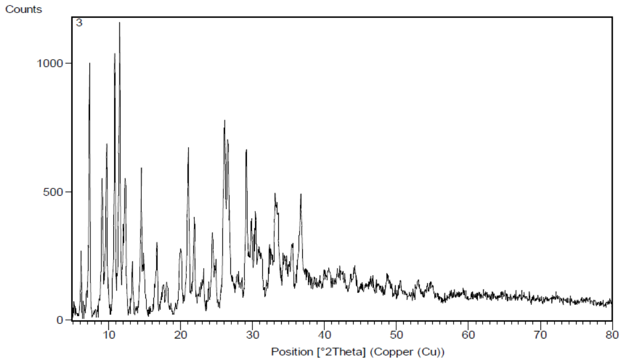
نتایج و بحث

مروری بر روش مورد استفاده برای سنتز نانو کمپلکس $[Pb_2Br_4(L)(DMSO)]_n$ که با واکنش لیگاند (′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین = L) و نمک سرب(II) برمید در متانول و دی متیل سولفوکساید بدست آمد.ضمن استفاده از لیگاند ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین و نمک سرب(II) برمید پلیمر کوئوردیناسیونی جدید $[Pb_2Br_4(L)(DMSO)]_n$ حاصل شد. کمپلکس فوق درهوا پایدار و نقطه ذوب ۳۴۰ درجه سانتی گراد داشته و درحلال DMSO محلول است. نانو ساختار و میکروساختار کمپلکس‌های جدید در اثر تابش اولتراسونیک بدست آمد. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است. مقایسه الگوی XRD نمونه ۱و۲ که توسط فرآیند سونوشیمیایی تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

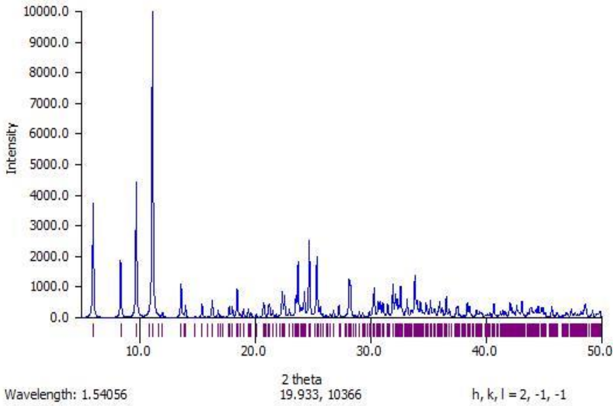
عکس های FESEM نشان می دهد ترکیبات ۱ و ۲ به ترتیب دارای ذرات نانو (شکل ۲) و میکرو ذره (شکل ۳) هستند. در مقایسه الگوی طیف IR مشخص شد که نمونه ۲ نانو شده در دمای ۳۰ درجه و زمان ۶۰ دقیقه پیک های پهن تری نسبت به پیک های نمونه ۱ دارد و پیک های نمونه ۱ نسبت به کمپلکس که در دستگاه اولترا سونیک قرار نگرفته است پیک پهن تری دارد. (شکل ۴)



(a)

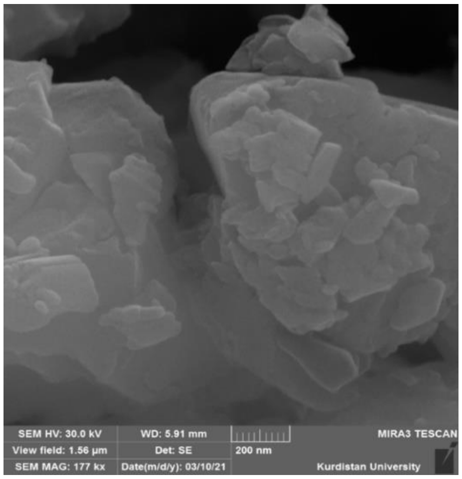


(b)

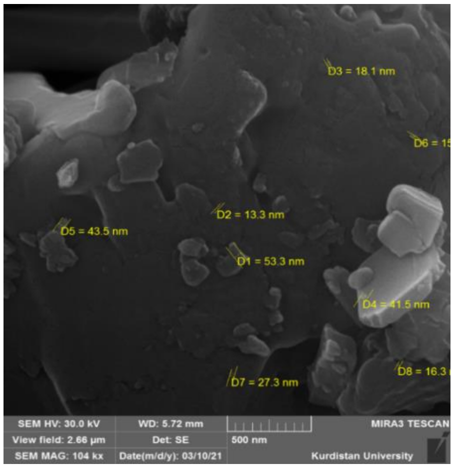


(c)

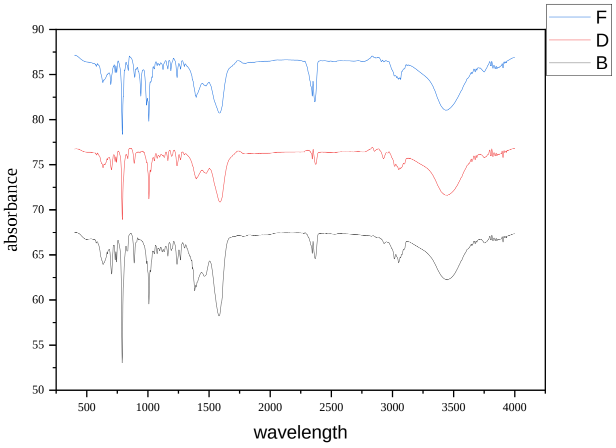
شکل ۱ – (a) الگوی XRD کمپلکس ۱ با دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و زمان ۶۰ دقیقه (b) الگوی XRD کمپلکس ۲ با دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و زمان ۳۰ دقیقه (c)الگوی XRD تک بلور شبیه سازی شده با برنامه مرکوری



شکل۲ – عکس FESEM نانو ذره کمپلکس ۱ با دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و زمان ۶۰ دقیقه



شکل ۳ – عکس FESEM میکرو ذره کمپلکس ۲ با دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و زمان ۳۰ دقیقه



شکل٤- الگوی طیف IR (B) طیف کمپلکس بدون اولتراسونیک (D) طیف نمونه ۱ (F) طیف نمونه ۲

منابع

[1] Mahmoudi G., Morsali A., Hunter A.D., Zeller M., Mercury (II) coordination polymers generated from 1, 4-bis (2 or 3 or 4-pyridyl)-2, 3-diaza-1, 3-butadiene ligands. Cryst. Eng. Comm. 9: 704-714 (2007).

[2] Morsali A., Sadeghzadeh H., Ultrasonic-assisted synthesis of two new nano-structured 3D lead (II) coordination polymers: Precursors for preparation of PbO nano-structures, *Polyhedron 29:* 925–933 (2010).

[3] Morsali A., Hayati P., Sonochemical synthesis of two novel Pb (II) 2D metal coordination polymer complexes: New precursor for facile fabrication of lead (II) oxide/bromide micro-nanostructures, *Ultrason. Sonochem. 42:* 310–319 (2018).

Ultrasonic-Assisted Synthesis & Characterization of Nano-Structured Lead (II) Coordination Polymer with a Pyridyl Terpyridine Derivative Ligand

Atefeh Haghi [a], Robabeh Alizadeh [a]*, Vahid Amani [b]

[a] *School of Chemistry, Damghan University, Damghan, P.O. Box 36715-364, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Shahid Beheshti Campus, Farhangian University, Tehran, Iran*

Abstract

New coordination polymer of lead (II), $[Pb_2Br_4(L)DMSO]_n$, (L=4'-(3-pyridyl)-2,2':6'2"-terpyridyne) under laboratory conditions of different temperature and time, synthesized by ultrasonic method. Compared to traditional and newly developed techniques, the sonochemical approach to making coordination polymers is simpler, easier and more controllable. The use of ultrasonics in the synthesis of metal-organic coordination polymers is now one of the most powerful tools in the preparation of coordination polymers. In this research, the structures of nanoparticles and microparticles have been identified by scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and FTIR spectroscopy. Two complexes of nanoparticles at 30 °C and 60 minutes and microparticles at 30 ° C and 30 minutes were compared and investigated.

Keywords: Lead (II); Pyridyl terpyridine; Coordination Polymer; Ultrasonic method

*Corresponding author: r.alizadeh@du.ac.ir; robabeh_alizadeh@yahoo.com

مقاله ۱۰۸۷

هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حساس به pH بر پایه پلی (*N*–وینیل ایمیدازول)/ اکسید گرافن برای حذف رنگ‌های آنیونی از محلول‌های آبی

سولماز مسعودی[1]، معصومه باقری*[1]، مریم حسینی[2]

۱- گروه شیمی ، دانشکده علوم پایه ، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان ، تبریز ، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی ، دانشکده مهندسی شیمی ، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان ، تبریز ، ایران

چکیده: *در طی دهه گذشته، هیدروژل‌ها به دلیل احتباس زیاد آب، هزینه کم و گروه‌های عاملی زیاد، به عنوان مواد جاذب کارآمد برای حذف آلاینده از محلول آبی استفاده شده‌اند. هیدروژل‌های مبتنی بر N- وینیل ایمیدازول حساس به pH به عنوان جاذب برای حذف رنگ‌های آزو استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، با وارد کردن نانومواد مبتنی بر کربن در شبکه‌های پلیمری، تلاش‌هایی برای توسعه هیدروژل‌های جدید با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بهتر انجام شده است. در کار پژوهشی حاضر، تهیه یک جاذب نانوکامپوزیتی جدید (PVI/GO) به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد متداول N-وینیل ایمیدازول و اتصال عرضی همزمان با استفاده از مایع یونی دی کاتیونی مبتنی بر ایمیدازولیوم بعنوان عامل اتصال عرضی در حضور اکسید گرافن (GO) به عنوان یک نانو فیلر با مقادیر مختلف گزارش می شود. تأثیر pH، زمان تماس و غلظت اولیه کنگو رد و متیل اورانژ بر ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. هیدروژل‌های PVI/GO سنتز شده توسط FT-IR، TGA، DSC، EDX، XRD و SEM شناسایی شدند. نتایج تجربی نشان می‌دهد که هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی PVI/GO حاوی ۰,۲۵ و ۳ درصد وزنی GO پتانسیل بسیار خوبی برای حذف رنگ‌های آنیونی از محلول آبی دارند.*

واژه های کلیدی: *هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، اکسید گرافن، N- وینیل ایمیدازول، متیل اورانژ، کنگو رد، جاذب.*

مقدمه

هیدروژل‌ها، دسته ای از مواد پلیمری با ساختار شبکه‌ای سه بعدی دارای اتصالات عرضی از طریق پیوند شیمیایی یا فیزیکی هستند که قابلیت تورم و جذب آب بالایی دارند. این ترکیبات دارای ویژگی‌های عالی و منحصر به فرد مانند خاصیت آب دوستی بالا، ظرفیت بالای جذب آب، خواص الاستیک و پاسخ‌دهی هوشمند به محرک بوده و از این رو در کاربردهای مختلف بعنوان ماهیچه‌های مصنوعی، جاذب مواد شیمیایی سمی و فاضلاب و حاملین دارو مورد استفاده وسیع قرار می‌گیرند. خواص هیدروژل‌ها به شرایط محیطی، مانند pH ، دما، قدرت یونی و تابش الکترومغناطیسی بستگی دارد [۱]. هیدروژل‌های دارای اتصال عرضی شیمیایی دارای شبکه پیوندی کووالان بوده در حالیکه هیدروژل‌های با اتصالات عرضی فیزیکی توسط درهم تنیدگی‌های فیزیکی و برهم کنش‌های پیوند هیدروژنی، یونی و

*massoumehbagheri@yahoo.com

هیدروفوبیک نگه‌داشته می‌شوند. اتصالات عرضی کووالان دائمی بوده و هیدروژل‌های مربوطه دارای پایداری بیشتری هستند؛ در حالیکه اتصالات غیرکووالانسی برگشت‌پذیر بوده و برای تهیه این هیدروژل‌ها نیاز به معرف‌های اتصال عرضی که معمولاً سمی هستند نمی‌باشد. اکسید گرافن (GO) که با اکسیداسیون شیمیایی گرافیت طبیعی تهیه می‌شود، یک نانوماده با ارزش است که برای بسیاری از کاربردها مانند پزشکی، ذخیره انرژی، حسگرها و تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود. این ویژگی‌ها به دلیل وجود گروه‌های اکسیدی فراوان در سطح آن و سطح ویژه عالی آن می‌باشد [۲]. هنگامی که مواد نانوساختار در شبکه پلیمری هیدروژل متورم قرار می‌گیرند، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی تشکیل می‌شوند.

از طرف دیگر، آب‌های صنعتی و آب‌های طبیعی اغلب توسط ناخالصی‌های سمی یا سرطان‌زا آلوده می‌شوند و باعث عدم تعادل زیست محیطی و مشکلات شدید بهداشتی می‌شوند. رنگ کنگو رد (CR) یک رنگ آزوی آنیونی است که در بدن متابولیزه می‌شود و ترکیبات سرطان زایی مانند بنزیدین تولید می‌کند. متیل اورانژ (MO) نوعی از رنگ‌های پارا-آمینو بنزن (p-AAB) است که به طور گسترده‌ای در صنعت رنگرزی پارچه و آزمایش‌های شیمیایی به عنوان شناساگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، محلول آبی MO سمی بوده و باعث تحریکات پوستی می‌شود[۳]. هدف از مطالعه حاضر تهیه یک ماده کارامد بعنوان جاذب رنگ‌های آنیونی می‌باشد. در این راستا ما اقدام به تهیه موفقیت آمیز یک جاذب هیدروژل نانوکامپوزیتی بر پایه وینیل ایمیدازول نمودیم، که دارای اتصالات عرضی شیمیایی (ایجاد شده توسط اتصال دهنده یونی) و اتصالات عرضی فیزیکی (ایجاد شده توسط نانو ماده GO)می‌باشد. استفاده از آب دیونیزه بعنوان حلال و GO بعنوان نانوذرات غیرسمی و زیست‌سازگار از مزایای این سنتز می باشد. همچنین از مزایای دیگر این هیدروژل نانوکامپوزیتی حساس بودن آن به محیط‌های اسیدی، بازی و قلیایی و درصدهای جذب متفاوت در این محیط‌ها می‌باشد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

وینیل ایمیدازول(VI, 99%) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری و سپس با روش تقطیر در خلاء خالص‌سازی گردید. ۲،۲-آزوبیس(۲-متیل پروپانونیتریل) (AIBN, 98%) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری گردید و با نوبلور کردن در حلال متانول خالص‌سازی شد. ۱،۶-دی بروموهگزان و سیتریک اسید از شرکت مرک خریداری گردید. از آب دیونیزه به عنوان حلال استفاده شد. مس نیترات به عنوان منبع یون مس وکبالت کلرید به عنوان منبع یون کبالت استفاده گردید. طیف‌های FT-IR به صورت قرص جامد تهیه شده از پودر KBr با استفاده از دستگاه- Brucker PS-15 (Bruker Optics,Ettlingen, Germany) در محدوده cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ در دمای اتاق و طیف ^{1}H NMR با دستگاه Bruker SP-400 AVANC(400 MHZ) در حلال D_2O نسبت به TMS تعیین گردید. طیف‌هایXRD توسط دستگاه BrukerD8- Advance که کاتدی از جنس مس دارد و با جریان KVA 6/5 و HZ50 و V 210 کار می‌کند, اندازه‌گیری شد. مورفولوژی هیدروژل‌های نانوکامپوزیت با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، TESCAN MIRA3-FEG، Czech EDS with) مورد بررسی قرار گرفت. طیف سنجی UV-Vis با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد. برای شناسایی عناصر موجود در ساختار هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از دستگاه (Phenom, ProX, Energy Dispersive Spectrometer Netherlands) استفاده گردید.

سنتز کراس لینکر دی کاتیونی(DIL)

سنتز اتصال دهنده عرضی دی‌کاتیونی بر پایه وینیل ایمیدازول (VI) بر اساس واکنش جایگزینی هسته دوستی VI با دی بروموهگزان در حلال متانول و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰ ساعت انجام شد. بعد از اتمام زمان واکنش، محصول توسط دی اتیل اتر خالص‌سازی شد که در نهایت محصول خالص

به صورت رسوب سفید رنگی حاصل گردید. بازده واکنش ۸۳ درصد بود [۴].

سنتز گرافن اکسید (GO)

به منظور سنتز اکسید گرافن مطلوب از روش هامرز اصلاح شده استفاده شد[۵]. این روش مشابه روش هامرز می‌باشد، با این تفاوت که در آن از اکسیدکننده قویتری مانند پتاسیم پرمنگنات به جای با اسید نیتریک استفاده می‌شود. استفاده از این اکسیدکننده باعث می‌شود که صفحات گرافیت از هم فاصله بیشتری گرفته و محصول اکسیدگرافن بدست آمده با کیفیت‌تر و همچنین دارای pH بالاتری باشد. بدین منظور ابتدا یک ظرف شیشه‌ای درون حمام یخ قرار داده می‌شود. از ابتدای این مرحله با قرار دادن دماسنج درون حمام، دما باید زیر ۱۰ درجه سانتی‌گراد حفظ شود. مقدار ۴۶ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۹۸ درصد درون ظرف ریخته و همراه همزدن مقدار ۲ گرم گرافیت خالص به ظرف اضافه و عمل اختلاط به مدت ۱۴ دقیقه انجام می‌شود. سپس مقدار ۶ گرم پودر پتاسیم پرمنگنات به آرامی و همراه با همزدن شدید در مدت ۲ ساعت به مخلوط اضافه و پس از اتمام، عمل اختلاط به مدت نیم ساعت ادامه می‌یابد. سپس دمای حمام به ۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته و پس از پایداری دما، حدود یک ساعت دیگر اختلاط صورت می‌پذیرد. برای رقیق سازی مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با احتیاط به ظرف اضافه شده و همزن خاموش شود و ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون ظرف بزرگتری ریخته و محتوای ظرف اولیه به آرامی به ظرف بزرگتر انتقال می‌یابد و اختلاط به مدت نیم ساعت انجام می‌شود. در این مرحله نیز دمای حمام نباید بیشتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد باشد. بعد از رقیق‌سازی مخلوط با آب مقطر، ۲۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۸ درصد به آرامی به ظرف اضافه و نیم ساعت اختلاط ادامه پیدا می‌کند. در این مرحله رنگ محلول برای مدت کوتاهی به زرد روشن تغییر می‌یابد. سپس شستشوی مخلوط به منظور حذف یون‌ها و افزایش pH توسط اسید کلریدریک ۱۰ درصد و آب مقطر، با اضافه کردن به مخلوط و اختلاط (سانتریفیوژ) به مدت یک ساعت انجام می‌گیرد. مواد‌ته‌نشین شده صاف می‌گردد. سپس مخلوط در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده می‌شود. پودر تشکیل شده اکسید گرافن می‌باشد.

سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی(PVI/GO)

برای سنتز PVI/GO، مقادیر مشخصی از VI، DIL، و GO با استفاده از AIBN به عنوان آغازگر در آب دیونیزه در تیوبی به قطر ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰۰ میلی‌متر وارد شد و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن پلیمریزه شد. بعد از اتمام واکنش، هیدروژل به مدت یک هفته در آب دیونیزه برای حذف ناخالصی‌ها غوطه‌ور گردید. بعد از فرآیند خالص‌سازی هیدروژل حاصل در دمای اتاق خشک گردید و سپس تحت سیستم خلاء به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. ساختار هیدروژل سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

بررسی رفتار تورمی هیدروژل نانو کامپوزیتی

با توجه به اینکه هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده به pH محیط حساس می‌باشند، برای بررسی روند تورمی آن ابتدا هیدروژل نانوکامپوزیتی خشک، وزن گردید و به مدت ۴۸ ساعت در آب دیونیزه قرار گرفت. سپس، هیدروژل متورم روی کاغذ صافی قرار داده شد تا آب دیونیزه اضافه خارج شود و سپس هیدروژل متورم وزن گردید. این روند برای هر سه pH=۱،۷،۸ بررسی شد و نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است، برای محاسبه تورم از معادله (۱) استفاده گردید. تصویر هیدروژل متورم در شکل ۱ نشان داده شده است.

$$K_{sw} = \frac{m_h - m_p}{m_p} \qquad (1)$$

در این معادله m_h وزن هیدروژل متورم، m_p وزن هیدروژل خشک و k_{sw} ثابت تورم هیدروژل می‌باشد.

بررسی فرآیند جذب هیدروژل نانو کامپوزیتی

برای بررسی فرآیند جذب ابتدا مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب هیدروژلی خشک، وزن گردید و با ۵ میلی‌لیتر از محلول یون‌های فلزی با غلظت‌های ۱۰۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در یک تیوب تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول حاوی رنگ‌های آنیونی و جاذب، سانتریفوژ و محلول رنگی از جاذب جدا گردید و برای اندازه‌گیری جذب به پلیت دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقال داده شد. بعد از اندازه‌گیری جذب طبق معادله (۲) میزان درصد حذف رنگ اندازه‌گیری گردید.

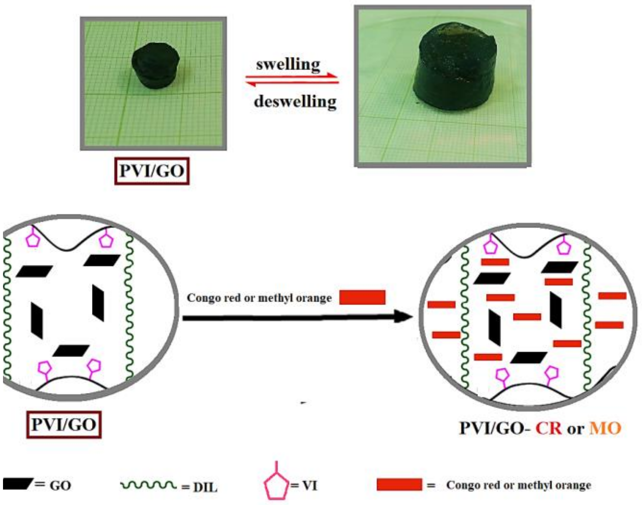
$$R(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله C_o غلظت اولیه رنگ (۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و C_e غلظت تعادلی محلول می‌باشد.

نتایج و بحث

در این بررسی هیدروژل نانوکامپوزیتی PVI/GO بر پایه‌ی PVI و GO با هدف حذف رنگ‌های آنیونی از محیط‌های آبی و فاضلاب وپساب‌های صنعتی سنتز گردید و با استفاده از روش‌های شناسایی متداول، سنتز هیدروژل تأیید گردید. همچنین هیدروژل بدون گرافن اکسید (هیدروژل خالص) با همان روش ذکر شده جهت مقایسه اثرات تورمی و همچنین خاصیت جذب سنتز گردید (شکل ۱). در جدول ۱ افزایش قابل توجه میزان تورم نمونه های PVI/GO در مقایسه با نمونه PVI نشان داده شده است. اثرات افزایشی ذکر شده به دلیل پیوندهای هیدروژنی موجود بین گروه‌های عاملی روی گرافن اکسید و پلیمر حاوی ایمیدازول و نیز بخش کاتیونی اتصال دهنده عرضی می‌باشد.

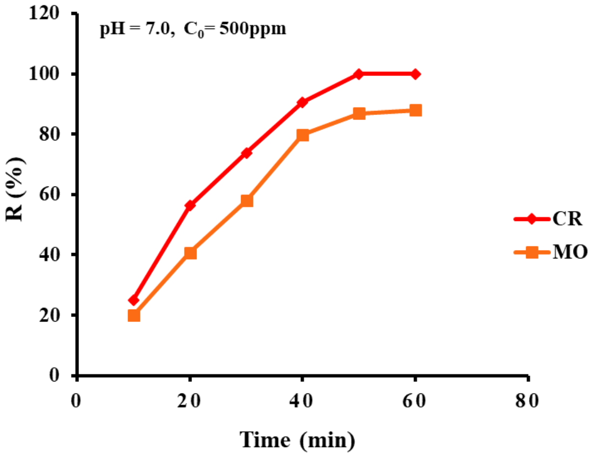
میزان حذف محلول رنگ‌های آنیونی در طی ۶۰ دقیقه در محیط خنثی با غلظت‌های ۱۰۰-۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. غلظت بهینه برای این بررسی ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد. با توجه به نتایج حاصل در شکل ۲ درصد حذف رنگ‌های آنیونی طی ۴۰ دقیقه (زمان بهینه)، در محیط خنثی و با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۹۰/۶ و ۷۹/۸ درصد بترتیب برای رنگ کنگو رد و متیل اورانژ می‌باشد. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های PVI/GO در مقایسه با نمونه PVI نشان داده شده است. با توجه به نتایج موفولوژی سطح در شکل ۳.الف پراکندگی ذرات اکسید گرافن بخوبی انجام گرفته است که در مقایسه با نمونه بدون اکسید گرافن (شکل ۳.ب) از تخلخل بالا برخوردار می‌باشد، که این امر در میزان تورم و قدرت جذب بالا نسبت به نمونه بدون اکسید گرافن کاملاً قابل مشهود می‌باشد.



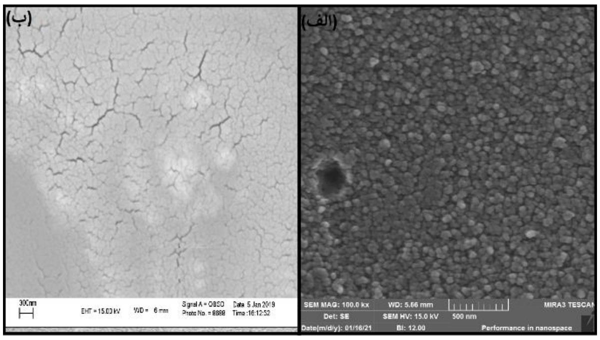
شکل ۱- تصویر فتوگرافیک از هیدروژل نانوکامپوزیتی PVI/GO وتصویر شماتیک از حذف رنگ روی آن.

جدول ۱. مقادیر K_{sw} هیدروژل‌های سنتزی

Sample code	K_{sw} (pH=1)	K_{sw} (pH=7)	K_{sw} (pH=9)
PVI/GO	14.20	6.54	11.8
PVI	6.56	2.71	5.50



شکل ۲- درصدحذف رنگ‌های کنگو رد و متیل اورانژ توسط هیدروژل نانوکامپوزیتی PVI/GO (۰/۰۱ گرم جاذب، غلظت رنگ ۵۰۰میلی‌گرم بر لیتر)



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) هیدروژل نانوکامپوزیتی PVI/GO (ب) هیدروژل PVI

نتیجه گیری

هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده بر پایه وینیل ایمیدازول با استفاده از گرافن اکساید و کراس لینکر دی‌کاتیونی توانایی بسیار خوبی برای جذب انواع رنگ‌های آنیونی از خود نشان داد. این هیدروژل نانوکامپوزیتی به دلیل برقراری پیوندهای هیدروژنی و الکترواستاتیک با گروه‌های عاملی رنگ‌های آنیونی می‌تواند کاندیدای خوبی به عنوان یک جاذب برای تصفیه پساب‌های شامل این رنگ‌ها در نظر گرفته شود.

تقدیر و تشکر

در پیش برد این پروژه از زحمات جناب آقای دکتر حسین هاشم پور برای در اختیار قرار دادن دستگاه اسپکتروفتومتر و جناب آقای دکتر مجید مظهرقراملکی برای کمک در تهیه رنگ‌های آنیونی نهایت تشکر را داریم.

منابع

[1] Palmese L.L., Thapa R.K., Sullivan M.O., Kiick K.L. Hybrid hydrogels for biomedical applications, *Curr. Opin. Chem. Eng*, 24: 143-157 (2019).

[2] Liu Y., Lyu Y., Hu Y., An J., Chen R., Chen M., Du J., Hou C. Novel Graphene Oxide Nanohybrid Doped Methacrylic Acid Hydrogels for Enhanced Swelling Capability and Cationic Adsorbability, *Polymers*, 13: 1112 (2021).

[3] Yaoji T., Rui Y., Dong M., Bin Z., Linhui Z. and Jing Y. Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Adsorption onto a Hydrogel Composite, *Polymers & Polymer Composites*, 26 (2): 161 (2018).

[4] Khan AS., Man Z., Arvina A., Bustam MA., Nasrullah A., Ullah Z., Sarwono A., Muhammad N. Dicationic imidazolium based ionic liquids: Synthesis and properties, *Journal of Molecular Liquids*, 227: 98-105 (2017).

[5] Tian Y., Yu Z., Cao L., Zhang X.L., Sun C., Wang D.-W. Graphene oxide: An emerging electromaterial for energy storage and conversion, *J. Energy Chem*, 55: 323–344 (2021).

pH-Sensitive Nanocomposite Hydrogels Based on Poly (N-vinyl imidazole)/Graphene Oxide for Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions

Solmaz Masoudi[a], Massoumeh Bagheri[a]*, Maryam Hosseini[b]

[a] *Chemistry Department, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Chemical Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

During the last decade, hydrogels have been used as efficient adsorbent materials for the removal of pollutant from aqueous solution due to their high water retention, low cost and a large number of functional groups. The pH-sensitive N-vinyl imidazole-based hydrogels are extensively used as adsorbent for azo dyes removal. In recent years, some efforts have been made on new hydrogels development with superior physicochemical and mechanical properties by incorporating the carbon-based nanomaterials into polymer networks. In this work, we reported a new and prominent nanocomposite adsorbent (PVI/GO) prepared by conventional free radical polymerization and simultaneously cross-linking of N-vinyl imidazole using imidazolium-based dicationic ionic liquid as a cross-linker and graphene oxide (GO) as a nanofiller with different feeding amounts. We examined the influence of pH, contact time and initial congo red and methyl orange concentration on the adsorption capacity. The synthesized PVI/GO hydrogels were characterized by FT-IR, TGA, DSC, EDX, XRD and SEM. Experimental results show that PVI/GO nanocomposite hydrogels with 0.25 and 3 wt% of GO have a very good potential for the removal of anionic dyes from aqueous solution.

Keywords: Nanocomposite hydrogels; Graphene oxide; *N*-vinyl imidazole; Methyl orange; Congo red; Adsorbent

*Corresponding author: massoumehbagheri@yahoo.com

مقاله ۱۰۸۸

حذف یون‌های فلزی با استفاده از جاذب‌های هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی وینیل ایمیدازول/گرافن کوانتوم دات دوپه شده با نیتروژن

سولماز مسعودی[۱]، معصومه باقری*[۱]، مریم حسینی[۲]

۱- گروه شیمی ، دانشکده علوم پایه ، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان ، تبریز ، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی ، دانشکده مهندسی شیمی ، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان ، تبریز ، ایران

چکیده: *حذف فلزات سمی و آلاینده از آب آلوده به یک امر مهم و ضروری برای حفظ محیط زیست تبدیل شده است. جاذب‌های پلیمری به دلیل مقرون به صرفه بودن، کارایی بالا، توانایی تولید مجدد، استفاده آسان و مقاومت مکانیکی بالا به عنوان مواد مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از آب بکار می روند. N-وینیل ایمیدازول حاوی اتم‌های نیتروژن به عنوان مکان‌های جذب می تواند هیدروژل‌هایی را با توانایی جذب انواع یون‌های فلزی واسطه به دلیل برهمکنش متقابل با این آلاینده ها فراهم سازد. در کار حاضر، حذف یون‌های مس و کبالت از محلول آبی با استفاده از هیدروژل بسیار کارآمد نانوکامپوزیتی بعنوان جاذب مورد بررسی قرار می گیرد. بنابراین، دو سری هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی وینیل ایمیدازول/گرافن کوانتوم دات دوپه شده با نیتروژن (PVI / NGQD) با اتصال دهنده‌های عرضی مختلف از طریق روش پلیمریزاسیون درجا در محلول آبی با موفقیت سنتز شده‌اند. FT-IR، DSC، XRD و SEMمجهز به تجزیه و تحلیل طیف سنجی اشعه ایکس پراکندگی انرژی برای شناسایی و تجزیه و تحلیل مورفولوژی سطح جاذب قبل و بعد از جذب یون های فلزی استفاده شد. اثرات pH، غلظت‌های اولیه یون‌ها و زمان تماس بر روی ظرفیت جذب هیدروژل‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. بازده حذف یون های Cu(II) و Co (II) به ترتیب ۱۰۰٪ و ۱۰۰٪ در pH = 7.0، غلظت بهینه یون ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در زمان تماس ۳۰ دقیقه بدست آمد. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که هیدروژل می‌تواند به طور مؤثری برای حذف یون‌های فلزی استفاده شود.*

واژه های کلیدی: *هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، گرافن کوانتوم دات، وینیل ایمیدازول، جاذب، یون‌های فلزی.*

مقدمه

یون‌های فلزات سنگین مهم‌ترین آلاینده‌های محیطی هستند که توسط صنایع مختلف یا سایر فعالیت‌های انسانی در محیط اطراف آزاد می‌شوند. بنابراین، حذف فلزات سمی و آلاینده از آب آلوده به یک امر بااهمیت و کاملاً ضروری برای حفظ محیط تبدیل شده است. روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی که معمولاً برای حذف این آلودگی‌ها از فاضلاب بکار می‌رود، شامل شناورسازی، ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون، استخراج با حلال، جذب بیولوژیکی، اسمزمعکوس، جداسازی با غشا، ترسیب الکتروشیمیایی، تبادل یونی و جذب می‌باشد [۱]. با این حال، فرآیندهای غیر از جذب دارای محدودیت‌های خاصی مانند اتلاف مواد شیمیایی، تولید لجن، ته نشینی ضعیف و غیر انتخابی هستند. در مقایسه با روش‌های یاد شده، در حال حاضر، جذب به عنوان یکی از تکنیک‌های بسیار پرکاربرد، موثر و دوستار محیط زیست برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول آبی بطور

*massoumehbagheri@yahoo.com .

گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد[۲]. در سال‌های اخیر ، جاذب های پلیمری به دلیل مقرون به صرفه بودن، کارایی بالا، توانایی بازیابی، استفاده آسان، مقاومت مکانیکی و اثربخشی آن‌ها به عنوان مواد مؤثر برای حذف آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین و رنگ‌ها از آب استفاده می‌شوند [۳].

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه بعدی با اتصالات عرضی هستند که قابلیت جذب بسیار زیاد آب یا سیالات زیستی را دارند. این ترکیبات بدون انحلال می‌توانند مقدار زیادی آب جذب کنند[۳]. هیدروژل‌ها به روش شیمیایی یا فیزیکی شبکه‌ای می شوند. توجه روزافزون به هیدروژل‌های فیزیکی به دلیل راحتی نسبی فرایند و نبود شبکه ساز در سنتز آن‌هاست، در حالی که انواع شیمیایی آن به دلیل استحکام مکانیکی خوب مورد توجه هستند. همچنین، هیدروژل‌های طبیعی به دلیل تنوع، فراوانی، ارزانی، تجدیدپذیری، سمی نبودن و نیز زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری نسبت به هیدروژل‌های سنتزی بسیار مورد توجه هستند. در چند دهه گذشته، هیدروژل‌ها به دلیل خواص منحصر به فرد در صنایع مختلف نظیر غذایی، بسته بندی، داروسازی، کشاورزی، کاربردهای زیست‌پزشکی و زیست مهندسی و در ساخت دستگاه های فنی و الکترونیکی و نیز به عنوان جاذب برای حذف آلاینده ها در کاربردهای زیست محیطی به کار گرفته شده‌اند[۴]. با توجه به اهمیت و قابلیت‌های متنوع این ترکیبات به عنوان مواد امید بخش در کاربردهای مختلف، جاذب هیدروژلی نانوکامپوزیتی سنتز شده در این پروژه می‌تواند به عنوان جاذب آلاینده‌های فلزات سنگین بکار رود. استفاده از آب دیونیزه بعنوان حلال و NGQD بعنوان یک نانوذره غیر سمی و زیست سازگار از مزایای این سنتز می‌باشد. همچنین از مزایای دیگر این هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حساس بودن آن به محیط‌های اسیدی،بازی و قلیایی و درصدهای جذب متفاوت در این محیط‌ها می‌باشد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

وینیل ایمیدازول(VI, 99%) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری و سپس با روش تقطیر در خلاء خالص‌سازی گردید. ۲،۲-آزوبیس(۲-متیل پروپانونیتریل) (AIBN, 98%) و N,N- متیلن بیس آکریلامید (MBA, 99%) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری گردید و AIBN را با نوبلور کردن در حلال متانول خالص‌سازی شد. ۱،۶-دی بروموهگزان و سیتریک اسید از شرکت مرک خریداری گردید. از آب دیونیزه به عنوان حلال استفاده شد. مس نیترات به عنوان منبع یون مس وکبالت کلرید به عنوان منبع یون کبالت استفاده گردید. طیف‌های FT-IR به صورت قرص جامد تهیه شده از پودر KBr با استفاده از دستگاه- Brucker PS (Bruker Optics,Ettlingen, Germany) 15 در محدوده cm^{-1} ۴۰۰–۴۰۰۰ در دمای اتاق و طیف ^1H NMR با دستگاه Bruker SP-400 AVANC(400 MHZ) در حلال D_2O نسبت به TMS تعیین گردید. طیف‌هایXRD توسط دستگاه BrukerD8- Advance که کاتدی از جنس مس دارد و با جریانKVA 6/5 و HZ50 و V 210 کار می‌کند, اندازه‌گیری شد. مورفولوژی هیدروژل‌های نانوکامپوزیت با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، TESCAN MIRA3-FEG، Czech EDS with) مورد بررسی قرار گرفت. طیف سنجی UV-Vis با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد. برای شناسایی عناصر موجود در ساختار هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از دستگاه (Phenom, ProX, Energy Dispersive Spectrometer Netherlands) استفاده گردید.

سنتز اتصال دهنده عرضی دی کاتیونی (DIL)

سنتز اتصال دهنده عرضی دی‌کاتیونی بر پایه وینیل ایمیدازول (VI) بر اساس واکنش جایگزینی هسته دوستی VI با دی بروموهگزان در حلال متانول و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰ ساعت انجام شد. بعد از اتمام زمان واکنش، محصول

توسط دی اتیل اتر خالص‌سازی شد که در نهایت محصول خالص به صورت رسوب سفید رنگی حاصل گردید. بازده واکنش ۸۳ درصد بود [۵]. طیف ^{1}H NMR در شکل ۱ نشان داده شده است.

سنتز گرافن کوانتو م دات (NGQD)

گرافن کوانتوم دات از طریق روش مایکروویو سنتز گردید. برای این منظور سیتریک اسید و آمونیاک با آب مقطر در یک بشر تحت تابش مایکروویو با قدرت ۱۰۰۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. بعد از اتمام زمان واکنش مایعی ویسکوز با رنگ قهوه‌ای روشن حاصل گردید [۶].

سنتز هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی (PVI/NGQD)

برای سنتز هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بر پایه DIL (PVI/NGQD1) و MBA (PVI/NGQD2)، مقادیر مشخصی از VI ، اتصال دهنده عرضی و NGQD با استفاده از AIBN به عنوان آغازگر در آب دیونیزه در تیوبی به قطر ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰۰ میلی‌متر وارد و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن پلیمریزه شد. بعد از اتمام واکنش، هیدروژل به مدت یک هفته در آب دیونیزه برای حذف ناخالصی‌ها غوطه‌ور گردید. بعد از فرآیند خالص‌سازی هیدروژل حاصل در دمای اتاق خشک گردید و سپس تحت سیستم خلاء به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. ساختار هیدروژل سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

بررسی رفتار تورمی هیدروژل نانو کامپوزیتی

با توجه به اینکه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده به pH محیط حساس می‌باشند، برای بررسی رفتار تورمی آن ابتدا هیدروژل نانوکامپوزیتی خشک، وزن گردید و به مدت ۴۸ ساعت در آب دیونیزه قرار گرفت. سپس، هیدروژل متورم روی کاغذ صافی قرار داده شد تا آب دیونیزه اضافه خارج شود و سپس هیدروژل متورم وزن گردید. این روند برای هر سه pH=۱،۷،۸ بررسی شد و نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است، برای محاسبه تورم از معادله (۱) استفاده گردید. تصویر هیدروژل متورم در شکل ۲ نشان داده شده است. در این معادله m_h وزن هیدروژل متورم، m_p وزن هیدروژل خشک k_{sw} ثابت تورم هیدروژل می‌باشد.

$$K_{sw} = \frac{m_h - m_p}{m_p} \qquad (1)$$

بررسی فرآیند جذب هیدروژل نانو کامپوزیتی

برای بررسی فرآیند جذب ابتدا مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب هیدروژلی خشک، وزن گردید و با ۵ میلی‌لیتر از محلول یون‌های فلزی با غلظت‌های ۱۰۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در یک تیوب تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول حاوی یون‌های فلزی و جاذب، سانتریفوژ و محلول رنگی از جاذب جدا گردید و برای اندازه‌گیری جذب به پلیت دستگاه اسپکتروفتومتر انتقال داده شد. بعد از اندازه‌گیری جذب طبق معادله (۲) میزان درصد حذف اندازه‌گیری گردید. در این معادله C_o غلظت اولیه یون فلزی (۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و C_e غلظت تعادلی محلول می‌باشد.

$$R(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \qquad (2)$$

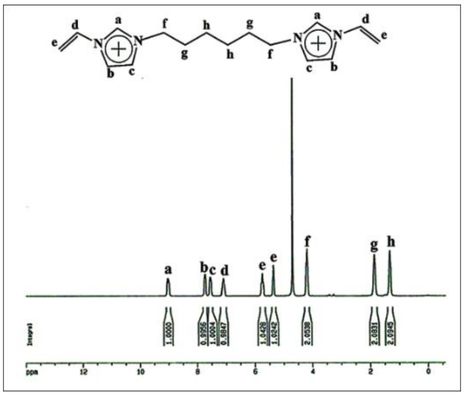
بحث و نتایج

در این بررسی هیدروژل نانوکامپوزیتی (PVI/NGQD) بر پایه‌ی PVI و NGQD با هدف جذب فلزات سنگین سنتز شد و با استفاده از روش‌های شناسایی سنتز هیدروژل تأییدگردید. همچنین هیدروژل بدون گرافن کوانتوم دات (هیدروژل خالص) با همان روش ذکر شده جهت مقایسه اثرات تورمی و همچنین خاصیت جذب سنتز گردید (شکل ۲). میزان حذف یون‌های فلزی کبالت و مس در طی ۴۰ دقیقه در محیط خنثی با غلظت‌های ۱۰۰-۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی گردید. غلظت بهینه برای این بررسی ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب شد. با توجه به نتایج حاصل در نمودار ۱ درصد حذف یونهای فلزی کبالت و مس طی ۴۰ دقیقه در محیط خنثی و با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۱۰۰

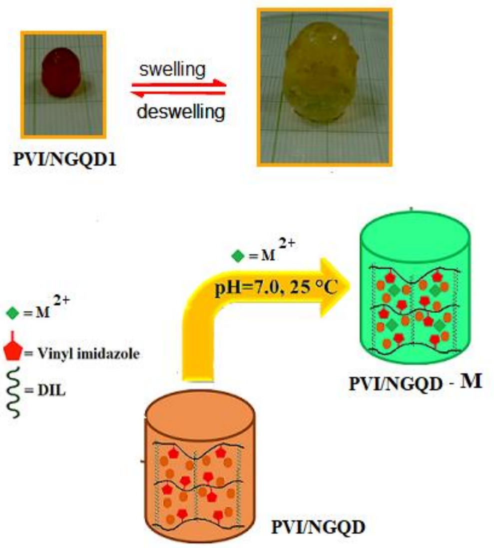
درصد می‌باشد (شکل ۳). در جدول ۱ میزان تورم نمونه‌های PVI/NGQD در مقایسه با نمونه PVI افزایش قابل توجهی دارد .اثرات افزایشی ذکر شده به دلیل پیوندهای هیدروژنی موجود بین گروه‌های عاملی روی گرافن کوانتوم دات و پلیمر حاوی ایمیدازول و نیز بخش کاتیونی اتصال دهنده عرضی می‌باشد.

جدول ۱. مقادیر K_{sw} هیدروژل‌های سنتزی

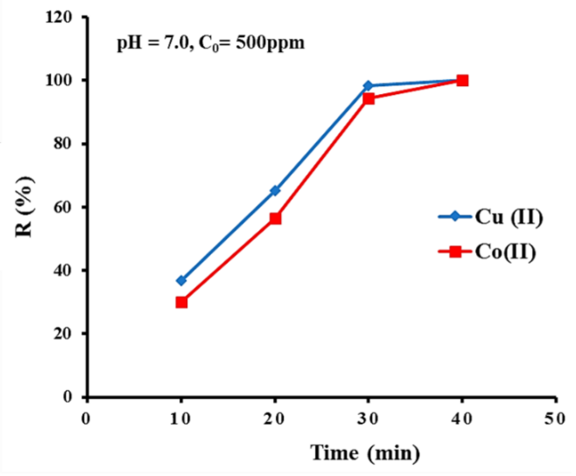
Sample code	K_{sw} (pH=1)	K_{sw} (pH=7)	K_{sw} (pH=9)
PVI/NGQD1	21.10	8.15	14.13
PVI/NGQD2	12.36	6.27	9.84
PVI	6.56	2.71	5.50



شکل ۱- طیف ^1H NMR ترکیب DIL.



شکل ۲- تصویر فتوگرافیک از هیدروژل PVI/GQD و تصویر شماتیک از جذب یون‌های فلزی بر روی آن.



شکل۳- درصد حذف یون‌های فلزی توسط هیدروژل نانوکامپوزیتی .

نتیجه گیری

هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده بر پایه وینیل ایمیدازول با استفاده از گرافن کوانتوم دات و کراس لینکر دی‌کاتیونی اثرات بسیاری خوبی در جذب فلزات سنگین از خود نشان می‌دهد. این هیدروژل به عنوان یک جاذب به دلیل وجود وینیل ایمیدازول در ساختار خود نسبت به شرایط اسیدی و بازی حساس می‌باشد و جذب فلزات سنگین در محیط‌های اسیدی بیشتر از محیط خنثی است. همچنین این جاذب به دلیل دارا بودن عامل اتصال عرضی مناسب در شبکه پلیمری و نیز گرافن کوانتوم دات خواص تورمی بسیار عالی از خود نشان می‌دهد که به دلیل افزایش آبدوستی هیدروژل ناشی از وارد شدن گروههای عاملی آبدوست گرافن کوانتوم دات می باشد. این محصول با خصوصیات فوق می‌تواند بعنوان یک جاذب بسیار کارآمد برای فلزات سنگین عمل کند.

تقدیر و تشکر

در پیش برد این پروژه از زحمات جناب آقای دکتر حسین هاشم پور برای در اختیار قرار دادن دستگاه اسپکتروفوتومتر نهایت تشکر رو داریم.

منابع

[1] Kim H. S., Kim Y. J. and Seo Y. R. An overview of carcinogenic heavy metal: molecular toxicity mechanism and prevention, *Journal of cancer prevention.*, 20(4): 232 (2015).

[2] Van Tran V., Park D. and Lee Y.-C. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment, *Environmental Science and Pollution Research.*, 25(25): 24569-24599 (2018).

[3] Srivastava V., Sarkar A., Singh S., Singh P., de Araujo A. S. and Singh R. P. Agroecological responses of heavy metal pollution with special emphasis on soil health and plant performances, *Frontiers in Environmental Science*, 5: 64 (2017).

[4] Azimi A., Azari A., Ansarpour M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review, *ChemBioEng Reviews*, 4(1): 37-59 (2017).

[5] Khan AS., Man Z., Arvina A., Bustam MA., Nasrullah A., Ullah Z., Sarwono A., Muhammad N. Dicationic imidazolium based ionic liquids: Synthesis and properties, *Journal of Molecular Liquids*, 227: 98-105 (2017).

[6] Sarabiyan Nejad S., Rezaei M., Bagheri M. Polyurethane/Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dot (N-GQD) nanocomposites: synthesis, characterization, thermal, mechanical and shape memory properties, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59(4): 398-416 (2020).

Adsorptive Removal of Metal Ions Using Poly (N-vinyl imidazole)/N-Doped Graphene Quantum Dot Nanocomposite Hydrogels

Solmaz Masoudi[a], Massoumeh Bagheri[a]*, Maryam Hosseini[b]

[a] *Chemistry Department, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Chemical Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

Removing toxic and polluting metals from contaminated water has become an important and necessary task and essential for preserving the environment. Polymeric adsorbents have widely used as effective materials for pollutants removal from waters due to cost-effectiveness, high efficiency, regeneration ability, simple handling and mechanical strength. N-vinyl imidazole contain nitrogen atoms as adsorption sites may endow the hydrogels with the ability to the adsorb various transition metals due to the strong interaction with these pollutants. The present work studies the adsorptive removal of copper and cobalt ions from aqueous solution by using a highly efficient nanocomposite hydrogel. Therefore, two series of poly (N-vinyl imidazole)/nitrogen-doped graphene quantum dot nanocomposite hydrogels (PVI/NGQD) with different cross-linkers have been successfully synthesized via in-situ polymerization method in aqueous solution. FT-IR, DSC, XRD and SEM equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy analysis were used to characterize the structure and analyse the surface morphology of the adsorbent before and after metal ions adsorption. The effects of pH, initial concentrations of ions and contact time on the adsorption capacity of hydrogels were studied. Removal efficiencies of Cu(II) and Co(II) ions were found to be 100% and 100% at pH=7.0, optimal ions concentration of 500 mg/L and in contact times of 30 min, respectively. The research results suggest that the hydrogel can effectively be used for the adsorption removal of metal ions

Keywords: Nanocomposite hydrogels; 1-Vinyl imidazole; Adsorbent; Heavy metal.

*Corresponding author: massoumehbagheri@yahoo.com.

مقاله ۱۰۸۹

تهیه فیلم نازک نانو کامپوزیت گرافن کوانتوم دات و پلی آنیلین و مطالعه اثر ضد خوردگی آن بر روی فلزات

شیما بهکام‌فر، رحیم محمدرضائی، رحمان سلامت آهنگری*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، ایران

چکیده: *روش نوینی که امروزه در جهان برای جلوگیری از خوردگی اهمیت فراوانی پیدا کرده است استفاده از مواد نانوکامپوزیتی می‌باشد. استفاده از نانوکامپوزیت‌های مدرن راهی مطمئن و ارزان است که از رشد ترک و شکست جلوگیری نموده و در برابر بارهای خستگی، بارهای ارتعاشی، خوردگی، فرسودگی و رشد ترک مقاومت بسیار خوبی نشان می‌دهد. از طرفی نقاط کوانتومی گرافن به علت سمیت کم و توانایی آن‌ها برای تولید در مقیاس بزرگ از طریق روش‌های ساده کم هزینه به عنوان پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از طرفی پلیمرهای رسانا کاربردهای زیادی برای حفظت در برابر خوردگی پیدا کردند. از میان پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین به علت سهولت سنتز، غیرسمی، هزینه کم، خواص شیمیایی عالی و پایداری محیطی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش پوشش‌های پلی آنیلین و نانوکامپوزیت پلی آنیلین- گرافن کوانتوم دات با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای بر روی استیل ضدزنگ ۳۴۰ تهیه شدند و بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه وری در محلول خورنده صنعتی با استفاده از یکسری آزمایش‌های الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون تافلی مورد بررسی قرار گرفتند.و از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) جهت شناسایی پوشش‌های تهیه شده استفاده شده است.*

واژه‌های کلیدی: *پوشش‌های ضد خوردگی، پلی آنیلین، گرافن کوانتوم دات*

مقدمه

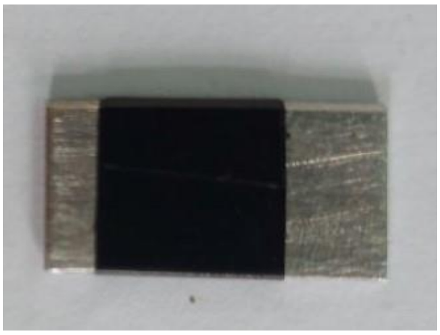
در طول فرآیند خوردگی فلزات تمایل دارند به حالت پایدار از نظر ترمودینامیکی تبدیل شوند. برای اینکه خوردگی به عنوان واکنش شیمیایی ادامه یابد ذرات واکنش دهنده باید برای انتقال الکترون در تماس باشند [۱]. از آن‌جا که خوردگی فلزات منجر به اعمال تاثیرات مضر بر اقتصادکشورها می‌شود. روش‌های گوناگونی به عنوان پوشش‌های پلیمری جهت بهبود مقاومت خوردگی سازه‌های فلزی در نظر گرفته شده است. روش تقویت سازه با مواد نانوکامپوزیت مطمئن ترین و ارزان ترین روش است.در این روش هزینه‌های مربوط به جداسازی و قطع فعالیت حذف می‌شود و با استفاده از روشی به مراتب بهتر از روش‌های سنتی می‌توان به مقاوم سازی و جلوگیری از خوردگی پرداخت [۲]. گرافن کوانتوم دات‌ها به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی و کربونیل خواص مشابه گرافن دارند و تمایل زیادی به

* r.salamat@azaruniv.ac.ir .

حل شدن در آب دارند. مشابه سایر نانوپرکننده های مبتنی بر گرافن پراکندگی همگن گرافن کوالنتوم دات در ماتریس پلیمری یک مسئله مهم برای آماده سازی پوشش نانوکامپوزیتی با خواص مقاومت در برابر خوردگی است [۳, ۴]. در مطالعات قبلی پورهاشم و همکارانش پوشش‌های اپوکسی تقویت شده با عملکرد سیلان نقاط کوانتومی گرافن را طراحی کردند. نقاط کوانتومی با استفاده از روش گرمازایی و پیش ماده سیتریک اسید تهیه شدند و پوشش های نانوکامپوزیتی به صورت اسپری بر روی سطح فولاد نرم روکش داده شدند از آزمون‌های قطبش پتانسیودینامیک برای ارزیابی برنامه محافظت در برابر خوردگی سطح پوشش‌های اپوکسی و پوشش کامپوزیتی اپوکسی در محلول خورنده سدیم کلرید ۳/۵ ٪ استفاده شد. به این نتیجه رسیدند که پوشش اپوکسی همراه با نانوکامپوزیت عامل دار شده با f-GQD نسبت به اپوکسی خالص مقاومت بیشتری در مقابل خوردگی دارند [۵]. به منظور بهبود تعامل سطحی گرافن کوانتوم دات ها با ماتریس پلیمری، سطح گرافن کوانتوم دات ها را با یک ماده ای اصلاح می‌کنند تا باعث بهبود کیفیت پراکندگی گرافن کوانتوم دات ها در پوشش شوند. پلی‌آنیلین را می‌توان به روش الکتروشیمیایی سنتز نمود. فرآیندهای الکتروشیمیایی به خاطر سهولت سنتز، کنترل ویژگی های پتانسیل الکتریکی و توانایی تولید فیلم های نازک مورد توجه قرار گرفته اند. پلی آنیلین نه تنها به دلیل ساختار متخلخل و مساحت سطح زیاد بلکه هم‌چنین به دلیل اکسیداسیون متغییر برجسته است در این کار پژوهشی آنیلین به صورت الکتروشیمیایی به عنوان یک لایه پوشش روی سطح استیل ۳۴۰ تهیه شده، هم‌چنین نانوکامپوزیت آنیلین-گرافن کوانتوم دات به عنوان مقاوم‌ترین پوشش ضدخوردگی عمل کرده که به دلیل ساختار شبکه ای لایه لایه ای گرافن کوانتوم دات و همچنین سمیت پایین و رسانایی بیشتر نسبت به مشتقات گرافن سبب بهبود مقاومت در ترکیب پوشش پلیمری در مقابل خوردگی می‌شود [۶, ۷].

بخش تجربی

انجام کلیه آزمایش‌های خوردگی و همچنین برای الکتروپلیمریزاسیون، الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و استیل ضدزنگ ۳۴۰ به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفتند. جریان و پتانسیل اعمال شده توسط این سه الکترود در یک سل الکتروشیمیایی اندازه گیری شدند. بدنه الکترود استیل با کاغذ سمباده در اندازه‌های مختلف صیقل داده شد سپس با آب مقطر شستشو داده شد. در انجام این آزمایش‌ها قطعه استیل موردنظر باید به گونه‌ای طراحی شود که امکان اتصال الکتریکی آن با دستگاه فراهم شود ضمن اینکه قطعه استیل موردنظر در ابعاد ۱×۱/۵ سانتی‌متر برش داده شدند. سپس به اندازه ۱ سانتی متر از سطح موردنظر را انتخاب کرده و بقیه قسمت‌های استیل با نوار تفلون پوشانده شد.



شکل ۱- الکترود کار آماده شده

سنتز گرافن کوانتوم دات

در این کار ۱/۱۵ گرم سیتریک اسید و ۱/۳۷ گرم تیواوره توزین گردید و به داخل بشر انتقال یافت و در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شدندو محلول شفاف بدست آمد. محلول به اتوکلاو ۵۰ میلی لیتر منتقل شد و در دمای ۱۸۰ درجه به کوره منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت نگه داشته شد محصول نهایی با افزودن اتانول به محلول جمع آوری شد و به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۸۰۰۰ سانتریوفوژ شد. جامد را می‌توان به راحتی در آب پراکنده کرد و در دمای اتاق ذخیره کرد [۸].

محلولهای مورد استفاده برای تهیه پوشش پلی آنیلین و نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن کوانتوم دات

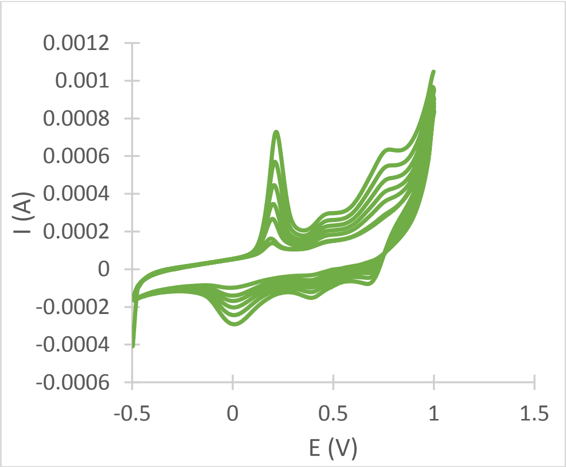
برای این منظور محلول حاوی ۰/۵ مولار سولفوریک اسید و ۰/۱ مولار آنیلین مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه این محلول ابتدا ۲/۷۱ میلی لیتر سولفوریک اسید در مقداری آب حل شده سپس ۰/۹۲ میلی لیتر آنیلین به آن اضافه شده و باعث ایجاد رسوب سفید رنگ در محلول شده که آن را به مدت ۱۰ دقیقه التراسونیک کرده و در نهایت محلول مورد نظر را با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر می‌رسانیم تا محلول همگن و یکنواختی به وجود آید. هم‌چنین برای تهیه نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن کوانتوم دات، محلول حاوی ۰/۵ مولار سولفوریک اسید و ۰/۱ مولار آنیلین و ۱ درصد وزنی- وزنی گرافن کوانتوم دات مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه این محلول ابتدا ۰/۱ گرم گرافن کوانتوم دات را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کرده و به مدت ۵ دقیقه در حمام التراسونیک پراکنده شد. سپس ۲/۷۱ میلی لیتر سولفوریک اسید در مقداری آب حل شده و سپس ۰/۹۲ میلی لیتر آنیلین به آن اضافه شده و رسوب بدست آمده حل شد سپس ۲/۵ میلی لیتر از محلول گرافن کوانتوم دات پراکنده شده را به محلول بدست آمده اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد تا ذرات گرافن کوانتوم دات به خوبی با محلول مورد نظر پراکنده شود و آن را با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رساندیم [۸].

تهیه محلول خورنده برای آزمایش‌های خوردگی

برای این منظور محلول حاوی ۳/۵ درصد وزنی-وزنی NaCl مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور ۳/۵ گرم سدیم کلرید در مقداری آب مقطر حل شده و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رساندیم. محلول بدست آمده به عنوان الکترولیت محیط خورنده استفاده گردید.

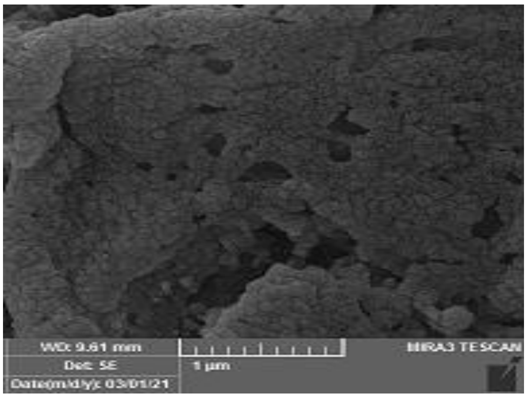
نتایج و بحث

شکل ۲ ولتاموگرام مربوط به تهیه پوشش نانوکامپوزیتی پلی آنیلین-گرافن کوانتوم دات را بر روی استیل ضدزنگ نشان می-دهد. در این نمودار سه پیک آندی و سه پیک کاتدی مشاهده می‌شود و جریان با افزایش تعداد چرخه اوج می‌گیرد و رسانایی نانوکامپوزیت افزایش پیدا می‌کند.



شکل۲- ولتاموگرام ٦ چرخه اول تهیه نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین -گرافن کوانتوم دات

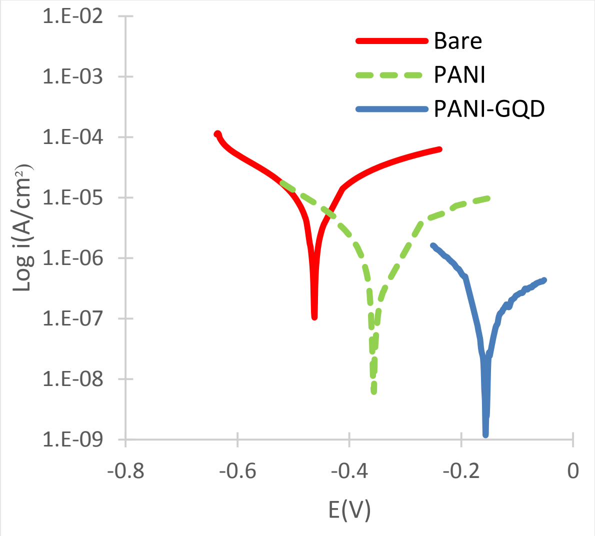
شکل۳ سطح الکترود پوشش داده شده با نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن کوانتوم دات را با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد همانطور که مشاهده می‌شود پوشش دارای توده‌های کوچک و یکنواختی است می‌تواند مانع نفوذ عوامل خورنده به داخل استیل می‌شود.



شکل۳- تصاویر SEM نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن کوانتوم دات

اندازه‌گیری مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه شده

برای اندازه‌گیری آزمایش‌های الکتروشیمیایی خوردگی از منحنی پلاریزاسیون تافلی مجهز به نرم افزار NOVA استفاده شد. ابتدا الکترود کار پوشش داده شده به مدت ۱۲۰ ساعت در محلول خورنده غوطه ور شد پتانسیل از ۲۰۰- تا ۲۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز OCP با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه روبش گردیده و سپس منحنی قطبی شدن رسم شد.در شکل ۴ منحنی پلاریزاسیون برای الکترود بدون پوشش، الکترود پوشش داده شده با پلی آنیلین و هم چنین الکترود پوشش داده شده با پلی آنیلین- گرافن کوانتوم دات نشان داده شده است.



شکل ٤- نمودار پلاریزاسیون تافلی الکترود شاهد(رنگ قرمز)، الکترود با پوشش پلی‌آنیلین (رنگ سبز)، الکترود با پوشش پلی‌آنیلین-گرافن کوانتوم دات(رنگ آبی) بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه وری در محلول خورنده

داده‌های بدست آمده از بررسی خوردگی استیل ضد زنگ به روش قطبی شدن در محلول خورنده سدیم کلرید در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- داده‌های حاصل از پلاریزاسیون تافلی

نمونه‌ها	E_{Corr}	I_{Corr}	R_p	C_R
Bare	۴۶۲/۵-	$۱/۸۳\times۱۰^{-۷}$	۴۵۱/۹	$۲/۱\times۱۰^{-۳}$
PANI	۳۵۶/۲-	$۲/۰۸\times۱۰^{-۷}$	۵۵۵/۷	$۲/۴\times۱۰^{-۳}$
PANI-GQD	۱۵۸/۹-	$۷/۸۳\times۱۰^{-۸}$	$۲/۰۴\times۱۰^{۵}$	$۲/۴\times۱۰^{-۴}$

داده‌های حاصل از برون‌یابی این منحنی‌ها نشان می‌دهد که استیل پوشش داده شده با پلی‌آنیلین-گرافن کوانتوم دات نسبت به دو حالت دیگر جریان کمتر و پتانسیل خوردگی بیشتری دارد. در نتیجه مقاومت پلاریزاسیونی بیشتر بوده و نشانگر این است که تاثیر گرافن کوانتوم دات در سرعت خوردگی بسیار موثر بوده است.

نتیجه گیری

هدف از انجام این پژوهش تهیه پوشش های پلی آنلین همراه با گرافن کوانتوم دات به روش الکتروشیمیایی بر روی استیل برای جلوگیری از خورده شدن در محیط های خورنده سدیم کلرید است. هم‌چنین برای تهیه الکتروشیمیایی پوشش‌های پلیمری ولتامتری چرخه‌ای مناسب‌ترین روش است .با استفاده از این روش کنترل ضخامت، چسبندگی و یکنواختی پوشش روی سطح الکترود امکان‌پذیر است.در این کار ابتدا پوشش های تهیه شده نانوکامپوزیتی تحت شرایط گالوانوایستا تهیه شدند و برای ارزیابی رفتار خوردگی پوشش های تهیه شده از روش های منحنی پلاریزاسیون استفاده گردید. نتایج با همدیگر مقایسه شد مطالعات پلاریزاسیون نشان داد پوشش پلی آنیلین همراه با گرافن کوانتوم دات خواص محافظتی بهتری نسبت به پوشش پلی آنیلین خالص نشان می‌دهد و از سرعت خوردگی می کاهد.

تقدیر و تشکر

از اساتید محترم و دانشگاه شهید مدنی آذربایجان نهایت تشکر را دارم که امکانات لازم جهت انجام پژوهش‌های مورد نظر فراهم کردند.

منابع

[1] Popov B.N. Corrosion engineering: principles and solved problems. Elsevier (2015).
[2] Komarneni, S. Nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, *2*(12):1219-1230 (1992).
[3] Silvestre J., Silvestre N., De Brito J. Polymer nanocomposites for structural applications: Recent trends and new perspectives. *Mech. Adv. Mater. Struct. 23*(11):1263-1277 (2016).
[4] TianP., Tang L., Teng K.S., Lau S.P. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Mater. Today Chem.10*: 221-258 (2018).
[5] Kausar A. Epoxy and quantum dots-based nanocomposites: achievements and applications. *Mater. Res. Innov. 24*(4): 235-243 (2020).
[6] Kausar A. Polyaniline and quantum dot-based nanostructures: Developments and perspectives. *J. Plast. Film Sheeting. 36*(4): 430-447 (2020).
[7] Yang S., Zhu S., Hong R. Graphene oxide/polyaniline nanocomposites used in anticorrosive coatings for environmental protection. *Coatings, 10*(12): 1215 (2020).
[8] Dinari M., Momeni M.M., Goudarzirad M. Nanocomposite films of polyaniline/graphene quantum dots and its supercapacitor properties. *Surf. Eng. 32*(7): 535-540 (2016).

Preparation of Graphene Quantum Dot and Polyaniline Nanocomposite Thin Film and Study of its Anti-Corrosion Effect on Metals

Shima Behkamfar, Rahim Mohammad Rezaei, Rahman Salamat Ahangari*

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Iran

Abstract: A new method that has become very important in the world today to prevent corrosion is the use of nanocomposite materials. The use of modern nanocomposites is a safe and inexpensive way that prevents the growth of cracks and failures and shows excellent resistance against fatigue loads, vibration loads, corrosion, wear and crack growth. On the other hand, graphene quantum dots are used as corrosion-resistant coatings due to their low toxicity and their ability to be produced on a large scale through simple, low-cost methods. Conductive polymers, on the other hand, have many applications for corrosion protection. Among conductive polymers, polyaniline has attracted a lot of attention due to its ease of synthesis, non-toxicity, low cost, excellent chemical properties and environmental stability. In this study, polyaniline and polyaniline-graphene quantum dot nanocomposite coatings were prepared using cyclic voltammetry on stainless steel and after 120 hours of immersion in an industrial corrosive solution using a series of electrochemical tests such as tofel polarization was examined and a scanning electron microscope (SEM) was used to identify the prepared coatings.

Keywords: Anti-corrosion coatings; Polyaniline; Gaphene quantum dot.

*Corresponding author: r.salamat@azaruniv.ac.ir.

مقاله ۱۰۹۱

استخراج نانوسلولز از کاه‌برنج با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق اوره-گلیسرول

نسترن رسول‌زاده[*1]، مریم نیکزاد[2]، مائده محمدی[3]، حمید بخشی[4]

۱- دانشجوی کارشناسی‌ارشد گروه فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.
۲- استادیار گروه فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.
۳- دانشیار گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.
۴- استادیار گروه ترموسینتیک و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.

چکیده: *نانوالیاف‌سلولز (CNF) به دلیل خواص بسیارعالی به صورت گسترده به عنوان مواد تجدیدپذیر استفاده می‌شود.در حال حاضر، روش‌های آماده‌سازی CNF نیازمند انرژی پایدار، صرفه‌جویی در زمان و استفاده از مواد شیمیایی غیرسمی است. در این تحقیق، کاه‌برنج با حلال یوتکتیک عمیق (DES) که از کولین‌کلراید (ChCl) و گلیسرول (Gly) تشکیل شده‌است، به عنوان یک حلال سبز، تیمار گردید تا کاه برنج لیگنین‌زدایی شود. نتایج FTIR نشان داد که بخش زیادی از لیگنین به صورت مؤثری حذف شده‌است. تصاویر AFM و TEM نشان داد که الیاف جداشده دارای نسبت ابعادی بسیار خوبی بوده و CNFها با محدوده قطر۴-۳ نانومتر و محدوده طول ۳۵۰-۵۰ نانومتر با موفقیت جدا شدند. به طورکلی، این مطالعه یک فرایند پیش‌تیماری مؤثر و نوآورانه برای تبدیل کاه‌برنج به نانوسلولز را مورد بررسی قرار داده است.*

واژه های کلیدی: *نانوسلولز، حلال یوتکتیک، اوره-گلیسرول، کاه‌برنج.*

مقدمه

طی سال‌های اخیر، جداسازی نانوسلولز از مواد لیگنوسلولزی از دیدگاه علمی و صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از نانوسلولز (NC) به دلیل ابعاد در مقیاس نانو، سطح ویژه زیاد، گروه‌های هیدروکسیل واکنش‌پذیر فراوان و ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی سودمند، جهت ساخت مواد نوین و دستگاه‌های پیشرفته استفاده شده است [۱]. نانوسلولز مواد نانو به قطر ۱۰ الی ۲۰ nm و طول چندصد نانومتر هستند که می‌توان آن‌ها را از مواد اولیه مختلفی استخراج کرد. نانوسلولزها براساس شرایط تولید و منابع سلولزی به چهار دسته تقسیم می‌شوند: ۱) نانوکریستال سلولزی (CNC)، ۲) نانوالیاف‌سلولزی (CNFs)، ۳) نانوسلولزباکتریایی (BC) و ۴) نانوالیاف سلولز الکترونی (ECNFs) [۲]. براساس نتایج مطالعات قبلی، چوب و پسماندهای کشاورزی از منابع مهم تولید نانوسلولز می‌باشند. نانوسلولز را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی و مکانیکی سنتز نمود. پیچیدگی ساختاری اجزای زیست توده در دیواره‌های سلولی اغلب منجر به ایجاد مقاومت می‌شود، که منجر به دشواری فرآیند سنتز نانوسلولز می‌گردد. وجود موانع مختلف در طول استخراج نانوسلولز از مواد لیگنوسلولزی موجب ضرورت مرحله پیش‌تیماری شده است. هدف اصلی از انجام این فرآیند شکستن ساختار لیگنین، از بین‌بردن یا حذف لیگنین و همی‌سلولز، به‌منظور افزایش دسترسی به سلولز می‌باشد. برخی از معرف های شیمیایی نظیر کلریدسدیم‌اسیدی، پراکسید-هیدروژن و... برای پیش تیماری مواد لیگنوسلولزی، استفاده شده است. با وجود استخراج موفق سلولز با استفاده از این پیش-تیمارها، برخی مشکلات مانند زمان طولانی پیش‌تیماری و

* nasi.rasoolzadeh@gmail.com

آلودگی محیط‌زیست، در استفاده از این ترکیبات وجود دارد. روش های معمول برای استخراج CNC شامل هیدرولیزاسیدی، مایعات‌یونی، هیدرولیزآنزیمی و برخی واکنش های اکسیداسیون است. این روش‌های قدیمی دارای معایبی نظیر هزینه زیاد، زمان طولانی واکنش و مشکلات زیست‌محیطی هستند [۳]. از این رو، انتخاب روشی‌سبز، پایدار، آسان و کارآمد برای استخراج CNC، بسیار مهم است. در سال‌های اخیر، مطالعاتی در زمینه استفاده از حلال‌های آلی معمولی و مایعات یونی برای استخراج نانوسلولز صورت گرفته است. اما به دلیل خوردگی و تخریب پذیری ضعیف و همچنین هزینه زیاد در مقیاس بزرگ این ترکیبات، توجه محققین به ایجاد رویکردهای شیمیایی سبز جلب شده است. اخیراً، برای حل این مشکلات و حفظ خصوصیات مطلوب از حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES) به عنوان جایگزین استفاده می‌شود. DESها از مخلوط‌های با گیرنده پیوند هیدروژن (HBA) و اهداکننده پیوند هیدروژن (HBD) تشکیل شده‌اند. DESها به دلیل سهولت آماده‌سازی، تخریب پذیری زیستی و سازگاری با محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از کاربردهای DES استفاده از آن به عنوان حلال جهت استخراج ترکیبات متشکله مواد لیگنوسلولزی است [۴]. در این مطالعه حلال‌یوتکتیک کولین‌کلراید-گلیسرول سنتز گردید و خواص حلال سنتز شده مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس از این حلال‌سبز جهت استخراج نانوسلولز از کاه‌برنج استفاده گردید. در نهایت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوسلولز استخراج‌شده توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل-فوریه، میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

کاه‌برنج (طارم) به عنوان ماده اولیه تولید نانوسلولز، از شالیزارهای برنج شهر بابل در فصل مرداد تهیه شد. سپس در آون با دمای ۶۰ سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. در این مرحله نمونه‌ها توسط خردکن خانگی (فلر مدل۵۰۱، آلمان) خرد گردید. جهت جمع‌آوری مواد با اندازه ذرات یکسان، نمونه‌ها توسط الک شماره ۴۰ مش‌بندی شد. در نهایت نمونه‌های بدست‌آمده تا انجام آزمایشات بعدی در کیسه‌های پلاستیکی عایق رطوبت نگهداری گردیدند. کولین‌کلراید ($C_5H_{14}ClNO$) و گلیسرول ($C_3H_8O_3$) با خلوص بالای ۹۸ درصد از نمایندگی شرکت سینوفارم (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd) تهیه شدند.

سنتز حلال یوتکتیک

برای تهیه حلال عمیق یوتکتیک، دریافت‌کنندهٔ پیوند هیدروژنی یعنی کولین کلراید به همراه اهداءکنندهٔ پیوند هیدروژنی یعنی گلیسرول با نسبت مولی ۱ به۲ در دمای ۸۰ درجه‌سانتی‌گراد در یک بالن‌ته‌گرد با یکدیگر مخلوط شدند. این مخلوط در حمام-آب ۸۰ درجه‌سانتی‌گراد به طور مداوم با همزن‌مغناطیسی همزده شد تا زمانی که یک محلول شفاف، همگن و بی‌رنگ تولید شود. سپس تا انجام آنالیزهای بعدی در دسیکاتور نگهداری شد [۵].

استخراج نانوسلولز

۵گرم کاه‌برنج و ۵۰ گرم DES سنتز شده به یک بالن ته‌گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری اضافه و در حمام روغن با دمای ۱۸۰درجه-سانتی‌گراد قرار داده شد. این مخلوط به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده و پس از اتمام این مدت زمان، ظرف واکنش از حمام‌روغن بیرون آورده شد. آنگاه برای اتمام واکنش ۵۰ میلی‌لیتر آب‌دیونیزه به مخلوط موردنظر اضافه گردید. سپس سوسپانسیون حاصل تحت خلأ تصفیه و با آب دیونیزه شسته شد. درنهایت، نمونه‌های کاه‌برنج پیش‌تیمار شده در آون تحت دمای ۶۰ درجه‌سانتی‌گراد خشک و در کیسه‌های پلاستیکی عایق رطوبت ذخیره شدند [۶].

روش‌های شناسایی

تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی حلال سنتزشده

برای تعیین گروه‌های عاملی و نشان دادن تعامل بین کولین-کلراید با گلیسرول، از آنالیز FTIR (Fortier, PerkinElmer, USA) استفاده شد. اندازه‌گیری کشش سطحی برای DES سنتز شده با استفاده از یک فشارسنج نیرو (Sigma700,Attension Sweden,) در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد. همچنین برای جمع‌آوری داده‌ها و کنترل خودکار توسط دستگاه کشش‌سنج نیرو، از نرم‌افزار Attension sigma استفاده گردید.

تعیین ویژگی‌های فیزیکی نانوسلولز پیش‌تیمارشده

برای تعیین گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی کاه‌برنج خام و نانوسلولز استخراج‌شده از آنالیز FTIR در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ استفاده شد. برای تعیین ویژگی‌های ساختاری نانوسلولز سنتز شده از آنالیز AFM (Agilent 500) استفاده گردید. همچنین جهت تعیین مورفولوژی واندازه ذرات نانوسلولز استخراج‌شده از آنالیز TEM (Hitachi H-7100) استفاده شد.

نتایج و بحث

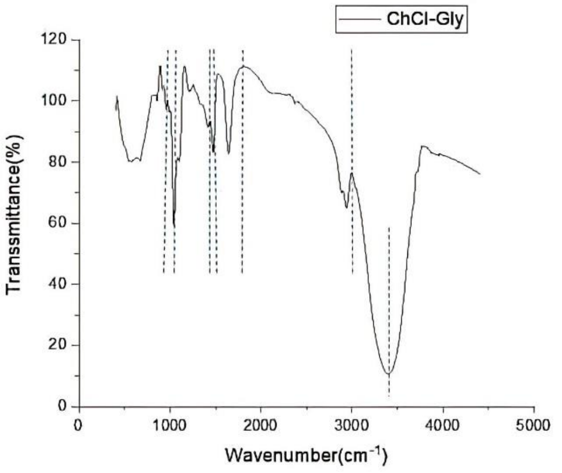
نتایج آنالیزهای مربوط به DES سنتزشده

خصوصیات فیزیکی حلال کولین‌کلراید-گلیسرول سنتز شده در جدول (۱) گزارش شده است. مطابق نتایج گزارش‌شده در جدول (۱) چگالی حلال‌یوتکتیک سنتزشده ۱۶۸۷۱محاسبه گردیده که این مقدار با چگالی گزارش شده ۰۰۲۷±۱۸۱ برای حلال‌یوتکتیک کولین‌کلراید-گلیسرول تطابق داشته‌است [۷-۹]. نقطه انجماد برای حلال‌یوتکتیک سنتزشده برابر با ۴۰- درجه-سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد که با نتایج پژوهش دیگر محققین نیز مطابقت داشت [۹-۱۰]. در این مطالعه کشش سطحی حلال-کولین‌کلراید-گلیسرول سنتزشده در دمای ۲۵ درجه‌سانتی‌گراد برابر با ۳۷۵۹ mN/m اندازه‌گیری شد. مطابق نتایج پژوهش‌های سایر محققین، کشش‌سطحی حلال مورد نظر در محدوده‌ی ۴۶۳-۵۶ اندازه‌گیری شده‌است که مشاهده می‌شود کشش‌سطحی نمونه سنتزشده در کار حاضر نیز در این محدوده قرار دارد [۱۱].

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی حلال کولین‌کلراید-گلیسرول‌سنتزشده

خصوصیات فیزیکی	کشش سطحی (mN/m)	چگالی (gcm^{-3})	نقطه انجماد (°C)
مقدار	۳۷۵۹	۱۶۸۷۱	۴۰-

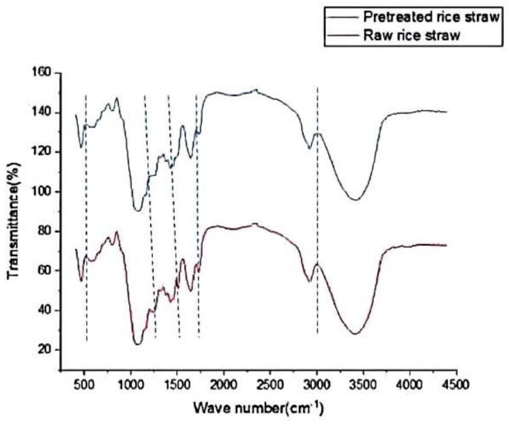
FTIR حلال سنتزشده در دمای ۸۰ درجه‌سانتی‌گراد در شکل (۱) نشان داده شده است. در طیف مشاهده‌شده برای DES سنتزشده، پیک وسیعی در عدد موج cm^{-1} ۳۰۰۰ مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد کولین‌کلراید و گلیسرول پیوندهای‌هیدروژنی بین‌مولکولی مانند OH تشکیل می‌دهند. پیک‌های ظاهرشده در عدد موج cm^{-1} ۹۷۵ و ۱۴۴۰ به ترتیب نشانگر ارتعاش کششی پیوندهای C-C و CH_2 است. علاوه براین پیک قوی پیوند C-O در عددموج cm^{-1} ۱۰۸۳ نشان می‌دهد که ساختار کولین‌کلراید و گلیسرول تغییر نکرده است. همچنین پیک‌های ظاهرشده در cm^{-1}۳۴۷۸، ۱۸۹۶ و ۱۴۹۰ به‌ترتیب بیانگر پیوندهای O-H و آزادسازی پیوند H و CH_2است [۱۲-۱۴].



شکل ۱- نتایج آنالیز FTIR حلال کولین‌کلراید-گلیسرول‌سنتزشده.

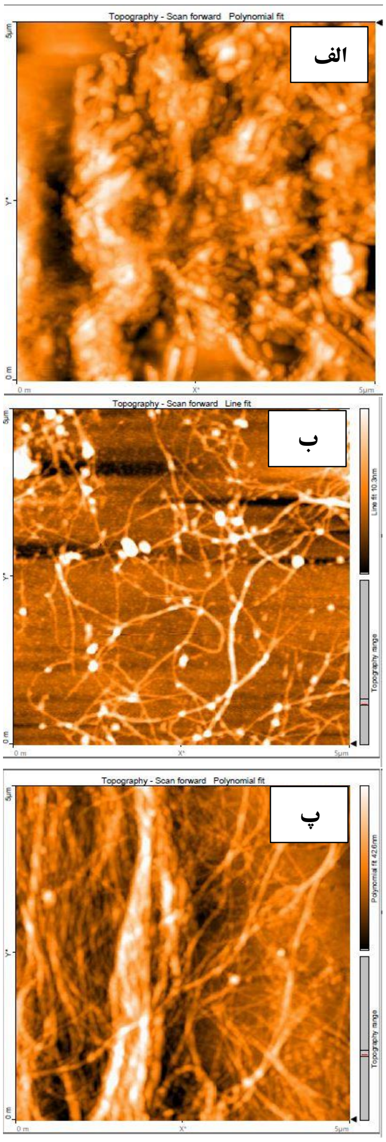
نتایج آنالیزها برروی نانوسلولز پیش‌تیمارشده

به منظور بررسی اثر حلال‌یوتکتیک سنتزشده بر روی ساختار شیمیایی کاه‌برنج طی مرحله پیش‌تیماری از آنالیز FTIR استفاده شد که نتایج آن در شکل (۲) نشان داده شده‌است. مقایسه طیف FTIR نانوسلولز با کاه‌برنج خام نشان می‌دهد که شدت پیک‌های cm^{-1} ۲۹۱۸، ۱۷۳۶، ۱۲۵۰، ۱۵۱۵ و ۶۱۵ که به ترتیب بیانگر کشش C-H موجود در همی‌سلولز، ارتعاش کششی پیوند C=O موجود در گروه‌های استیل و کربونیل، پیوندC-O = موجود در گروه‌های اتر، استر و فنول مربوط به لیگنین و همی‌سلولز ، پیوند C=C موجود در حلقه‌های آروماتیک مربوط به لیگنین و پیوندهای C-O مربوط به پیوند C-OH هستند، کاهش یافته یا حذف شده است [۱۵ـ۱۶]. این به معنی اثربخشی حلال یوتکتیک سنتز شده در حذف یا کاهش موانع دسترسی به سلولز می‌باشد.



شکل ۲- نتایج آنالیز FTIR کاه‌برنج خام و پیش‌تیماری شده.

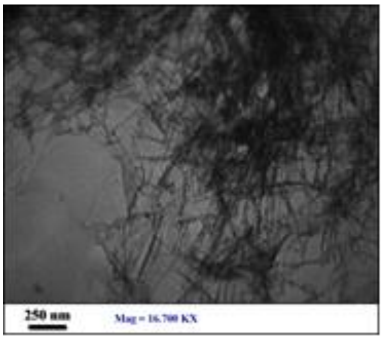
نتایج آنالیز AFM برای کاه‌برنج خام و پیش‌تیماری شده در شکل (۳) ارائه شده‌است. شکل (۳-الف) مورفولوژی سطح کاه‌برنج خام را نشان می‌دهد که به صورت تجمع دانه‌هایی که سطح را می‌پوشاند، ظاهر شده‌است. این به دلیل وجود اجزای غیرسلولزی نظیر لیگنین، همی‌سلولز در ساختار کاه‌برنج می‌باشد. لیگنین‌ها عمدتاً به صورت دانه‌هایی بر روی سطح‌دیواره‌های سلول کاه‌برنج وجود دارند. شکل‌های (۳-ب) و (۳-پ) مورفولوژی سطح کاه‌برنج را پس از پیش‌تیماری توسط DES نشان می‌دهد. الیاف‌ریزسلولزی در این تصاویر به وضوح دیده می‌شود که همگی در یک جهت قرار گرفتند. این تصاویر نشان می‌دهد که این اجزای غیرسلولزی کاه‌برنج پس از پیش‌تیماری حذف شده‌اند [۱۷].



شکل۳- تصاویر AFM (الف)کاه‌برنج خام (ب) و (پ) کاه‌برنج پیش-تیمارشده.

هم‌چنین مورفولوژی نانوسلولز استخراج شده با استفاده از TEM نیز ارزیابی گردید که نتایج آن در شکل (۴) نشان داده

شده است. ساختارهای الیافی شکل که عرض آن‌ها در محدوده‌ی ۴-۳ نانومتر متغیر است در این تصاویر دیده می‌شود. این در حالی است که طول این الیاف از ۳۵۰ -۵۰ نانومتر متغیربوده و می‌توان میانگین ۲۵۰ نانومتر را برای طول آن درنظر گرفت [۱۸ـ۱۹].



شکل ٤- تصویر TEM کاه‌برنج پیش‌تیماری‌شده.

نتیجه گیری

در این مطالعه حلال‌یوتکتیک کولین‌کلراید-گلیسرول سنتز گردید و سپس کاه‌برنج توسط این حلال تحت پیش‌تیماری قرار گرفت. نتایج آنالیزها اثربخشی این حلال را در از بین بردن بخش آمورف و اجزای غیرسلولزی نظیر همی‌سلولز و لیگنین تأیید نمود. نتایج این مطالعه یک فرایند پیش‌تیماری سبز با پتانسیل زیاد برای تهیه نانوسلولز از کاه‌برنج را نشان می‌دهد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به جهت تخصیص پژوهانه BNUT/984215016/1400 تقدیر و تشکر می‌شود.

منابع

[1] Ma Y. et al., Production of nanocellulose using hydrated deep eutectic solvent combined with ultrasonic treatment, *ACS omega 4:* 8539-8547 (2019).

[2] Wu R. et al., Cellulose Nanocrystals Extracted from Grape Pomace with Deep Eutectic Solvents and Application for Self- Healing Nanocomposite Hydrogels, *Macromol. Mater. Eng. 305:* 1900673 (2020).

[3] Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications, *Green Energ. Environ. 5:* 8-21 (2020).

[4] Tome L.I., Baiao V., da Silva W., Brett C.M., Deep eutectic solvents for the production and application of new materials, *Appl. Mater. Today 10:* 30-50 (2018).

[5] Florindo C., Oliveira F.S., Rebelo L.P.N., Fernandes A.M., Marrucho I.M., Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids, *ACS Sustaina. Chem. Eng. 2:* 2416-2425 (2014).

[6] Yu W. et al. Comparison of deep eutectic solvents on pretreatment of raw ramie fibers for cellulose nanofibril production, *ACS omega 5:* 5580-5588 (2020).

[7] Satlewal A., Agrawal R., Bhagia S., Sangoro J., Ragauskas A.J., Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities, *Biotechnol. Adv. 36:* 2032-2050 (2018).

[8] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev. 114:* 11060-11082 (2014).

[9] Jablonský M., Škulcová A., Šima J., Use of deep eutectic solvents in polymer chemistry–A review, *Molecules 24:* 3978 (2019).

[10] Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jerome F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev. 41:* 7108-7146 (2012).

[11] Arcía G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M., Deep eutectic solvents: physicochemical properties and gas separation applications, *Energ. Fuels 29:* 2616-2644 (2015).

[12] Li P., Wang Y., Hou Q., Liu H., Lei H., Jian B., Li X., Preparation of cellulose nanofibrils from okara by high pressure homogenization method using deep eutectic solvents, *Cellulose 27:* 2511-2520 (2020).

[13] Banjare M.K., Behera K., Satnami M.L., Pandey S., Ghosh K.K., Self-assembly of a short-chain ionic liquid within deep eutectic solvents, *RSC Adva*. 8: 7969-7979 (2018).

[14] Ahmadi R. et al. Deep eutectic–water binary solvent associations investigated by vibrational spectroscopy and chemometrics, *Phys. Chem. Chem. Phys. 20:* 18463-18473 (2018).

[15] Kumar A.K., Parikh B.S., Shah E., Liu L.Z., Cotta M.A., Cellulosic ethanol production from green solvent-pretreated rice straw, *Biocatal. Agricul. Biotechnol. 7:* 14-23 (2016).

[16] Chen M., Ma Y., Xu Y., Chen X., Zhang X., Lu C., Isolation and characterization of cellulose fibers from rice straw and its application in modified polypropylene composites, *Polym Plast. Technol. Eng. 52:* 1566-1573 (2013).

[17] Smirnov M.A. et al., Green method for preparation of cellulose nanocrystals using deep eutectic solvent, *Cellulose* 27 (2020).

[18] Li P., Sirviö J.A., Asante B., Liimatainen H., Recyclable deep eutectic solvent for the production of cationic nanocelluloses, *Carbohyd. Polym. 199:* 219-227 (2018).

[19] Yu W., Wang C., Yi Y., Wang H., Yang Y., Zeng L., Tan Z., Direct pretreatment of raw ramie fibers using an acidic deep eutectic solvent to produce cellulose nanofibrils in high purity, *Cellulose 28:* 175-188 (2021).

Extraction of Nanocellulose from Rice Straw Using Deep Eutectic Solvent Urea-Glycerol

Nastaran Rasoolzadeh Darzi [a], Maryam Nikzad [b], Maedeh Mohammadi [c], Hamid Bakhshi [d]

[a] *M.Sc. Student of Separation Processes Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran*
[b] *Assistant Professor of Separation Processes Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.*
[c] *Associate Professor Biotechnology Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.*
[d] *Assistant Professor of Thermosynthetic and Catalyst Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.*

Abstract:

Cellulose nanofibers (CNF) have been widely used as renewable materials due to its excellent properties. Currently, the preparation methods of CNFs require sustainable energy and time consumption and the use of non-toxic chemicals. Herein, rice straw was treated with deep eutectic solvent (DES) which formed from choline chloride (ChCl) and glycerol (Gly), as a green solvent, to delignify rice straw. The FTIR results showed that most of the lignin was efficiently removed. AFM and TEM images showed the isolated fibres have excellent aspect ratio and CNFs with a diameter range of 3-4 nm and a length range of 50-350 nm were successfully isolated. Overall, this study investigated an effective and innovative pretreatment process for the conversion of rice straw to nanocellulose.

Keywords: Nanocellulose; Deep eutectic solvent; Urea-Glycerol; Rice straw.

*Corresponding author: nasi.rasoolzadeh@gmail.com

مقاله ۱۰۹۳

سنتز نانوذرات گرافن اکسید-پلی آکریل آمید و استفاده از آن در اصلاح خواص سطحی غشاهای تصفیه آب

مهدی حسین زاده*[۱]، حسین میقانی[۱] ، علیرضا شاکری[۲]

۱- دانشگاه گلستان، دانشکده علوم، گروه شیمی، گرگان، ایران
۲- دانشگاه تهران، دانشکده علوم، بخش شیمی، تهران، ایران

چکیده: *در این پژوهش سعی بر آن شده است که بتوانیم با استفاده از نانوذرات گرافن اکسید-پلی آکریل آمید خواص سطحی غشاء را بهبود و ارتقاء دهیم. به منظور اصلاح و بهبود خواص سطحی غشاها، از نانوذرات گرافن اکسید پلیمریزه شده با پلی آکریل آمید(PAAm) به عنوان لا یه فعال بر روی لا یه محافظی که از جنس غشاهای لا یه نازک کامپوزیتی(TFC) است استفاده کرده ایم. لا یه های نگهدارنده نازک کامپوزیتی از نظر مورفولوژی و خصوصیات آبدوستی و سایر خواص با استفاده از روش های نوین مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین لا یه های فعال کشیده شده بر روی غشاهای نازک کامپوزیتی نیز مورد بررسی قرار گرفته و با غشاهای فاقد لا یه فعال مورد مقایسه قرار گرفتند که بر طبق مقادیر بدست آمده از عکس های مختلف و داده های آزمایشگاهی میتوان نتیجه گرفت که غشاهای اصلاح شده حدود ۵۰ درصد، خواص غشاء را بهبود بخشیده و ارتقاء داده اند.*

واژه های کلیدی: *گرافن اکسید-پلی آکریل آمید، بهبود خواص سطحی، غشاء، لا یه نگهدارنده، مورفولوژی، آبدوستی.*

مقدمه

امروزه از غشاهای پلیمری در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ با موفقیت استفاده شده است. استفاده از غشاء ها در صنعت، نتیجه اصلی دو پیشرفت است: (۱) در مواد غشائی و (۲) در ساختارهای غشائی، هر دو مرحله در مقیاس بزرگ، تولید غشاء را دنبال می کنند. انتخاب یک ماده مناسب و یک روش آماده سازی به برنامه ای که در آن غشاء استفاده می شود به عنوان مثال، جداسازی گاز، میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) بستگی دارد. فناوری های غشائی در نتیجه دستیابی موفقیت آمیز استفاده از فیلم های پلیمری برای جداسازی نمک از آب در اواخر دهه ۱۹۵۰ و اوایل دهه ۱۹۶۰ بوجود آمد. رید و برتون در سال ۱۹۵۹ ابتدا امکان نمک زدایی را با استفاده از فیلمهای سلولزی پلیمری نشان دادند و بدین ترتیب اولین غشاهای پلیمری RO ایجاد شدند[۱]. اما غشاهای پلیمری علاوه بر اینکه مزایای غیرقابل اغماضی دارند، معایبی هم دارند که استفاده از آن ها را در تصفیه و نمک زدائی آب محدود کرده است که عمده این معایب مربوط به خواص سطحی غشاء می شود. این معایب شامل آبگریزی، گرفتگی و رد نمک می شود که تمام این معایب مربوط به خواص سطحی

*mahdi.h75@birjand.ac.ir

غشاء می شود. فلذا، برای آنکه این معایب به حداقل مقدار ممکن برسد باید خواص سطحی غشاء را به کمک روشهای مختلف اصلاح و بهینه سازی کنیم. اخیراً، کاربردهای نانومواد در تهیه غشاهای لایه نازک پلی آمیدی با ماتریس مخلوط، چشم انداز جدیدی برای افزایش عملکرد غشا ارائه کرده است. مطالعات مختلف نشان داده است که غشاهای لایه نازک پلی آمیدی همراه با نانو ذراتی مانند سیلیسیم اکسید، نانوذرات نقره، تیتانیوم اکسید، زئولیت ها، نانولوله های کربنی و گرافن اکسید باعث افزایش شار آب، رد نمک و خاصیت ضد آلودگی شده است که به دلیل بهبود ویژگی های سطح لایه پلی آمیدی بوده است. در میان این نانومواد، گرافن اکسید در ساخت غشاهای فیلتراسیون به دلیل ساختار منافذ لانه زنبوری ذاتی برای توانایی حمل و نقل بیشتر، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. اتمهای کربن در گرافن اکسید، در یک لایه نازک با هیبرید sp2 در یک ساختار شبکه کریستالی لانه زنبوری ظاهر می شوند، این ساختار باعث می شود گرافن اکسید مانعی کارآمد برای آب شیرین کن باشد. نانوصفحات گرافن اکسید دارای پایداری شیمیایی و آب دوستی بالا و ویژگی های ضد رسوب مناسب هستند. برای تولید غشاهای مبتنی بر گرافن اکسید با ساختارها و کارایی های مشخص، اخیراً روش های مختلفی بررسی شده است. علاوه بر این، سازگاری گرافن اکسید با ماتریس پلیمری مسئله ای است که عملکرد غشا را تعیین می کند. بنابراین، عملکرد سطح برای افزایش پراکندگی و سازگاری گرافن اکسید در ماتریس پلیمری ضروری است. برای افزایش سازگاری بین گرافن اکسید و ماتریس پلیمری، گرافن اکسید به پلی آکریل آمید پیوند زده شد تا هماهنگی با ماتریس پلیمری ایجاد شود[۲]. استفاده از گرافن اکسید در اصلاح غشاء، اخیرا مورد توجه بسیاری از پژوهشگران بوده تا بتوانند خواص غشاء و در سایر زمینه ها از آن استفاده کنند، ما در این پژوهش سعی کردیم تا با نوآوری و سنتز یک ماده جدید از گرافن اکسید خواص غشاء را بهبود ببخشیم. از ماده گرافن اکسید و سایر مواد بر پایه آن در کاتالیست ها، اصلاح خواص حرارتی و مقاومتی مواد، اصلاح غشاء و ... استفاده شده است. به همین دلیل ما با سنتز نانوذرات گرافن اکسید-پلی آکریل آمید که یک ماده نوین و جدید می باشد سعی بر آن کردیم تا علاوه بر استفاده از خواص گرافن اکسید هماهنگی بین بستر پلیمری و گرافن اکسید را با استفاده از پلی آکریل آمید افزایش دهیم که علاوه بر بهبود خواص غشاء، به خوبی روی لایه اسفنجی بستر قرار گرفته و کمتر اتلاف شود و خواص سطحی غشاء را بهبود دهد.

بخش تجربی

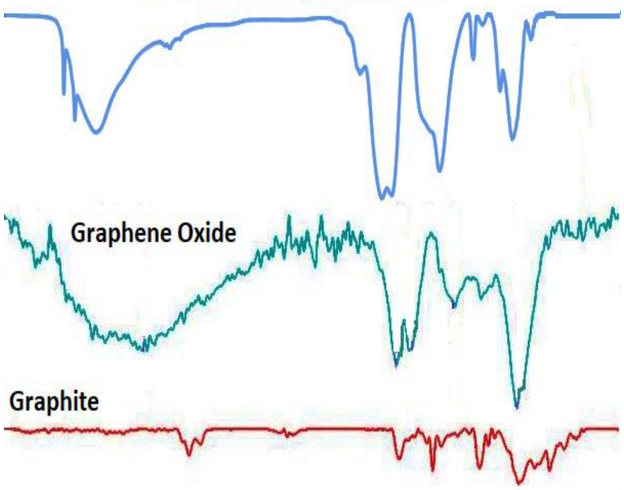
با استفاده از روش هامر بهبود یافته، نانو ورق های گرافن اکسید از پودر گرافیت تهیه شدند. به طور خلاصه، ۲ گرم پودر گرافیت و ۲ گرم نیترات سدیم در یک فلاسک ته گرد با هم مخلوط شدند و به دنبال آن با افزودن اسید سولفوریک غلیظ (۴۶ میلی لیتر) تحت هم زدن مغناطیسی قوی در دمای اتاق قرار گرفتند. پس از ۱۶ ساعت، ۱۰ گرم پتاسیم پرمنگنات، به تدریج به سوسپانسیون فوق در حمام یخ اضافه شد تا از انفجار احتمالی جلوگیری کند. پس از ۲ ساعت، ۹۰ میلی لیتر آب دیونیزه سرد به مخلوط اضافه شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۸ درجه سانتیگراد گرم شد. مخلوط بدست آمده دوباره به دمای اتاق و سپس ریختن ۳۰۰ میلی لیتر محلول آب اکسیژنه (۳٪) سرد شد. به تعلیق حاصل اجازه داده شد تا ۱۶ ساعت دیگر هم زده شود تا محلول قهوه ای رنگی بدست آید. این محصول سه بار با آب خالص و کلریدریک اسید (۵٪) شسته شد و سپس سانتریفیوژ شد تا نمک های باقیمانده از بین برود. مخلوط همگن تهیه شده در نهایت برای به دست آوردن پودر جامد گرافن اکسید خشک شد[۳]. نانوذرات گرافن اکسید ابتدا باید برم دار شوند تا بتوانیم با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم(ATRP) نانوذرات گرافن اکسید- پلی آمید را تهیه کنیم. استراتژی ترکیبی GO – PAAm شامل سه مرحله است: (۱) تهیه GO از گرافیت با استفاده از روش هامر اصلاح شده که در مرحله قبل بیان شد،(۲)گرافن اکسید و برم برای تشکیل GO-Br تحت واکنش قرار گرفتند و (۳) پلیمریزاسیون درجا PAAm از طریق مکانیزم ATRP در حضور گرافن اکسید و کاتالیزور مس به این شرح است؛ این روش بر اساس رفلاکس اکسید گرافیت

است که درآن ۲۵۰ میلی گرم اکسید گرافیت با برم در یک فلاسک ۱۰۰ میلی لیتری قرار می گیرد. محتویات درون ظرف با همزن مغناطیسی هم زده می شود و در این حین ۱۰ میلی لیتر برم به آن اضافه می شود. مخلوط واکنش تحت رفلاکس، حرارت داده می شود و به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده می شود. پس از سرد شدن مخلوط واکنش، برم بدون واکنش را در دمای اتاق تبخیر می کنیم و سپس محصول واکنش را با آب دیونیزه شستشو داده و با عملیات فیلتراسیون تحت خلاء جدا کرده و چند بار با آب دیونیزه و متانول شستشو می دهیم. جامد جمع آوری شده و یک شب در خلا در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک می شود تا بتواند به عنوان آغازگر ATRP عمل کند. (GO – Br). سپس ۳۰ میلی گرم GO-Br، ۷,۲ میلی گرم(۰,۰۵ میلی مول) از کاتالیزور CuBr، ۰,۰۵ میلی مول از لیگاند N,N,N′,N″,N″-پنتا متیل دی اتیلن تری آمید(PMDETA)، ۰,۱ گرم از پلی آکریل آمید، ۰,۲۵ اتانول در یک فلاسک خشک ۱۰ میلی لیتری می ریزیم و با یک درپوش پلاستیکی آن را مهر و موم می کنیم. فلاسک را در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد در حمام روغن غوطه ور می کنیم که برای حدود یک ساعت با همزن مغناطیسی هم زده می شود. سپس با استفاده از اتانول مخلوط حاصل را چندین بار شستشو داده و با سانتریفیوژ رسوب را جدا کرده و با استفاده از خلاء خشک شده و محصول نهایی بدست آمد[۴]. ابتدا برای آنکه با استفاده از نانوذرات گرافن اکسید- پلی آمید خواص غشاء از جمله آب دوستی، زبری، رسوب و ... را بهبود دهیم، نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید را با دستگاه سونیکیت به صورت کاملا یکنواخت در می آوریم و در هر مرحله در محلول از ماده MPD حل می کنیم، به صورتی که یک محلول 2wt% (۲ درصد وزنی) بدست آید، همچنین یک محلول 0,1 wt% (۰,۱ درصد وزنی) در حلال هگزان آماده می کنیم. برای سنتز لایه فعال پلی آمیدی، ابتدا لایه نگهدارنده تهیه شده در مرحله قبل را به صورت خیس بین دو حلقه چوبی قرار داده و با چند گیره آن را محکم می بندیم، سپس سمت بالای لایه نگهدارنده را به طرف بالا قرار داده و طوری قرار می دهیم که محلول از بین حلقه ها نشت نکند و هدر نرود، سپس محلول حاوی نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید که حاوی MPD است را روی لایه نگهدارنده می ریزیم به طرزی که تمام سطح لایه نگهدارنده را بپوشاند و مونومرهای MPD بتوانند به داخل منافذ لایه نگهدارنده نفوذ کنند. به محلول روی لایه نگهدارنده ۲ دقیقه فرصت می دهیم و محلول اضافه را دور می ریزیم و به لایه نگهدارنده فرصت می دهیم تا به طور کامل خشک شود. در نهایت محلول TMC را به مدت ۱,۵ دقیقه روی سطح لایه نگهدارنده می ریزیم تا با استفاده از پلیمریزاسیون بین سطحی، MPD و TMC پلیمریزه شوند. بعد از سپری شدن مدت زمان مورد نظر محلول اضافی TMC را نیز دور ریخته و غشاء را به مدت ۱ دقیقه در دمای ۶۰ درجه قرار می دهیم تا واکنش پلیمریزاسیون کامل شود. غشاء پس از طی این مراحل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط قرار داده می شود و پس از آن برای راندمان گیری و سایر آزمون ها آن را مورد استفاده قرار می دهیم و عکس ها و طیف های مورد نیاز را پس از راندمان گیری غشاء را می گیریم[۵].

نتایج و بحث

همانطور که در شکل زیر نشان داده شده است، پیک های جذب در cm^{-1} ۱۵۶۵ و ۱۶۴۴ در نمونه گرافیت به ارتعاشات اسکلتی پیوندهای C=C نسبت داده می شوند و قله های مشاهده شده در cm^{-1} ۲۸۴۵ و ۲۹۲۰ به ترتیب در ارتباط با ارتعاشات کششی گروههای عاملی C-H, CH_2 است. پس از لایه برداری از گرافیت با استفاده از روش هامر اصلاح شده، قله های جذب جدید به دلیل تغییر شدید در گروههای عاملی سطح، در مجاورت cm^{-1} ۳۴۴۵ یک پیک پهن مشاهده می شود که مربوط به ارتعاش کششی O-H است و در طیف FTIR گرافیت قابل تشخیص نیست. همچنین سه قله واقع در cm^{-1} ۱۰۹۰ ، ۱۳۸۰ و ۱۷۱۶، به کشش C – O، تغییر شکل C – O – H و ارتعاشات کششی C=O مربوط می شود[۶]. همچنین در طیف مربوط به نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید، نوار جذب در cm^{-1} ۳۴۲۶، به ارتعاش مربوط به گروه های NH که پل های اتصال عرضی را

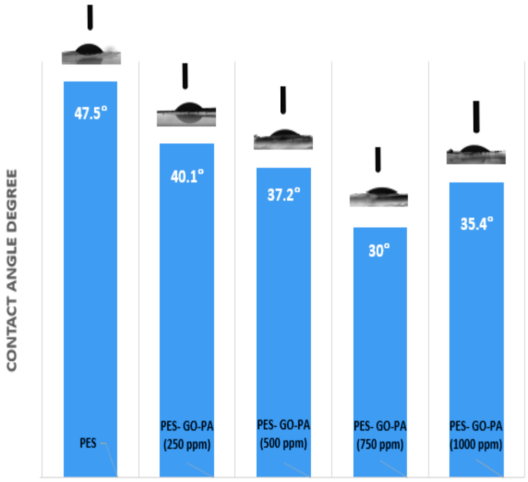
ایجاد کرده اند نسبت داده می شود، در حالی که ارتعاش نا متقارن در $2926\ cm^{-1}$ به گروه های CH_2 موجود در زنجیره های ماکرومولکولی و پل های اتصال عرضی مربوط می شود. جذب در $2856\ cm^{-1}$ به پیوندهای -N-CH2- از پل های متقاطع ربط داده می شود. ارتعاشات کششی و تغییر شکل مربوط به پیوندهای CO و NH از گروه آمیدی در $1485\ cm^{-1}$ و ۱۴۱۹ ظاهر می شوند. تغییر شکل پیوندهای -C-N- و CH2 در محدوده تعداد موج ۱۴۰۰-۱۰۰۰ نیز شناسایی شدند که با توجه به طیف گرافن اکسید تغییر یافته اند. همچنین جذب هایی که در $3570\ cm^{-1}$ و ۳۶۵۴ مربوط به جذب OH- هستند. در بعضی از ترکیبات مانند گارنت و الماس جذب هایی هفتی مانند در این محدوده رخ می دهد که مربوط به گروه عاملی الکلی است[۶و۷].



شکل ۱- طیف های مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به گرافیت، گرافن اکسید، گرافن اکسید-پلی آکریل آمید

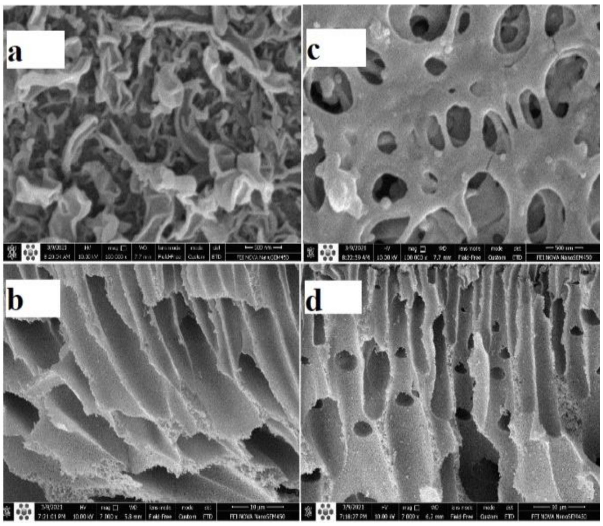
برای آنکه میزان آب دوستی لایه فعال اصلاح شده توسط نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید را مشخص کنیم از آزمون زاویه تماس استفاده کردیم تا مقدار تمایل سطح غشاء به آب که پارامتر مهمی برای تعیین میزان شار آب است را اندازه گیری کنیم. بر طبق داده های بدست آمده ثابت شده است که آب دوستی علاوه بر اینکه باعث بهبود میزان شار آب و نمک برگشتی می شود، باعث بهبود رطوبت پذیری غشاء و عملکرد بهتر آن نیز می شوند. در آزمون زاویه تماس هر چه زاویه قطره در روی سطح غشاء پخش تر شود و زاویه آن به صفر نزدیک تر شود میزان آب دوستی آن بیشتر خواهد بود و هر چه زاویه بین قطره و سطح غشاء به ۱۸۰ درجه نزدیک تر شود، میزان آب گریزی سطح غشاء بیشتر است[۸].

نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس نشان می دهد که بیشترین میزان آب گریزی مربوط به غشاء اصلاح نشده PES است که زاویه آن به طور میانگین $47{,}5^{\circ}$ بوده است که کمترین میزان آب دوستی در بین سایر غشاء های اصلاح شده را داراست. با افزایش مقدار نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید میزان آب دوستی هم افزایش یافته است که به حدود $30{,}0^{\circ}$ در غلظت 750ppm نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید رسیده است. افزایش آب دوستی با افزایش غلظت نانوذرات را می توان به خاصیت آب دوستی بهتر گروه های اکسیژن دار گرافن اکسید و وجود نیتروژن در پلی آکریل آمید که می توانند با آب پیوند هیدروژنی برقرار کنند نسبت داد. همچنین توزیع یکنواخت نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید عامل دیگر افزایش میزان آب دوستی است. همچنین کاهش میزان آب دوستی در غلظت های بالاتر از 750ppm به دلیل آن است که میزان غلظت بهینه همین غلظت است و با افزایش بیشتر غلظت میزان گروه های آب گریز بر گروه های آب دوست غلبه کرده و باعث کاهش آب دوستی غشاء می شود. در شکل ۲ می توان نمودار تغییرات زاویه تماس و همچنین تصاویر به دست آمده از دستگاه که زاویه تماس را اندازه گیری کرده است به وضوح مشاهده کرد:



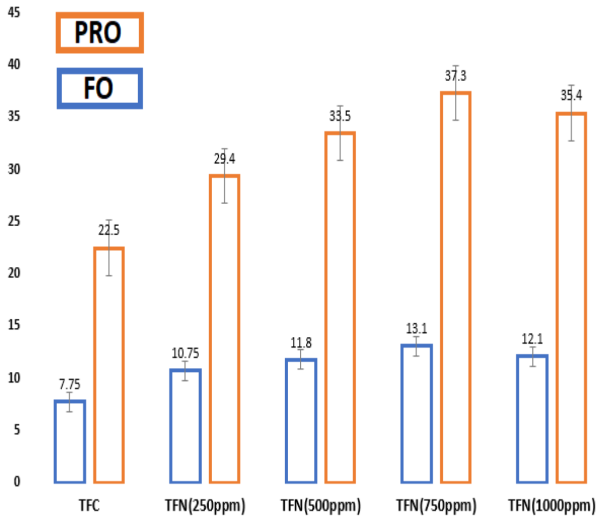
شکل ۲- نمودار تغییرات و تصاویر زاویه تماس

بررسی مورفولوژی لایه نگهدارنده و لایه فعال اصلاح شده توسط نانوذرات گرافن اکسید- پلی آمید توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویر برداری و بررسی شد. در شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به برش عرضی غشاء، تصاویر عرضی مربوط به لایه نگهدارنده و تصاویر مربوط به سطح بالای غشاء قابل مشاهده است. همانطور که در تصاویر به وضوح قابل مشاهده است، تصاویر مربوط به غشاء اصلاح نشده ساختاری اسفنجی مانند داشته اما در غشاء های اصلاح نشده ساختار انگشت مانند بوده و توزیع حفرات بسیار خوب و منظم بوده که این توزیع مناسب می تواند مسیرهای مستقیمی را برای عبور آب فراهم کرده و باعث بهبود خواص غشاء و راندمان بهتر آن شود[۹]. این تغییرات نشان می دهد که نانوپرکننده ها و نانوذرات ممکن است بر روند پلیمریزاسیون سطحی تأثیر بگذارند؛ علاوه بر آنکه پلیمر بر روی نانوذرات رشد یافته باشد. تصاویر SEM از غشاهای TFN به وضوح نشان می دهد که لایه پلی آمیدی عاری از نقص است و نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید، به خوبی پراکنده شده اند و یک لایه نازک و بدون جمع شدگی را تشکیل داده اند. ساختار تپه-دره در غشاهای TFN تشکیل لایه فعال پلی آمیدی را که حاوی نانوذرات گرافن اکسید- پلی آمید است به خوبی تایید می کند. تصاویر سطح بالایی غشاهای اصلاح شده(a,b) و اصلاح نشده (c,d) تفاوت مورفولوژی در سطح غشاهای TFC و TFN را به طور واضح نشان می دهد[۱۰]:



شکل ۳- تصاویر SEM سطح غشاء(a,c) و مقطع عرضی غشاء(b,d)

برای آنکه تاثیر اصلاح لایه فعال، در غشاهای تهیه شده را بر روی عملکرد (از جمله شار آب و نمک) تصفیه آب بررسی کنیم، برای مدل از یک سیستم آزمایشگاهی اسمز مستقیم استفاده کردیم که دمای محلول های خوراک و کشنده در دمای اتاق نگهداری می شود. سیستم از طریق گردش محلول های خوراک و کشنده که با یک سرعت جریان ثابت که L/min ۰,۲ (۸ cm/s) است کار می کند، برای ارزیابی بهتر عملکرد غشا، تمام آزمایش ها در هر دو حالت PRO (لایه فعال پلی آمیدی رو به محلول کشنده باشد) و حالت FO (لایه فعال پلی آمیدی رو به محلول خوراک باشد) انجام شد و همچنین برای دقت بیشتر تمام آزمایش ها برای به حداقل رساندن خطا سه مرتبه تکرار شده است[۱۲،۱۱]. نتایج به دست آمده نشان می دهد که شار آب غشاهای TFN در مقایسه با غشاء TFC اصلاح نشده، افزایش قابل توجهی داشته است که این افزایش شار آب نشان دهنده ارتقاء ویژگی های ساختاری غشاء است که به اصلاح لایه فعال غشاء با نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید مربوط می شود. نتایج مربوط به شار آب در دو حالت PRO و FO در نمودار شکل ۵ قابل مشاهده است:



شکل ۵- نمودار میزان شار آب در غشاهای اصلاح شده و TFC در دو حالت FO و PRO

نتیجه گیری

غشاهای لایه نازک کامپوزیتی دارای دو لایه نگهدارنده و فعال هستند که لایه نگهدارنده با پلیمریزاسیون فاز معکوس تولید می شود و لایه فعال پلی آمیدی از پلیمریزاسیون بین سطحی تشکیل می شود. لایه نگهدارنده و لایه فعال بر خواص غشاء تاثیر مستقیم دارند و تغییرات و اصلاح لایه نگهدارنده و لایه فعال مستقیما بر روی مورفولوژی، آبدوستی و تخلخل و شار آب عبوری و سایر خواص غشاء تاثیر می گذارند. در این پروژه، اصلاح لایه فعال پلی آمیدی غشاء را در دستور کار قرار دادیم و آن را با اضافه کردن نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید اصلاح کرده و بهینه سازی کردیم. بر طبق داده های بدست آمده از زاویه تماس، مشخص شد که زاویه تماس غشاها در حدود ۲۰ درجه کاهش پیدا کرده است و میزان آبدوستی تقریبا ۱۰٪ افزایش پیدا کرده است که به تبع آن میزان آبگریزی آن کاهش یافته است. بر طبق تصاویر بدست آمده از SEM نیز مشخص شد که مورفولوژِی سطح بهبود پیدا کرده است و مورفولوژی سطح غشاء اصلاح شده نسبت به غشاء اصلاح نشده ساختار بهتری دارد و برای عبور جریان آب و همچنین تصفیه و نمک زدائی آب مورفولوژی بهتری از خود نشان داده است. همچنین بر طبق داده های آزمایشگاهی بدست آمده از شار آب عبوری، بهبود عملکرد غشاء در هر دو مورد FO و PRO افزایش حدود ۵۰٪ درصدی شار آب عبوری را نشان می دهد که خود نشانه بهبود عملکرد غشا است.

تقدیر و تشکر

از زحمات پدر و مادر عزیزم و همچنین اساتید عزیزم آقایان دکتر علیرضا شاکری و دکتر حسین میقانی کمال قدردانی و تشکر را دارم.

منابع

[1] Mohanty K., Purkait, M.K. (Eds.). Membrane technologies and applications. CRC press (2011).

[2] Goh P.S., Matsuura T., Ismail A.F., Hilal N. Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. *Desalination, 391:* 43-60 (2016).

[3] Zhu S., Li J., Chen Y., Chen Z., Chen C., Li Y., Zhang D. Grafting of graphene oxide with stimuli-responsive polymers by using ATRP for drug release. *J. Nanoparticle Res. 14*(9): 1-11 (2012).

[4] Jankovský O., Šimek P., Klimova K., Sedmidubský D., Matějková, S., Pumera M., Sofer Z. Towards graphene bromide: bromination of graphite oxide. *Nanoscale*, *6*(11): 6065-6074 (2014).

[5] Shakeri A., Razavi R., Salehi H., Fallahi M., Eghbalazar T. Thin film nanocomposite forward osmosis membrane embedded with amine-functionalized ordered mesoporous silica. *Appl. Surf. Sci. 481*: 811-818. (2019).

[6] Rastgar M., Shakeri A., Bozorg A., Salehi H., Saadattalab V. Highly-efficient forward osmosis membrane tailored by magnetically responsive graphene oxide/Fe3O4 nanohybrid. *Appl. Surf. Sci. 441*: 923-935 (2018).

[7] Dumitrescu A.M., Lisa G., Iordan A.R., Tudorache F., Petrila I., Borhan A.I., Munteanu C., Ni ferrite highly organized as humidity sensors. *Mater. Chem. Phys. 156*: 170-179 (2015).

[8] Ramezani Darabi R., Peyravi M., Jahanshahi M., Modified forward osmosis membranes by two amino-functionalized ZnO nanoparticles: A comparative study. *Chem. Eng. Res. Design: Trans. Instit. Chem. Eng. Part A*, *145*: (2019).

[9] Rastgar M., Shakeri A., Bozorg A., Salehi H., Saadattalab V. Impact of nanoparticles surface characteristics on pore structure and performance of forward osmosis membranes. *Desalination*, *421*: 179-189 (2017).

[10] Shakeri A., Mighani H., Salari N., Salehi H., Surface modification of forward osmosis membrane using polyoxometalate based open frameworks for hydrophilicity and water flux improvement. *J. Water Process Eng. 29*: 100762 (2019).

[11] Salehi H., Shakeri A., Rastgar M. Carboxylic polyethersulfone: A novel pH-responsive modifier in support layer of forward osmosis membrane. *J. Membr. Sci. 548*: 641-653 (2018).

[12] Rastgar M., Shakeri A., Bozorg A., Saleh, H., Saadattalab V., Highly-efficient forward osmosis membrane tailored by magnetically responsive graphene oxide/Fe3O4 nanohybrid. *Appl. Surf. Sci. 441*: 923-935. (2018).

Synthesis of Graphene Oxide-Polyacrylamide Nanoparticles and its Use in the Modification of Surface Properties of Water Treatment Membranes

Mahdi HussainZadeh [a*], Hossein Mighani [a], Alireza Shakeri [b]

[a] *Golestan University, Science Faculty, School of Chemistry, Gorgan, Iran*

[b] *Tehran University, Science Faculty, School of Chemistry, Tehran, Iran*

Abstract:

In this research, we have tried to improve the surface properties of the membrane by using graphene oxide-polyacrylamide nanoparticles. In order to improve the surface properties of the membranes, we have used graphene oxide nanoparticles that polymerized with polyacrylamide (PAAm) as an active layer on the thin-film composite (TFC) membranes support layer made. Thin-film composite support layers morphology and hydrophilic properties, and other properties were investigated with various modern methods such as SEM and Contact Angle. Also, the active layers stretched on the composite thin membranes were examined and compared with the membranes without the active layer. Based on the values obtained from different photos and laboratory data, it can be concluded that the modified membranes are about 50% have improved and the properties of the membrane were enhanced.

Keywords: Graphene Oxide-Polyacrylamide; Surface Properties; Membrane; Morphology; Hydrophilicity.

*Corresponding author: mahdi.h75@birjand.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۹۴

اندازه‌گیری و گونه شناسی کروم از طریق خاموش سازی نقاط کوانتومی MoS_2

لیلا خوشمرام[*،۱]، مینا امامی[۲] ، رقیه جلیلی[۳]

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۳- پسا دکتری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در این کار پژوهشی مقادیر خیلی کم کروم (VI) از طریق خاموش‌سازی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. عوامل مؤثر بر خاموش‌سازی شامل pH، مقدار نقاط کوانتومی، مدت زمان واکنش بررسی و بهینه شدند. نتایج به دست‌آمده نشان داد در ۱۰ = pH و مقدار ۲۰۰ میکرولیتر از نقاط کوانتومی MoS_2، بیشترین میزان خاموش‌سازی اتفاق می‌افتد و مدت زمان واکنش تاثیری در نتیجه آزمایش ندارد. تحت شرایط بهینه، نمودار کالیبراسیون در محدوده‌ی ۵۰۰۰-۵۰ میکروگرم برلیتر کروم (VI) خطی بود. حد تشخیص روش ۰/۱۵ میکروگرم برلیتر بدست آمد. در نهایت، مقدار کروم (VI) در آب فاضلاب و آب رودخانه به عنوان نمونه‌ی حقیقی با موفقیت اندازه‌گیری شد.*

واژه‌های کلیدی: *کروم، نقاط کوانتومی، مولیبدنیم دی سولفید، فلورسانس*

مقدمه

کروم فلزی سخت، براق، به رنگ خاکستری، با جلاپذیری و نقطه جوش بالا و مقاومت قابل توجه در برابر زنگ‌زدگی و تیرگی است. معمول‌ترین حالت‌های اکسایش کروم، (II)، (III) و (VI) است که (III) پایدارترین حالت آن می‌باشد. بدن ما به مقدار بسیار کمی به کروم نیاز دارد و از این جهت کروم جزو مواد معدنی کمیاب محسوب می‌شود. کروم در سیستم‌های آبی به طور عمده در دو حالت اکسیداسیون سه ظرفیتی و شش ظرفیتی وجود دارد. کروم (VI) یک اکسیدکننده‌ی قوی و سمی می‌باشد. مسمومیت حاد ناشی از کروم در انسان به صورت تحریک پوستی، درد شکم، تهوع، استفراغ، اسهال شدید، خونریزی، سرطان، آسیب مخاط بینی، آسم، التهاب پوست، سرگیجه، زخم معده، تشنج و آسیب‌های کلیه، کبد و ریه شناخته شده است. از این رو اندازه‌گیری این عنصر بسیار حائز اهمیت است [۱].

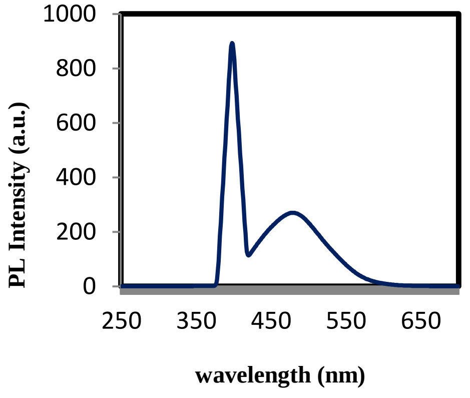
بخش تجربی

اندازه‌گیری کروم (VI) با خاموش‌سازی فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2

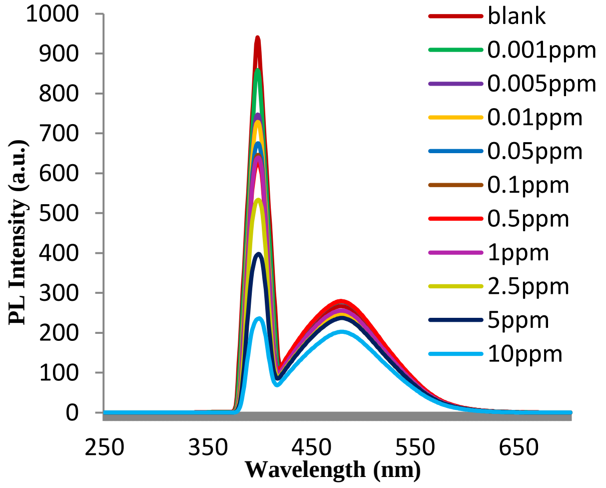
*l.khoshmaram@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

باتوجه به تحقیقات انجام شده، مشخص گردیده است که نقاط کوانتومی می‌توانند بعنوان حسگر برای تعیین غلظت‌های مواد مختلف مورد استفاده قرار گیرند[۲]. در پروژه حاضر نقاط کوانتومی MoS_2 توسط روش هیدروترمال سنتز گردیدند[۳]. بررسی‌ها نشان داد که نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده طیف نشری متقارن و باریکی دارند که بیشترین شدت نشر در دو طول موج ۳۹۹ و ۴۷۹ نانومتر می‌باشد (شکل ۱). جهت اندازه‌گیری و گونه‌شناسی کروم از خاصیت فلورسانی نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شده استفاده گردید. نتایج حاصل نشان داد که کروم (VI) قادر به خاموش‌سازی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 می‌باشد (شکل ۲).



شکل ۱-طیف نشری نقاط کوانتومی MoS_2 در طول‌موج تحریک ۳۹۵ نانومتر

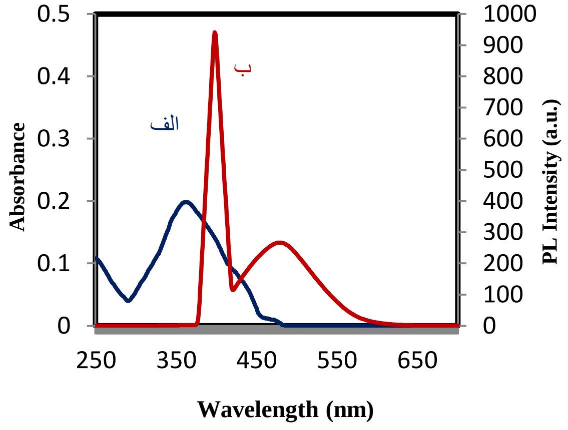


شکل ۲- خاموش سازی شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 توسط غلظت‌های مختلف کروم (VI)

نتایج و بحث

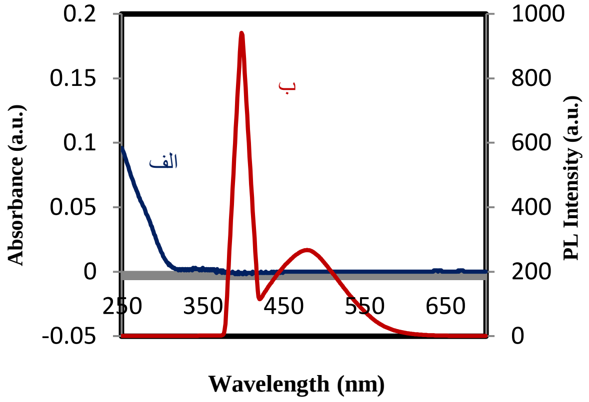
بررسی مکانیسم خاموش‌سازی فلورسانس نقاط کوانتومی **MoS_2** با کروم **(VI)**

مطابق با شکل ۲، فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 با افزایش غلظت کروم (VI) به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. کاهش بهره‌ی کوانتومی فلورسانس یا خاموشی فلورسانس یک فلوروفور ناشی از انواع برهم‌کنش‌های بین مولکولی با مولکول‌های خاموش‌کننده می‌باشد[۴]. شکل ۳ (الف) طیف جذبی کروم (VI) (λ_{max}=۳۶۰nm) و (ب) طیف نشری نقاط کوانتومی MoS_2 (λ_{em}=۳۹۹nm) را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشخص است، کروم (VI) طیف جذبی وسیعی در محدوده‌ی ۴۸۰-۲۵۰ نانومتر از خود نشان می‌دهد که همپوشانی خوبی با طیف نشری نقاط کوانتومی MoS_2 دارد. این پارامتر باعث شده است تا کروم (VI) بتواند بعنوان خاموش‌کننده شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 عمل کند.



شکل ۳-(الف) طیف جذبی کروم (VI)**، (ب) طیف نشر فلورسانس نقاط کوانتومی** MoS_2

همچنین توانایی کروم (III) در خاموش‌سازی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). نتایج آزمایشات نشان داد که کروم (III) قادر به خاموش‌سازی فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 نمی‌باشد. جهت بررسی علت آن، طیف جذبی کروم (III) در محدوده طول موجی ۷۰۰-۲۵۰ نانومتر (λ_{max}=۲۴۵ nm) رسم گردید.



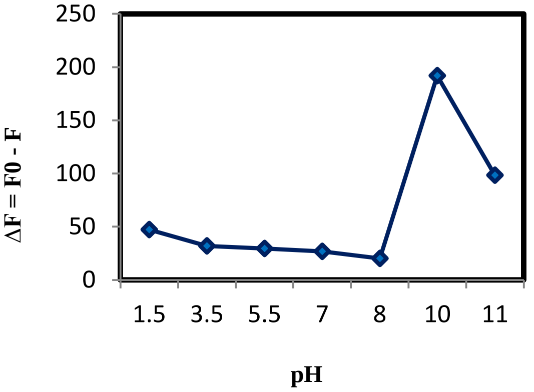
شکل ٤-(الف) طیف جذبی کروم (III)، (ب) طیف نشر فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2

بهینه‌سازی پارامترهای مختلف در خاموش‌سازی فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 توسط کروم (**VI**)

برای بدست آوردن حداکثر حساسیت برای اندازه‌گیری کروم (VI)، اثر چند پارامتر بر روی میزان خاموش‌سازی فلوئورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 در حضور کروم (VI) مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی تاثیر pH محلول

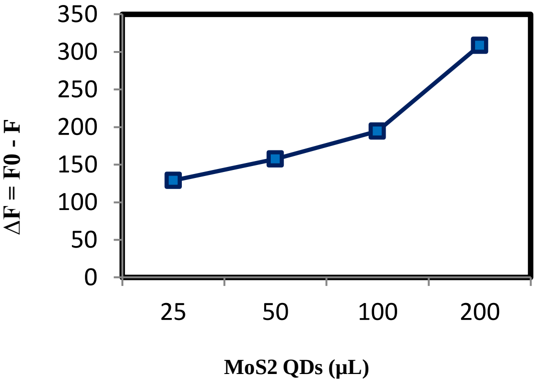
برای بررسی اثر pH محلول بر فرایند خاموش‌سازی نقاط کوانتومی MoS_2 توسط کروم (VI)، فرایند خاموش‌سازی در محلول‌هایی با pH های مختلف (۱۱- ۱/۵) انجام گردید. از محلول‌های کلریدریک‌اسید برای تنظیم pH=۱/۵ ، بافر استیک‌اسید برای تنظیم pH هایی برابر با ۳/۵ و ۵/۵، از بافر فسفریک‌اسید برای تنظیم pH=۸، از بافر آمونیاک برای تنظیم pH=۱۰ و محلول سدیم‌هیدروکسید برای تنظیم pH=۱۱ استفاده شد. نمودار نسبت تغییرات شدت فلورسانس برای محلول‌های حاوی کروم (VI) و محلول‌های بلانک در pH های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل بیانگر این است که بیشترین میزان خاموش‌سازی توسط محلول کروم (VI) در pH=۱۰ رخ می‌دهد.



شکل ٥-تاثیر pH در شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 در غیاب و حضور کروم (VI).

بررسی تاثیر مقدار نقاط کوانتومی

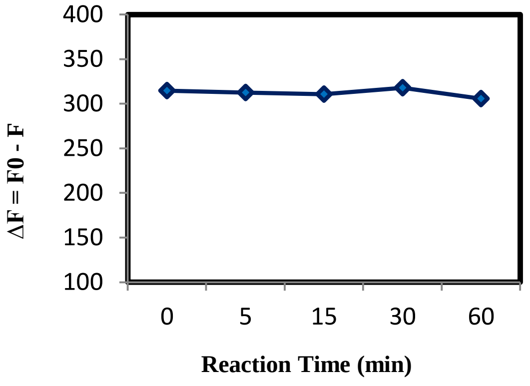
برای بررسی اثر مقدار نقاط کوانتومی MoS_2 بر فرایند خاموش‌سازی،۴ سری محلول نمونه و ۴ سری محلول بلانک با شرایط یکسان تهیه شد و نشر فلوئورسانس همه محلول‌ها با اسپکتروفلوریمتر تجاری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. باتوجه به نتایج بدست آمده، هنگام استفاده از ۲۰۰ میکرولیتر از نقاط کوانتومی MoS_2، میزان نشر بالا بوده و به راحتی قابل مشاهده می‌باشد. لازم به ذکر است که با به کارگیری حجم‌های بالاتر از ۲۰۰ میکرولیتر، شدت نشر تغییر محسوسی پیدا نمی‌کند.



شکل ٦-اثر مقدار نقاط کوانتومی در شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 در غیاب و حضور کروم (VI).

بررسی تاثیر مدت زمان تماس نقاط کوانتومی MoS_2 و کروم (VI)

بدین منظور ۵ سری محلول نمونه و ۵ سری محلول بلانک با شرایط یکسان تهیه شدند. سپس هر کدام از این محلول‌ها در مدت زمان‌های مختلف هم زده شدند و در نهایت شدت فلورسانس آن‌ها با اسپکتروفلوریمتر تجاری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است. براساس این نتایج، هم‌زدن محلول در مدت زمان‌های متفاوت تاثیری در خاموش‌سازی شدت فلوئورسانس ندارد.



شکل ۷-اثر مدت زمان در شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 در غیاب و حضور کروم (VI).

ویژگی‌های تجزیه‌ای روش

برای بررسی محدوده‌ی خطی نمودار کالیبراسیون، محلول‌های استانداردی از کروم (VI) با غلظت‌های مختلف تهیه گردید. طبق نتایج بدست آمده، نمودارهای کالیبراسیون برای این محلول‌ها در هر دو طول موج نشری ۳۹۹ و ۴۷۹ نانومتر در محدوده ۵۰۰۰-۵۰ میکروگرم بر لیتر خطی می‌باشند. برای محاسبه حد تشخیص روش، ابتدا ۵ محلول بلانک تهیه شد و سپس شدت فلورسانس این محلول‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند و بر این اساس، حد تشخیص روش حوالی ۰/۱۵ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. برای بررسی تکرارپذیری روش، ۵ سری محلول نمونه تهیه شده و شدت نشر آن‌ها با اسپکتروفلوریمتر تجاری مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس مقدار RSD در طول موج نشری ۳۹۹ نانومتر، ۰/۸۶ و در طول موج نشری ۴۷۹ نانومتر، ۳/۲۴ بدست آمد.

اندازه‌گیری کروم (VI) در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استفاده در نمونه‌های حقیقی، دو نمونه آب شامل آب رودخانه و آب فاضلاب انتخاب گردیدند و غلظت کروم (VI) در آن‌ها با روش پیشنهادی مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. همچنین جهت بررسی صحت روش، مقادیر معلومی از کروم (VI) به نمونه‌های حقیقی افزوده شد و درصد بازیابی مقادیر اضافه شده، محاسبه گردید. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳-نتایج حاصل از اندازه گیری کروم (VI) در نمونه‌های آبی به روش پیشنهادی

نمونه	Cr(VI) افزوده شده (mg/L)	Cr(VI) اندازه-گیری شده (mg/L)	بازیابی(٪)
آب رودخانه	–	< LOD	–
	۰/۱	۰/۰۹۹۸	۹۹/۸
	۰/۵	۰/۵۰۱	۱۰۰/۲
آب فاضلاب[a]	–	۰/۶۵(۰/۱۳)[b]	–
	۰/۵	۲/۷ (۰/۵۴)	۸۲
	۱	۳/۱۸(۱/۰۶)	۹۳

a) آب فاضلاب قبل از آنالیز با نسبت ۱ به ٤ بار آب مقطر رقیق سازی شده است.

b) غلظت نمونه آب فاضلاب رقیق شده

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، نقاط کوانتومی MoS_2 سنتز شدند و با توجه به توانایی بالای یون‌های کروم (VI) در خاموش‌سازی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2، از آنها برای اندازه‌گیری غلظت کروم در نمونه‌های آبی مختلف استفاده شد. از آنجایی که کروم (III) قادر به خاموش‌سازی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی MoS_2 نمی‌باشد، بنابراین روش پیشنهادی می‌تواند در گونه شناسی کروم مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نتایج بازیابی اندازه‌گیری کروم (VI) در نمونه‌های آب رودخانه و فاضلاب نشان‌دهنده صحت نتایج حاصل با استفاده از روش پیشنهادی می‌باشد.

تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان قدردانی می‌نماید.

منابع

[1] Chen Y. W., Yu X., Appiah-Hagan E., Pizarro J., Arteca G. A., Mercier L., Belzile N. Utilization of coal fly ash and drinking water sludge to remove anionic As (V), Cr (VI), Mo (VI) and Se (IV) from mine waters, *J. Environ. .Chem. Eng., 6(2)*: 2470-2479 (2018).

[2] Arul N. S., Nithya V. D. Molybdenum disulfide quantum dots, synthesis and applications, *RSC advances, 6(70)*: 65670-65682 (2016).

[3] Yong W.Yongnian Ni. Molybdenum Disulfide Quantum Dots as a Photoluminescence Sensing Platform for 2,4,6-Trinitrophenol Detection. *ACS*., (2014).

[4] Li B. L., Chen L. X., Zou H. L., Lei J. L., Luo H. Q., Li N. B. Electrochemically induced Fenton reaction of few-layer MoS_2 nanosheets, preparation of luminescent quantum dots via a transition of nanoporous morphology, *Nanoscale., 6(16)*: 9831-9838 (2014).

Measurement and speciation of chromium by the quenching of MoS_2 QDs

Leila Khoshmaram [a*], Mina Emami [a], Roghayyeh Jalili [b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this research, very low Cr (VI) values were measured by quenching of the fluorescence intensity of MoS_2 quantum dots. The factors affecting the quenching process including pH, amount of QDs and reaction time were investigated and optimized. The results showed at pH=10 and 200 µL of the MoS_2 QDs, the highest quenching rate occurs and the reaction time has no effect on the result. Under optimal conditions, the calibration graph was linear in the range of 50-5000 µg/L for the emission wavelengths of 399 and 479 nm. The detection limit 0.15 µg/L. Finally, the concentration of Cr (VI) was measured successfully in wastewater and river water as a real sample.

Keywords: Chromium**;** Quantum dots; Molybdenum disulfide; Fluorescence

*Corresponding author: l.khoshmaram@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۹۵

تأثیر محلول آبی مایع یونی روی دولایه‌ی فسفولیپیدی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

سید محمد ترابی، محمدحسین کوثری*

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان ۶۶۷۳۱-۴۵۱۳۷، ایران

چکیده: *تأثیر یک مایع یونی دی‌کاتیونی بر پایه ایمیدازولیوم در آب رقیق شده بر روی غشای باکتری با استفاده از شبیه سازی‌های دینامیک مولکولی بررسی شده است. مایع یونی انتخاب شده به دلیل وجود برخی از گروه‌های عاملی، از جمله هیدروکسیل و O-فنیل در ساختار دی‌کاتیون، دارای پتانسیل کاربرد ضد میکروبی است. مدل اتمی غشا برای ایجاد ترکیب غشای باکتری گرم منفی اشریشیاکلی طراحی شده است. نتایج شبیه سازی، جاذبه بین دی‌کاتیون‌ها و سطح غشا و نفوذ خودبه‌خودی دی‌کاتیون‌ها را به درون غشا نشان داد. در مقابل، آنیون‌های برمید دور از سطح غشا هستند. به خصوص، ورود دی‌کاتیون از سمت فنیل باعث بی‌نظمی‌هایی در دو لایه فسفولیپیدی و کاهش ضخامت آن می‌شود. به طور کلی، شبیه سازی‌های اتمی نشان می‌دهد که چگونه دی‌کاتیون‌ها به دو لایه‌ی لیپیدی نفوذ می‌کنند و چگونه خصوصیات آن را تغییر می‌دهند.*

واژه های کلیدی: *مایع یونی، غشا، باکتری، شبیه سازی دینامیک مولکولی*

مقدمه

مقاومت باکتری‌ها در برابر داروها، انگیزه‌ی جستجو و سنتز ترکیبات ضدباکتری جدید در سال‌های اخیر بوده است. در حقیقت، سازمان بهداشت جهانی (WHO)، مقابله با مقاومت میکروبی در برابر مواد ضدمیکروبی را به عنوان موضوع پراهمیت در سال ۲۰۱۱ انتخاب کرد.

یک پتانسیل جایگزین بالقوه مناسب برای داروهای ضدباکتری، مایعات یونی (ionic liquids) هستند که دارای برخی از خواص لازم برای توانایی ضد میکروبی می‌باشند. مایعات یونی نمک‌هایی هستند که نقطه ذوب پایینی دارند و اغلب حتی زیر دمای اتاق نیز مایع می‌مانند. پخش بار بر روی اتم‌های سازنده‌ی یون‌های حجیم و عدم تقارن در اندازه کاتیون‌ها و آنیون‌ها سبب برهم‌کنش ضعیف آنها با هم می‌شود که نقطه ذوب این نمک‌ها را پایین نگه می‌دارد. مایعات یونی دارای خواص مطلوب بسیاری مانند فشار بخار ناچیز، اشتعال‌ناپذیری و پایداری شیمیایی و گرمایی بالا هستند [۱]. برای نمونه می‌توان به مایعات یونی متشکل از یون‌های بر پایه کاتیون‌های ایمیدازولیوم، پیریدینیوم یا آمونیوم با آنیون‌های هالید، تترافلوئوروبورات و بیس(تری‌فلوئورومتان سولفونیل)ایمید اشاره نمود. مایع یونی حلالی با خواص قابل تنظیم است، زیرا می‌توان از بین تعداد بسیار زیاد انواع یون‌های ممکن، کاتیون‌ها و آنیون‌ها را به طور مستقل انتخاب یا استخلاف روی آنها را تغییر داد و باعث ایجاد حلال‌های مناسب برای اهداف اختصاصی شد. نشان داده شده است که تغییرات جزئی در ساختار یون‌های سازنده برای ایجاد تغییر در خواص شیمیایی و فیزیکی کافی است. در واقع، مشخص شده است که می‌توان با کمی تغییر در ساختار برخی از مایعات یونی، خواص ضد میکروبی‌شان را تقویت کرد [۲].

بررسی‌ها نشان داده‌اند که فعالیت ضد میکروبی ترکیبات بر پایه مایعات یونی، با طول زنجیر آلکیل کاتیون ارتباط نزدیک

*mhkowsari@iasbs.ac.ir

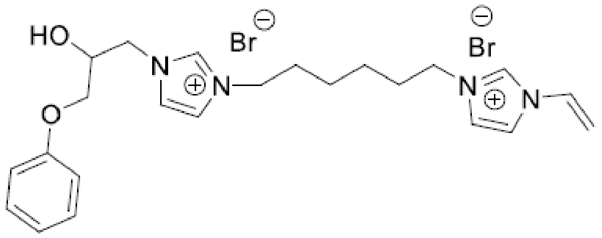
دارد. مایعات یونی با زنجیرهای بلندتر، اثر ضد میکروبی بیشتری نشان می‌دهند [۳]. با این حال، این اثر بیولوژیکی با افزایش طول زنجیر به طور نامحدود افزایش نمی‌یابد و از این پدیده به عنوان اثر قطع نام برده شده است. توضیح احتمالی پیشنهادی برای این کاهش اثربخشی شامل حلالیت ناکافی، تجمع کاتیون‌ها و جذب کاتیون‌ها به سطح غشا است [۳]. همچنین افزودن گروه‌های عاملی، فعالیت ضد میکروبی مایع یونی را تغییر می‌دهند. به عنوان مثال، گنجاندن گروه‌های قطبی در زنجیر آلکیل کاتیونی اثر ضد میکروبی را تقویت می‌کند [۴]. از طرف دیگر، به نظر می‌رسد که آنیون‌ها فقط یک نقش ثانویه در تعیین فعالیت ضد میکروبی دارند [۴].

در این پژوهش با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی تأثیر مایع یونی دی‌کاتیونی بر پایه‌ی کاتیون ایمیدازولیوم دارای گروه‌های عاملی OH و Ophenyl و آنیون برمید، نشان داده شده در شکل (۱)، بر مدلی از غشای سلولی یک باکتری مورد بررسی قرار گرفت. تلاش می‌شود نتایج این مطالعه در درک بهتر خواص ضدمیکروبی و ضدباکتریایی مایعات یونی کمک‌کننده باشد.

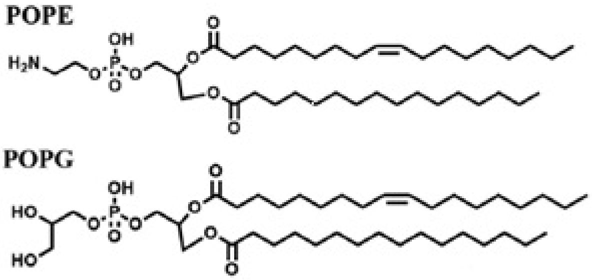
بخش محاسباتی

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی اطلاعات زیادی در مورد سازوکارهای محتمل تأثیر مایعات یونی بر تغییرات ساختاری غشاهای لیپیدی فراهم می‌کنند.

مدل دولایه‌ی فسفولیپیدی که در این بررسی استفاده شد، شامل ترکیبی از ۳۰ لیپید فسفاتیدیل گلیسرول (POPG) و ۹۰ فسفاتیدیل اتانول‌آمین (POPE) است که تا حدودی مشابه با غشای سلولی برخی باکتری‌ها است. ساختار کلی واحدهای فسفولیپیدی سازنده‌ی غشا در شکل (۲) نشان داده شده است. همه‌ی پارامترهای میدان نیروی مایع یونی و غشا از خانواده میدان نیروی CHARMM انتخاب شده‌اند. مدل TIP3P برای توصیف پتانسیل برهم‌کنش آب استفاده شد. به ازای هر لیپید ۴۶ مولکول آب به سامانه اضافه شد. برای خنثی کردن بار کل سامانه ۳۶ عدد یون سدیم نیز به محلول اضافه شد. سامانه‌ی غشای اولیه با استفاده از یک فرآیند سه مرحله‌ای ساخته شد: (۱) تولید غشا، (۲) به تعادل‌رسانی در آب و (۳) افزودن مایع یونی (۳۲ عدد دی‌کاتیون و ۶۴ عدد آنیون). شبیه‌سازی نهایی به مدت ۲۰۰ نانوثانیه با استفاده از بسته شبیه‌سازی Gromacs 5.0.4 و شعاع قطع ۱/۲ نانومتر انجام شد. با به کارگیری مجموعه آماری *NpT*، ترموستات نوزه-هوور و باروستات پارینلو-رحمان، دما و فشار سامانه در ۳۱۰ کلوین و ۱ بار ثابت نگه داشته شدند. برای تعیین برهمکنش‌های بلند برد الکتروستاتیک نیز از روش مش-ذرات اوالد (PME) استفاده شد.



شکل۱-ساختار کلی مایع یونی دی‌کاتیونی مورد استفاده

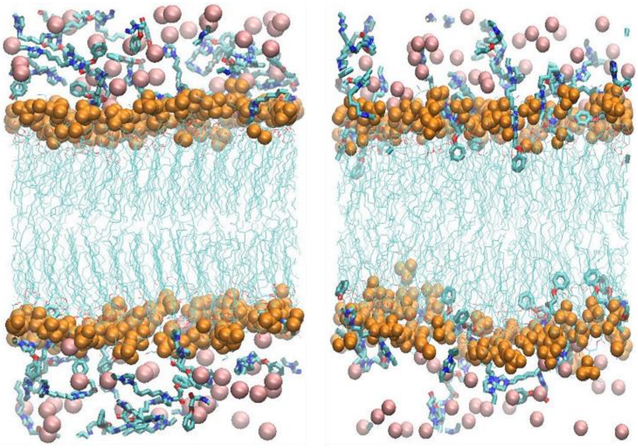


شکل۲- ساختار کلی واحدهای فسفولیپیدی سازنده‌ی غشا

نتایج و بحث

حرکات لیپیدها مانند چرخیدن حول محور لیپید، نوسانات و دیگر حرکات در یک ساختار دولایه، در مقیاس زمانی بسیار کوتاه انجام می‌شود. نفوذ و ورود هر عاملی به درون غشا می‌تواند حرکت لیپیدها را مختل کرده و سبب تخریب و ایجاد بی‌نظمی در ساختار غشا شود. در شکل (۳) دو تصویر از لحظه‌ی آغاز شبیه‌سازی (t = 0) و پایان شبیه‌سازی (t = 200 ns) نشان داده شده است. به دلیل بار منفی روی سطح غشا، کاتیون‌ها تمایل دارند به سطح غشا نزدیک شوند. در مقابل آنیون‌ها به دلیل بار سطح غشا و برهم‌کنش کولنی قوی با آب تمایلی به

نزدیک شدن به سطح غشا ندارند و در محلول باقی می‌مانند. کاتیون‌هایی که جذب سطح شده‌اند، به دلیل آب‌گریز بودن و برهم‌کنش کولنی قوی با سر فسفاتی و استری لیپیدها و برهم-کنش واندروالس قوی با زنجیرهای لیپیدهای غشا به درون آن نفوذ می‌کنند. پس از نفوذ، حلقه آروماتیک به سمت مرکز غشا جهت‌گیری می‌کند و سر دیگر کاتیون با سر فسفاتی غشا برهم-کنش می‌کند و در سطح غشا می‌ماند. کاتیون‌های نفوذ کرده به دلیل طول کمتر از زنجیره‌های لیپید و حضور حلقه آروماتیک، سبب اغتشاش و بی‌نظمی غشا و در نهایت تخریب آن می‌شوند.



شکل۳- تصاویر لحظه‌ای از شروع و پایان شبیه سازی نهایی بیانگر نفوذ دی‌کاتیون به درون غشا که در نهایت موجب پارگی و تخریب غشا خواهد شد. آب برای سادگی نمایش داده نشده است.

نتیجه گیری

در این کار نفوذ دی‌کاتیون‌های بر پایه ایمیدازولیوم دارای استخلاف آروماتیک درون یک غشای فسفولیپیدی بررسی شد که باعث تغییرات ساختاری غشا و در نهایت تخریب آن می-شود. مدل غشایی بر اساس ترکیب غشای باکتری E. coli انتخاب شد. در این بررسی به روش شبیه سازی، نفوذ قابل توجه دی‌کاتیون به درون غشا مشاهده گردید. در مقابل آنیون مایع یونی با توجه به خصلت آب‌دوستی و بار منفی سطح غشا، تمایلی به نزدیک شدن و نفوذ در غشا ندارد و از این‌رو یک نقش ثانویه در ناپایداری غشا بازی می‌کند. کاتیون مایع یونی انتخاب شده با توجه به داشتن حلقه آروماتیک، خواص آب-گریزی از خود نشان داده و از محلول آبی به درون غشا نفوذ می‌کند و توسط برهم‌کنش‌های کولنی و واندروالسی با زنجیره-های لیپیدی برهم‌کنش می‌کند. در نهایت مایع یونی سبب بی-نظمی دو لایه فسفولیپیدی و از بین رفتن غشا می‌شود. از این‌رو این مایع یونی می‌تواند به عنوان یک عامل ضدباکتری مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

در راستای حمایت از انجام این پژوهش لازم است از دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان تشکر شود. همچنین از همکار گرامی جناب آقای دکتر ناصر نیک فرجام و سرکار خانم مهناز حسن پور که در شکل‌گیری ایده اولیه این موضوع نقش کلیدی داشتند؛ کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Rogers R.D., Seddon K.R. Ionic liquids - solvents of the future? *Science*. *302*(5646): 792−793 (2003).
[2] Pernak J., Sobaszkiewicz K., Mirska I. Antimicrobial activities of ionic liquids. *Green Chem.*, *5*: 52−56 (2003).
[3] Łuczak J., Jungnickel C., Łacka I., Stolte S., Hupka J. Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives. *Green Chem.*, *12*(4): 593−601 (2010).
[4] Stolte S., Matzke M., Arning J., Böschen A., Pitner W.-R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chem.*, *9*(11): 1170−1179 (2007).

Impact of an Aqueous Ionic Liquid Solution on the Phospholipid Bilayer Using MD Simulation

Mohammad Torabi, Mohammad Hossein Kowsari *

Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran

Abstract*:*

The effect of a dicationic imidazolium-based ionic liquid diluted in water on the bacterial membrane has been investigated using molecular dynamics simulations. Selected ionic liquid has antimicrobial potential application due to existing some functional groups, *e.g.*, hydroxyl and O-phenyl in the dication structure. The atomistic model of the membrane is designed to produce the membrane composition of the Gram-negative Escherichia coli bacteria. The simulation results showed an attraction between the dications and the membrane surface and the spontaneous penetration of dications into the membrane. In contrast, Br^- anions are far from the membrane surface. In particular, the dication insertion from the phenyl side causes irregularities in the phospholipid bilayer and the reduction of its thickness. Generally, the atomistic simulations show how dications are penetrated into the lipid bilayer and how change its properties.

Keywords: Ionic Liquid; Membrane; Bacteria; Molecular Dynamics Simulation

*Corresponding author: mhkowsari@iasbs.ac.ir

مقاله ۱۰۹۶

مطالعه‌ی ساختاری محلول آبی مایعات یونی دی‌کاتیونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

فروغ رضایی[۱و۲]، محمد حسین کوثری*[۱]، سید محمد ترابی[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان ۶۶۷۳۱-۴۵۱۳۷، ایران
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: *امروزه استفاده از روش‌های محاسباتی به‌ویژه دینامیک مولکولی، رویکردی کارآمد در بررسی ویژگی‌های سامانه‌های مبتنی بر مایعات یونی در کنار روش‌های تجربی یا بطور مستقل به شمار می‌رود. در این پژوهش نیز با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، گروهی از مایعات یونی زیست‌سازگار با ویژگی‌های ساختاری مشخص معرفی شدند. به‌همین منظور سامانه‌های مختلفی شامل آب، آنیون برمید و دی‌کاتیون‌هایی برپایه‌ی ایمیدازولیوم با طول‌های زنجیرهای آلکیلی متفاوت و با کورکومین بعنوان اتصال-دهنده، طراحی شدند. سپس به‌منظور یافتن ساختار موضعی دی‌کاتیون‌ها در سامانه‌های مختلف، تابع توزیع شعاعی برای برخی از برهمکنش‌های بین‌مولکولی جفتی محاسبه شد. هدف اصلی در اینجا، یافتن پاسخی برای این پرسش است که آیا ساختارهای دی-کاتیونی پیشنهادی می‌توانند گزینه‌ی مناسبی جهت تشکیل میسل‌ها در آب باشند؟ نتایج شبیه سازی نشان داد که به‌دلیل وجود حلقه-های آروماتیکی که قادر به تشکیل برهمکنش‌های پای-پای می‌باشند و همچنین جایگاه‌های اتمی کلیدی مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی، ساختارهای موردنظر تمایل به تجمع در محلول آبی را دارند. بنابراین در گام بعد، می‌توانیم این مایعات یونی را بیشتر بررسی نموده و خواص سورفکتانتی ویژه‌ی آن‌ها را پیدا کنیم.*

واژه های کلیدی: *مایعات یونی، دی‌کاتیون، کورکومین، محلول آبی، تابع توزیع شعاعی، شبیه سازی دینامیک مولکولی*

مقدمه

مایعات یونی دسته‌ای از سیالات کاربردی جالب در شیمی و مهندسی هستند که در چند دهه‌ی گذشته، پژوهش‌های گسترده‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. ظهور این زمینه‌ی تحقیقاتی در علم، مرهون تلاش‌های دانشمندانی نظیر والدن (Walden) است که اولین مایع یونی را در سال ۱۹۱۴ معرفی نمود. پس از آن انواع مایعات یونی برپایه‌ی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف توسط محققان معرفی و مورد ارزیابی قرار گرفت. در این میان، مایعات یونی برپایه‌ی کاتیون ایمیدازولیوم به دلیل ساختار منحصربه‌فرد، خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب و پتانسیل کاربردی از خود نشان داده‌اند که می‌توان به کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلفی چون شیمی، پزشکی، داروسازی و الکتروشیمی اشاره کرد [۱و۲]. برخی از کاتیون‌های ایمیدازولیوم می‌توانند با داشتن بخش‌های آبگریز و آبدوست، ماهیت دوگانه (Amphiphile) و رفتار سورفکتانتی داشته باشند. همچنین اگر کاتیون مورد نظر دارای دو حلقه‌ی ایمیدازولیوم با بار مثبت بوده که این دو حلقه

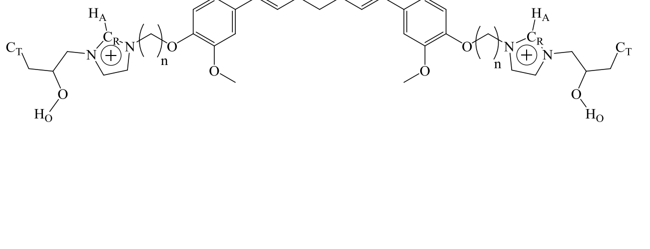
*mhkowsari@iasbs.ac.ir

با یک بخش حائل یا اتصال‌دهنده (Linker) به یکدیگر متصل باشند، مایع یونی حاصل در دسته‌ی مایعات یونی دی‌کاتیونی طبقه‌بندی می‌شود. مایعات یونی دی‌کاتیونی بسته به اینکه دو مرکز کاتیونی یکسان یا متفاوت باشند، به ترتیب به دو دسته‌ی مایعات یونی دی‌کاتیونی متقارن یا geminal و نامتقارن تقسیم می‌شوند [۳] که در تحقیق پیش رو نوع متقارن، شکل (۱)، مورد مطالعه قرار گرفته است. به تازگی، فعالیت ضدباکتری محلول آبی مایعات یونی دی‌کاتیونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم ارزیابی شده است [۴]. همچنین تحقیقاتی در رابطه با ویژگی‌های ساختاری مایعات یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم در آب انجام شده است [۵و۶].

در تحقیق حاضر، با استفاده از محاسبات دینامیک مولکولی، مخلوط‌های دوتایی متشکل از آب و سه مایع یونی دی‌کاتیونی برپایه‌ی ایمیدازولیوم با طول زنجیر حائل مختلف انتخاب و با ردیابی موقعیت کاتیون‌های همسایه در این مخلوط‌ها، تمایل آن‌ها برای تشکیل میسل در آب مورد ارزیابی قرار گرفته است. با توجه به حضور کورکومین در ساختار دی‌کاتیون، خواص ضدالتهابی و آنتی اکسیدانی آن و ماهیت زیست‌سازگاری و زیست تخریب‌پذیری ترکیبات طراحی شده، چنین ساختارهایی ممکن است در نهایت، کاربردهایی در زمینه طراحی و رسانش دارو نیز داشته باشند.

بخش محاسباتی

در این پژوهش، ساختار مایعات یونی موردمطالعه از دی-کاتیون‌هایی برپایه‌ی ایمیدازولیوم و آنیون برمید تشکیل شده است. شکل (۱) ساختار کلی مایعات یونی را نشان می‌دهد که واحد کورکومین به‌عنوان اتصال‌دهنده، دو بخش کاتیونی یکسان را به یکدیگر متصل می‌کند. بخش‌های کاتیونی مورد نظر به ترتیب اندازه عباتند از: ۱-(۲-هیدروکسی بوتیل)۳-اتیل ایمیدازولیوم، ۱-(۲-هیدروکسی بوتیل)۳-هگزیل ایمیدازولیوم و ۱-(۲-هیدروکسی بوتیل)۳-دودسیل ایمیدازولیوم. بطورکلی دی‌کاتیون‌های مورد مطالعه را با $CUR[C_nIMBOH]_2^{2+}$ نشان داده‌ایم که در آن ۱۲و۶،۲=n می‌باشد. دی‌کاتیون‌های مورد نظر ابتدا با بسته‌ی محاسباتی گوسین ۰۹ و در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) بهینه شدند. سپس ۱۵۰ دی‌کاتیون بهینه شده به همراه ۳۰۰ آنیون برمید درون جعبه‌ی مکعبی حاوی ۲۸۵۰ مولکول آب قرار داده شدند. بنابراین کسر مولی مایع یونی در سامانه‌ی مخلوط دوتایی برابر ۰/۰۵ است. ساخت جعبه با نرم‌افزار کمکی Packmol صورت گرفت. پس از بهینه‌سازی انرژی، با استفاده از الگوریتم انتگرال‌گیری LINCS، ابتدا سامانه‌های مذکور با استفاده از مجموعه‌ی هم‌دما-هم‌فشار (*NPT*) تا دمای ۴۰۰ کلوین گرم شده و سپس به تدریج طی چند مرحله تا دمای ۳۰۰ کلوین سرد شده‌اند. زمان شبیه‌سازی *NPT* در مرحله‌ی آخر برای فرآیند سرد کردن ۸ نانوثانیه بوده است. میانگین طول جعبه برای سه مایع یونی پس از به تعادل-رسانی به ترتیب ۶۱/۹۲، ۶۴/۶۱ و ۶۸/۴۶ آنگستروم محاسبه شد. چگالی سامانه‌های مورد مطالعه با توجه به ابعاد جعبه‌ها پس از پایان به تعادل‌رسانی، به ترتیب ۱/۲۶۴، ۱/۲۱۷ و ۱/۱۵۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب محاسبه شد. سپس سامانه‌های مورد نظر به مدت ۳۰ نانوثانیه با مجموعه‌ی *NVT* شبیه‌سازی شدند. میدان نیروی مورداستفاده در این پژوهش، میدان نیروی تمام اتم CHARMM36 بوده و شبیه‌سازی رفتار مولکول‌های آب با استفاده از مدل TIP3P صورت گرفته است. برهمکنش‌های غیرپیوندی با ترکیبی از پتانسیل‌های الکتروستاتیک و لنارد‌جونز برای در نظر گرفتن برهمکنش‌های بلندبرد کولنی و کوتاه‌برد واندروالسی توصیف شده‌اند. شعاع قطع ۱/۷ نانومتر و طول هرگام زمانی در طی شبیه‌سازی، ۱ فمتوثانیه بوده است. محاسبات دینامیک مولکولی این سامانه‌ها با بسته محاسباتی GROMACS 5.0.4 صورت گرفته و از برنامه کمکی Travis نیز برای یافتن توابع توزیع شعاعی سامانه‌های مذکور استفاده شده است.



شکل ۱- ساختار کلی مایع یونی $CUR[C_nIMBOH]_2Br_2$, (n=2, 6, 12)؛ (برخی از هیدروژن‌های اسیدی در شکل نشان داده شده‌اند.)

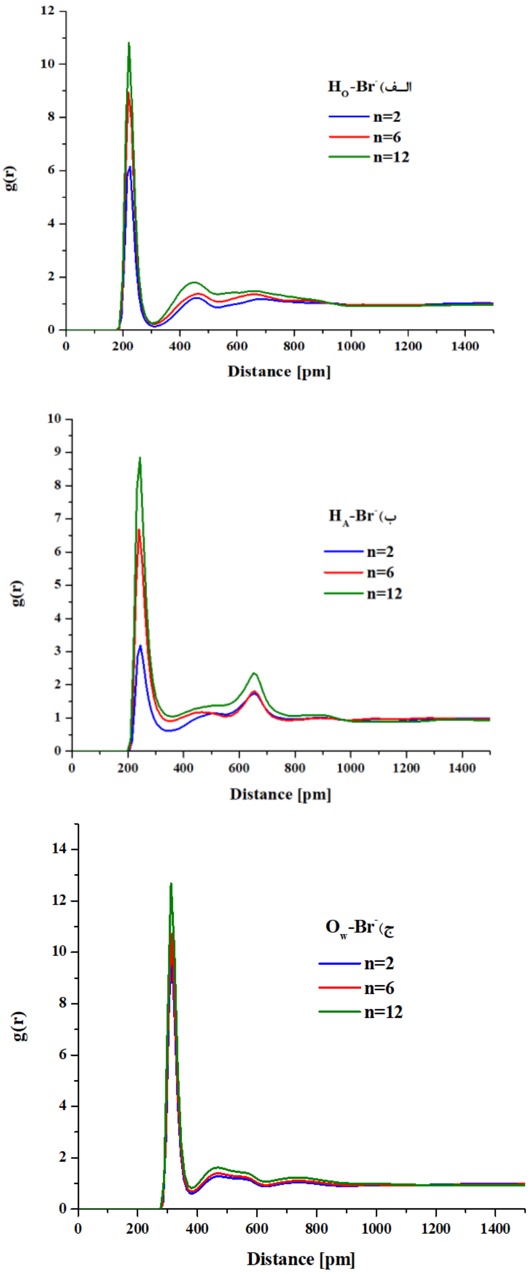
نتایج و بحث

یکی از ابزارهای قدرتمند برای بررسی آرایش موضعی گونه‌ها و تعیین همبستگی ساختاری در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، تابع توزیع شعاعی (Radial Distribution Function) یا به اختصار RDF می‌باشد. به همین دلیل در تحقیق حاضر، با هدف یافتن ساختار موضعی دی‌کاتیون‌ها در محلول، محاسبه RDF صورت پذیرفت. با توجه به ساختارهای مورد بررسی، انتظار داریم بتوان از دی‌کاتیون‌های مورد مطالعه بعنوان داوطلب مناسب سورفکتانتی جهت تشکیل میسل در محلول‌های آبی رقیق بهره برد. در این راستا، محاسبات تابع توزیع شعاعی برای جفت جایگاه‌های کلیدی گونه‌های موجود در محلول آبی مایعات یونی مذکور می‌تواند تا حد زیادی راهگشا باشد. به همین دلیل بررسی RDF برای فهم برهمکنش‌های بین‌مولکولی و همبستگی ساختاری بین گونه‌ها در این سامانه‌ها صورت گرفت.

خلاصه نتایج بدست آمده از توابع توزیع شعاعی جایگاه‌های مختلف دی‌کاتیون با آنیون در قسمت الف و ب شکل (۲) نشان می‌دهد که آنیون‌های Br^-، با هیدروژن‌های اسیدی (H_O و H_A) دی‌کاتیون برهمکنش موثرتری نسبت به سایر بخش‌های دی-کاتیون داشته و با افزایش طول زنجیر آلکیل حائل، این نوع همبستگی‌های ساختاری و شدت برهمکنش بیشتر می‌شود.

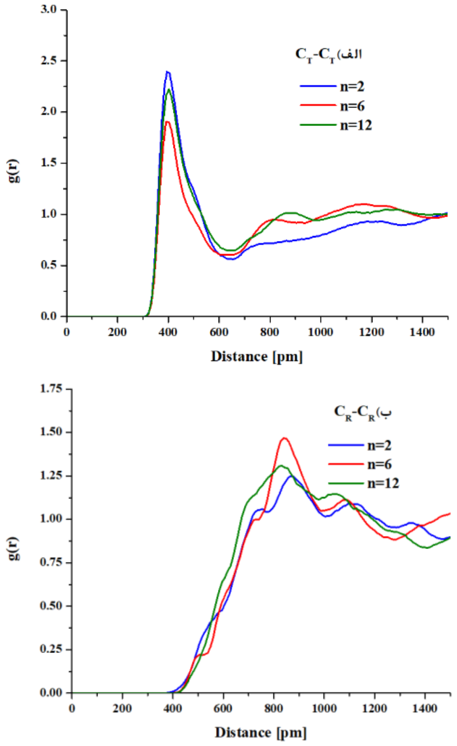
قسمت ج شکل (۲) بیانگر تمایل آنیون برمید به قرارگیری در مجاورت مولکول آب و برهمکنش با آن در هر سه سامانه است. با افزایش طول زنجیر آلکیل حائل شدت قله در نمودار تابع توزیع شعاعی O_W-Br^- افزایش می‌یابد. اتم اکسیژن مولکول آب به‌عنوان اتم مرجع در محاسبه انتخاب شده است. نتایج مشابهی نیز برای برهمکنش آنیون برمید و هیدروژن‌های مولکول آب بدست آمد.

محاسبات مربوط به برهمکنش مراکز جرم دی‌کاتیون–آب قله‌ی شاخصی نشان نمی‌دهد. از این رو برهمکنش مرکز جرم مولکول آب با نواحی مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی در دی-کاتیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت که بر مبنای آن می‌توان به گروه‌های کربونیل، هیدروکسیل و هیدروژن اسیدی ایمیدازولیوم به‌عنوان برخی از نواحی تجمع مولکول‌های آب در اطراف دی‌کاتیون اشاره کرد.



شکل ۲- نمودار تابع توزیع شعاعی بین مولکولی میان الف) آنیون برمید و هیدروژن گروه هیدروکسیل (H_O)، ب) آنیون برمید و اسیدی-ترین هیدروژن حلقه‌ی ایمیدازولیوم (H_A)، ج) آنیون برمید و اتم

اکسیژن مولکول آب. ظهور اولین قله در فواصل کم می‌تواند نشانه‌ای از تشکیل پیوند هیدروژنی بین گونه‌های مذکور باشد.



شکل۳-نمودار تابع توزیع شعاعی بین‌مولکولی برای الف)کربن‌های انتهایی دی‌کاتیون (C_T-C_T) ب) کربن‌های مرکزی حلقه ایمیدازولیوم (C_R-C_R)

وجود قله در فواصل کمتر از ۵۰۰ پیکومتر در تابع توزیع شعاعی بین کربن‌های انتهایی (C_T-C_T) دی‌کاتیون‌های همسایه در قسمت الف شکل (۳) می‌تواند نشانه‌ای از تمایل دی‌کاتیون‌ها به تجمع درکنار یکدیگر باشد. تابع توزیع شعاعی میان اتم‌های C_R حلقه‌ی ایمیدازولیوم در دی‌کاتیون‌های همسایه در قسمت ب شکل (۳) نشان داده شده است. این‌گونه مقدارگیری تابع توزیع شعاعی C_R-C_R در فواصل حوالی ۴۰۰ پیکومتر می‌تواند بیانگر وجود برهمکنش بین‌مولکولی میان حلقه‌های ایمیدازولیوم دی‌کاتیون‌های همسایه باشد که شاید به دلیل برهمکنش پای-پای حلقه‌های آروماتیک در دی‌کاتیون‌های همسایه مورد مطالعه است و فهم آن نیازمند بررسی‌های بیشتر است.

نتیجه گیری

محاسبات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محلول آبی مایعات یونی دی‌کاتیونی $CUR[C_nIMBOH]_2Br_2$ با n=۲،۶و۱۲، در دمای ۳۰۰ کلوین نشان داد که دی‌کاتیون‌های یادشده در محیط آبی قادر به تجمع در کنار یکدیگر بوده که نتایج محاسبات تابع توزیع شعاعی کربن‌های انتهایی دی‌کاتیون-دی‌کاتیون و کربن C_R حلقه‌های ایمیدازولیوم مجاور این مشاهده را تایید کرد. همچنین در سامانه‌های بررسی شده آنیون‌ها برهمکنش موثری با مولکول‌های آب و بخش آبدوست دی‌کاتیون (هیدروژن های حلقه ایمیدازولیوم و گروه هیدروکسیل) دارند. با نتایج ذکرشده به نظر می‌توان در غلظت‌های پایین‌تر مایع یونی و شاید تهیه‌ی جعبه‌های شبیه سازی بزرگتر، انتظار تشکیل میسل‌هایی را داشت که بواسطه بخش کورکومینی و حلقه‌های ایمیدازولیوم خواص جالب‌توجهی را از خود نشان داده و در طراحی و رسانش دارو مورد استفاده قرار گیرند.

تقدیر و تشکر

از حمایت وزارت علوم در قالب فرصت تحقیقاتی داخل برای خانم رضایی، امکانات محاسباتی دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان و راهنمایی‌های همکار گرامی جناب آقای دکتر ناصر نیک فرجام؛ کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Welton T. Ionic liquids: a brief history. *Biophys. Rev. 10*(3): 691-706 (2018).

[2] Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceutics and medicine. *Chem. Rev., 117*(10): 7132-7189 (2017).

[3] Masri A.N., Mutalib M.A., Leveque J. A review on dicationic ionic liquids: classification and application, *Ind. Eng. Manage. 5*(4): 1000197-1000203 (2016).

[4] Zheng L., Li J., Yu M., Jia W., Duan S., Cao D., Ding X., Yu B., Zhang X., Xu F.J. Molecular sizes and antibacterial performance relationships of flexible ionic liquid derivatives, *J. Am. Chem. Soc., 142*(47): 20257-20269 (2020).

[5] Kowsari M.H., Torabi S.M., Molecular dynamics insights into the nanoscale structural organization and local interaction of aqueous solutions of ionic liquid 1-

butyl-3-methylimidazolium nitrate. *J. Phys. Chem. B., 124*(32): 6972-6985 (2020).

[6] Jiang K., Zhou G., Fang T., Liu X. Permeability of vesicles for imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution: a molecular dynamic simulation study, *Ind. Eng. Chem. Res., 60*(7): 3174-3183 (2021).

Structural Study of Aqueous Solution of Imidazolium-Based Di-Cationic Ionic Liquids with Molecular Dynamics Simulation

Frough Rezaie [a,b], Mohammad Hossein Kowsari [a]*, Seyyed Mohammad Torabi [a]

[a] *Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran*

[b] *Chemistry Department, College of Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran*

Abstract*:*

Nowadays, the use of computational methods, especially molecular dynamics, is an efficient approach in studying the properties of ionic liquids-based systems beside experimental methods or independently. In this study, using molecular dynamics simulations, a group of biocompatible ionic liquids with specific structural properties were introduced. For this purpose, various systems were designed, including water, bromide anion and imidazolium-based dictations with different alkyl chains lengths and with curcumin as a linker. Then, in order to find the local structure of dications in different systems, the radial distribution function was calculated for some pair intermolecular interactions. The main purpose here is to find an answer to this question: Can the proposed dicationic structures be a good option for the formation of micelles in water? The simulation results showed that due to the presence of aromatic rings that are able to formation of π-π interactions, as well as key atomic sites can able to form the hydrogen bond, the desired structures tend to aggregate in the aqueous solution. Therefore, in the next step, we can further study these ionic liquids and find their specific surfactant properties.

Keywords: Ionic Liquids; Dication; Curcumin; Aqueous Solution; Radial Distribution Function; Molecular Dynamics Simulation

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۹۷

استخراج پلی‌فنول‌ها از سیب چوبی توسط شبکه عصبی مصنوعی

سحر حبیب زاده*[۱]، عباس خوشحال[۲]

۱- سحر حبیب زاده، کارشناس ارشد شیمی،گرایش صنایع غذایی، دانشگاه پیام نور مرکز تهران شمال
۲- عباس خوشحال،دکترای شیمی، دانشگاه پیام نور مرکز تهران شمال

چکیده: *ترکیبات پلی فنلی حاصل از گیاهان به دلیل خواص درمانی فراوان کاربرد گسترده ای در صنایع گوناگون از جمله صنعت بهداشتی، داروسازی و غذایی دارند. تحقیقات فراوانی در زمینه افزایش بازده استخراج این ترکیبات صورت پذیرفته اما همچنان یافتن شرایط استخراج ساده وارزان و با بالاترین راندمان چالش پیش روی محققان محسوب می‌گردد و در این تحقیق به بررسی استخراج پلی فنول‌ها از سیب چوبی توسط شبکه عصبی مصنوعی و یافتن شرایط بهینه پرداخته شده است. میزان بازیابی پلی فنول در اثر افزایش نرخ جریان در دمای ثابت افزایش می‌یابد، زیرا همان‌طور که نرخ جریان افزایش می‌یابد، مکانیسم امواج ماکرویو در افزایش تعداد برخورد حلال و حل‌شونده و در نتیجه راندمان استخراج می‌توان نسبت داد. در توان‌های بالای ماکرویو راندمان به طور قابل توجه کاهش می یابد. توان ۲۵۰ وات امواج ماکرویو دارای بیشترین راندمان بوده است. شدت امواج فراصوت ۳۰۰ دارای بیشترین راندمان استخراج است. در توان‌های بیشتر امواج فراصوت راندمان به طور مختصر کاهش می‌یابد که به دلیل بالا رفتن دمای محیط به دلیل امواج فراصوت و در نتیجه تغییر ساختار و شکستن ساختار شیمیایی ترکیبات استخراجی می‌توان نسبت داد. با کاهش نیروی محرکه لازم جهت انتقال جرم در اثر کاهش غلظت حل‌شونده در نمونه، افزایش زمان دینامیک تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان بازیابی ایجاد نمی‌کند. به طور کلی مشخص شد که ترم‌های خطی دما و زمان از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند. دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد بیشترین راندمان را داراست. در حالی که دبی حلال و غلظت حلال در کمک حلال دوتایی از اهمیت نسبتا بالایی برخوردار هستند. ترم‌های مربع تمام متغیرها به جز حلال نیز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند. تمام ترم‌های متقابل بین متغیرها در مدل پیشنهادی بر اساس متغیرهای کدگذاری شده اهمیتی ندارند.*

مقدمه

پلی‌فنول‌ها از ترکیبات بسیار مهم گیاه هستند چون این ترکیبات توانایی جاروب کردن رادیکال‌های آزاد را دارند که به علت وجود گروه هیدروکسیلی می‌توانند رادیکال‌های آزاد را خنثی نموده هرچه قدر مقدار پلی‌فنول عصاره‌های گیاهی بیشتر باشد خواص آنتی اکسیدانی آنها بیشتر خواهد بود. همچنین ترکیبات پلی‌فنلی حاصل از گیاهان کاربرد گسترده‌ای در صنایع گوناگون از جمله صنعت بهداشتی، داروسازی و غذایی دارند.

امروزه تهیه پلی‌فنول‌ها با مشخصه‌های خاص به نحوه انتخاب مواد و شرایط عمل‌آوری و روند استخراج بستگی دارد. تحقیقات فراوانی در زمینه افزایش بازده استخراج این ترکیبات صورت پذیرفته اما همچنان یافتن شرایط استخراج ساده و ارزان و با بالاترین راندمان چالش پیش روی محققان محسوب می گردد و در این تحقیق به بررسی استخراج پلی‌فنول‌ها از سیب چوبی توسط شبکه عصبی مصنوعی و یافتن شرایط بهینه پرداخته شده است[۳-۱].

*missahar.habiib@gmail.com

بخش تجربی

مجموعه گیاهان: میوه های Feronia limonia برای مطالعه حاضر از کشور ایران در استان لرستان شهرستان درود جمع آوری شده است. میوه گیاه توسط، گروه گیاه شناسی لرستان، شناسایی و تأیید شد. نمونه هربریوم گیاه در Herbarium of Pest Control و آزمایشگاه تحقیقات دارویی نگهداری می شد. تفاله میوه در سایه، خشک و پودر شد.

مواد مورد استفاده

استخراج مواد پودری خشک شده از خمیر میوه Feronia limonia با استفاده از تکنیک های سوکسلاسیون با استفاده از حلال های مختلف با توجه به افزایش ترتیب قطبیت انجام شد. (هگزان، پت اتر، کلروفرم، اتیل استات، اتانول و آب مقطر). استخراج مواد گیاهی برای هر گونه آزمایش تجربی شیمیایی یا گیاهی مورد نیاز است. استخراج مواد پودری خشک (سایز ۴۰- ۶۰ مش) از مواد انتخابی جداگانه توسط دستگاه سوکسله در آزمایشگاه با استفاده از حلال های مختلف با افزایش ترتیب قطبیت انجام شد. حلال های مختلف مورد استفاده برای استخراج بستگی به ماهیت شیمیایی اصول فعال دارد که از مواد گیاهی خاص جدا می شوند. روش استخراج اتخاذ شد. نحوه عملکرد مواد گیاهی بستگی به بافت و محتوای آب مواد و ماده گیاهی دارد که در هر حلالی استخراج می شود. بنابراین برای هر ماده معینی باید محدودیت محتوای آب تعیین شود. این امر به ویژه برای موادی که رطوبت را به راحتی جذب می کنند یا در حضور آب به سرعت خراب می شوند، اهمیت دارد. تلفات ناشی از خشک شدن عبارت است از از دست دادن جرم بر حسب درصد. آزمایش خشک شدن، آب و مواد فرار در داروی خام را تعیین می کند. رطوبت جزء اجتناب ناپذیر مواد است به همین دلیل باید تا آنجا که ممکن است حذف شود. مقدار دقیق وزن شده حدود ۲ گرم مواد پودر شده در ظرف پتری شیشه ای تیره گرفته شد. پودر به طور مساوی توزیع شد. ظرف پتری در فر خلاء باز نگه داشته شد و نمونه در دمای بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شد تا وزن ثابت ثبت شود. سپس در دستگاه های خشک کن تا دمای اتاق سرد شده، وزن ثبت می شود.

مشاهده و آزمایش

در این بخش ابتدا استخراج پلی‌فنول‌ها از سیب چوبی توسط شبکه عصبی مصنوعی به صورت تصادفی به دو گروه تقسیم می شوند. گروه اول، گروه آزمایش و گروه دوم، گروه کنترل نامیده می شود. این روش به دو صورت انجام می شود: پس آزمون (گروه آزمایش تحت تاثیر متغیر قرار می گیرد و آنگاه از هر دو گروه آزمایش به عمل می آید و نتایج آن دو با هم مقایسه می شود.) و پیش آزمون و پس آزمون (قبل از تاثیر متغیر هر دو گروه مورد آزمایش قرار می گیرند. سپس گروه آزمایش تحت تاثیر متغیر قرار می گیرد و پس از آن از هر دو گروه آزمون به عمل می آید و نتایج دو آزمون با همدیگر مقایسه می شود.) آن را انجام داد. بنابراین به قاطعیت می توان گفت که پیشرفت در تکنیک‌های طراحی/آنالیز و همچنین ازمایش به لحاظ تجربی، منجر به نوآوری می‌شود. یکی از این رویکردهای مختلف، مبتنی بر شبکه عصبی مصنوعی است که از آرایه‌های ساختاری و ادغام با عناصر شکل‌دهی بهره می‌برد. استخراج ترکیبات طبیعی با خواص دارویی و درمانی از گیاهان و میوه‌ها به خصوص سیب چوبی یکی از شاخه‌های مهم در علوم جدید محسوب می‌گردد. حفظ خواص دارویی و درمانی و ساختار شیمیایی در حین استخراج در کنار راندمان استخراج بالا مهم و ارزشمند است و نیاز به بررسی‌های دقیق و گسترده آزمایشگاهی و تحربی می‌باشد که خود نیازمند صرف هزینه و زمان بالایی است. در این راستا برای توسعه روش بهینه‌سازی کامپیوتری برای شرایط استخراج پلی‌فنول‌ها به عنوان یکی از با ارزشمندترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی در نظر گرفته شد. با انتخاب یکی از متداول‌ترین میوه‌های موجود در طبیعت یعنی سیب چوبی، گزینه‌های امیدوارکننده‌ای برای یک ساختار پیشنهادی هستند که به‌طور بالقوه قادر به ارائه بسیاری از ویژگی‌های پیشرفته یعنی: اثر شرایط محیطی، تاثیر ناخالصی‌ها و مهم‌ترین فاکتورهای موثر بر درهم‌آمیختگی می‌باشد. مطالعه حاضر برای ارزیابی اثر پارامترهای استخراج انجام

شده است. غلظت حلال (الکل)، دمای انکوباسیون و نسبت جامد به مایع در بازیابی ترکیبات فعال از میوه سیب چوبی و بهینه‌سازی بیشتر شرایط برای به دست آوردن حداکثر عملکرد پلی‌فنول‌ها و فعالیت آنتی‌اکسیدانی.

روش پیشنهادی

هدف از این پروژه، استخراج پلی‌فنول‌ها از سیب چوبی توسط شبکه عصبی مصنوعی است، در این پژوهش به کمک شبکه عصبی مصنوعی به بهینه‌سازی فرایند استخراج پرداخته شده است. همچنین برای یافتن مشخصات دما و توان امواج ماکروویو و شدت امواج فراصوت و میزان استخراج پلی‌فنول از سیب چوبی بررسی‌های لازم با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی انجام خواهد شد. این سیستم بررسی، قادر به پیشگویی رفتار استخراجی پلی‌فنول تحت شرایط عملیاتی است که به واسطه تحلیل نتایج آن، عملکرد استخراج در شرایط بهینه عملیات استخراج با مقادیر متفاوت دما و توان امواج ماکروویو و شدت امواج فراصوت بررسی گردید و در نهایت بهترین شرایط عملیاتی و نقطه کاری مناسب حاصل شد.

یکی از قوی‌ترین روش‌های نرم‌افزاری موجود نرم افزار شبکه عصبی مصنوعی می‌باشد که می‌تواند معادلات را به طور بهینه حل کند. در این نرم افزار به دلیل استفاده از ساختارهای فیزیکی از پیش تعیین شده، ایجاد مدل مورد نظر بسیار سریع بوده و می‌توان گستره‌ی عظیمی از مدل‌ها و پدیده‌ها را مورد بررسی قرار داد. با توجه به وقت و هزینه زیاد مطالعات آزمایشگاهی برای دستیابی به پارامترهای پدیده‌های انتقال، شبیه‌سازی و مدل‌سازی پدیده‌های انتقال می‌تواند پیش‌بینی خوبی از رفتار سیال بدون انجام آزمایش‌ها داشته باشد.

شرایط استخراج عصاره به ویژه دما، زمان، توان امواج مایکروویو، شدت امواج فراصوت، مقدار حلال و نسبت ماده خشک بی‌حلال بر کارایی استخراج و کیفیت ترکیب پلی‌فولی عصاره حاصل، نقش به‌سزایی دارند. جهت حفظ ویژگی‌های حسی و تغذیه‌ای عصاره سیب چوبی، عصاره‌گیری باید درشرایط دمایی ملایم و درحداقل زمان ممکن صورت پذیرد تا اپی‌مریزاسیون و ایزومریزاسیون ترکیبات فنولی و سایر آسیب‌های حرارتی به حداقل ممکن کاهش یابد.

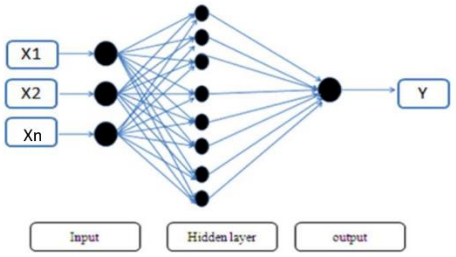
مدل هوش مصنوعی مورد بررسی

مفهوم شبکه عصبی مصنوعی از سامانه عصبی انسان گرفته شده است. در این شبکه‌ها، مجموعه‌ای از عناصر پردازشگر مشابه نرون‌های عصبی انسان در یک ساختار هندسی با یکدیگر قرار گرفته و به‌صورت موازی عملیات پردازش اطلاعات را انجام می‌دهند. یک شبکه عصبی از نرون‌های مصنوعی تشکیل شده است. نرون یا گره کوچک‌ترین واحد پردازش اطلاعات است که اساس عملکرد شبکه‌های عصبی را تشکیل می‌دهد. هر یک از نرون‌ها، ورودی‌ها(داده‌های ورودی) را دریافت کرده و پس از پردازش روی آنها، یک سیگنال خروجی (بازده یا همان راندمان استخرج) تولید می‌کند؛ لذا هر نرون در شبکه به عنوان مرکز پردازش و توزیع اطلاعات عمل می‌کند و ورودی و خروجی ویژه‌ای دارد. شبکه‌های مصنوعی متشکل از مجموعه‌ای از نرون‌ها با ارتباط‌های داخلی بین یکدیگر هستند که قادرند براساس اطلاعات داده‌های ورودی، جواب خروجی ایجاد کند. هر چه داده‌های ورودی بیشتر، جامعه آماری بزرگ‌تر، خطا کوچک‌تر، ومیانگین مربع خطا کمتر(دقت بهتر روش) جواب با صحت بیشتری تولید می‌گردد. این مدل ارتباط بین داده‌های ورودی دما، زمان، توان امواج مایکروویو، شدت امواج فراصوت و کارایی استخراج را فراهم می‌سازد. این مدل شبکه عصبی مصنوعی، برای بهینه سازی‌های این پارامترها به کار گرفته شد.

شبکه عصبی مصنوعی طراحی شده برای استخراج ترکیبات پلی‌فنولی از سیب چوبی

در این پژوهش، و استخراج ترکیبات پلی‌فنولی از سیب چوبی و ارتباط بازده و راندمان استخراج با عواملی نظیر دما، زمان توان امواج ماکروویو و شدت امواج فراصوت و زمان بررسی گردید با بازده پیش‌بینی شده با الکل به عنوان حلال استخراج به وسیله ی شبکه عصبی مصنوعی مقایسه شد. اهمیت موضوع در این است که تطابق خوبی با نتیجه‌های تجربی سایر گروه‌ها حاصل شده است که

سبب شده که شبکه عصبی مصنوعی بتواند برای کارایی استخراج سایر عوامل نظیر ترکیبات آلی و معدنی طبیعی مانند اسانس‌ها و یون‌ها با استفاده از امواج ماکرویوو و فراصوت به کار گرفته شود، و می‌تواند برای پیشگویی رفتار سامانه‌های مشابه هم مورد استفاده قرار گیرد. شمایی از شبکه عصبی مورد استفاده در شکل ۱ارائه شده است.



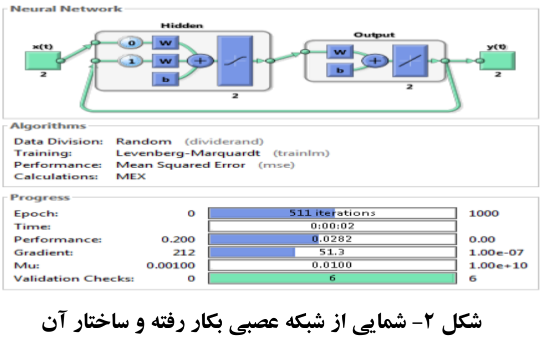
شکل ۱- شمایی از شبکه عصبی مورد استفاده

در این پژوهش، یک روش جدید مدل‌سازی با شبکه عصبی مصنوعی سه لایه‌ای برای پیش‌گویی بازده استخراج ترکیبات پلی‌فنولی از نمونه‌های آبی سیب چوبی توسط استخراج توسط حلال الکل تحت شرایط دمایی و در حضور امواج ماکرویو و فراصوت با شدت مختلف بکار رفت. داده‌های ورودی مدل شبکه عصبی مصنوعی، دما، زمان، شدت امواج فراصوت و توان امواج ماکرویو و نسبت ماده خشک به حلال بودند و خروجی آن بازده استخراج بود. نتایج نشان داد که شبکه‌ی با .... نرون مخفی صحت بالایی در پیش‌گویی بازده استخراج در نمونه‌های سیب چوبی دارد.

نتایج و بحث

تعیین اندازه صحیح و مناسب شبکه در مدل‌سازی به وسیله‌ی شبکه‌های عصبی بسیار مهم می‌باشد. اگر اندازه ی شبکه کوچک (تعداد نورون کم در لایه ی مخفی) و یا بزرگ باشد عملکرد شبکه راضی کننده نخواهد بود. شبکه های MLP با یک لایه مخفی، به تعداد بیش از دو برابر ورودی، نورون در لایه‌ی مخفی نیاز ندارند. در این پژوهش استخراج پلی‌فنول‌ها از سیب چوبی با استفاده از دو روش مختلف استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی و استخراج با سوکسله انجام گرفت. در استخراج به روش سوکسله با حلال متانول زمان ۸ ساعت با بازده ۸/۱۳ درصد وزنی/وزنی به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد. در استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی با انجام آزمایشات غربالی در شرایط متفاوت سایز بهینه ذرات و زمان استاتیک بهینه مش سایز ۲۰-۳۵ و ۳۰ دقیقه بدست آمد. اثر پنج پارامتر دیگر که دارای تاثیر بیشتری در استخراج پلی‌فنول بودند نظیر فشار، دما، زمان دینامیک، دبی جریان و غلظت متانول در کمک حلال دوتایی آب متانول با استفاده از روش رویه‌ی پاسخ در پنج سطح مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که روش رویه پاسخ به خوبی می‌تواند داده‌های تجربی حاصل از استخراج را برازش کند. بررسی رویه‌های پاسخ نشان داد که فشار یک اثر مثبت خطی بر روی درصد بازیابی پلی‌فنول در سطوح پایین فشار دارد که این به دلیل افزایش دانسیته حلال در اثر افزایش فشار می‌باشد. در فشارهای بالا اثر منفی ترم مربع فشار نیز اهمیت پیدا کرده و با افزایش فشار درصد بازیابی کاهش می‌یابد که این بیانگر افزایش دافعه بین حلال و جزء حل‌شونده در فشارهای بالا می‌باشد. میزان بازیابی پلی‌فنول در اثر افزایش نرخ جریان در دمای ثابت افزایش می‌یابد زیرا همان‌طور که نرخ جریان افزایش می‌یابد، ضخامت لایه فیلمی اطراف ذرات جامد و مقاومت انتقال جرم کاهش می‌یابد تا زمانی که حلال اشباع شده و حالت تعادلی حاصل گردد. در نتیجه ماکزیمم درصد بازیابی حاصل می‌گردد. تنها در نرخ‌های جریان بسیار بالا، افزایش بیشتر نرخ جریان، به دلیل کاهش زمان اقامت و خروج حلال به صورت غیر اشباع از سیستم باعث ثابت ماندن میزان بازیابی پلی‌فنول می‌شود. تنها در دبی‌های بسیار بالا اثر منفی ترم مربع نرخ جریان اهمیت پیدا کرده و سبب ثابت ماندن میزان بازیابی پلی‌فنول می‌گردد. با افزایش زمان استخراج اثر منفی ترم مربع نیز اهمیت پیدا کرده و افزایش زمان تاثیر چندانی روی میزان بازیابی نخواهد داشت. در طی زمان دینامیک حلال تازه از روی نمونه‌ها عبور می‌کند. تا زمانی که نیروی محرکه‌ی موثری بین سیال تازه و نمونه برای انتقال جرم وجود داشته باشد افزایش زمان دینامیک باعث افزایش میزان بازیابی پلی‌فنول می‌گردد. اما با کاهش نیروی محرکه لازم جهت انتقال جرم در اثر کاهش غلظت حل‌شونده در نمونه افزایش زمان دینامیک تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان بازیابی ایجاد نمی‌کند به همین دلیل ادامه زمان دینامیک به بیش از ۴۰ دقیقه

و مصرف بیشتر حلال لزومی ندارد. به طور کلی مشخص شد که ترم‌های خطی فشار و زمان از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند در حالی که دبی حلال و غلظت حلال در کمک حلال دوتایی از اهمیت نسبتا بالایی برخوردار هستند. ترم‌های مربع تمام متغیرها به جز دبی جریان حلال نیز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند. تمام ترم‌های متقابل بین متغیرها در مدل پیشنهادی بر اساس متغیرهای کدگذاری شده اهمیتی ندارند. پس از انجام بخش آزمایشگاهی پروژه، مدل‌سازی ریاضی فرآیند به کمک مدل ریاضی مبتنی بر موازنه جرم دیفرانسیلی انجام شد و پارامترهای آن شامل ضریب نفوذموثر، ضریب انتقال جرم فیلمی، ضریب پراکندگی محوری از طریق روابط تجربی و ضریب توزیع نیز با محاسبه حلالیت با استفاده از شبکه عصبی، طراحی رویه‌ی پاسخ و محاسبه دانسیته سیب چوبی با آزمایش بدست آمد. نتایج نشان داد که مدل ریاضی به خوبی قادر به پیشگویی داده‌های آزمایشگاهی با محدوده‌ی خطای کم می‌باشد. در انتها نیز فرایند به کمک شبکه عصبی MLP مدل سازی شده و نتایج نشان داد که شبکه به خوبی آموزش داده شده و تطابق مناسبی بین میزان بازیابی بدست آمده از شبکه آموزش داده شده و مقادیر به‌دست آمده از آزمایشات وجود دارد در ادامه نتایج شبکه عصبی و ساختار آن نمایش داده شده است.



شکل ۲- شمایی از شبکه عصبی بکار رفته و ساختار آن

نکته مهم برای توسعه و بهینه سازی یک شبکه عصبی روش یادگیری است. آموزش ANN یک فرایند بهینه سازی است که در آن یک عملکرد خطا با تنظیم وزن ANN به حداقل می رسد. هنگامی که یک مجموعه داده آموزش ورودی به ANN معرفی شد، خروجی بر اساس داده های ورودی ارزیابی شد. این خروجی شبکه با خروجی واقعی (هدف) ارائه شده توسط کاربر مقایسه شد. تفاوت بین بردار خروجی محاسبه شده و بردار هدف برای تعیین وزنها با استفاده از یک روش بهینه سازی به منظور به حداقل رساندن مجموع مجذورهای جداگانه خطاها استفاده شد.

جدول ۱- فاکتورهای ارزیابی شده، انتخاب و علامت گذاری عامل و سطح آنها

متغیرهای مستقل	انتخاب و علامت گذاری عامل	سطح				
		-۲	-۱	۰	+۱	+۲
دمای اولتراسونیک (درجه سانتیگراد)(°C)	X_{UT}	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
نسبت حلال به جامد (میلی لیتر در گرم) (ml/g)	X_{Sr}	۱۰:۱	۱۵:۱	۲۰:۱	۲۵:۱	۳۰:۱
غلظت حلال (%)	X_{Sc}	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
زمان (دقیقه) (min)	X_{Ut}	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵

مقایسه مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر بدست آمده از مدلسازی

یک شبکه عصبی انتشار بازخورد با الگوریتم خطا برای مدل سازی DFP استفاده شد. مدل ANN با ۳ لایه حاوی ۱ لایه ورودی با ۴ نورون، ۱ لایه پنهان با ۱۱ نورون (بر اساس مقدار MSE پایین تر انتخاب شده) و ۱ لایه خروجی با ۳ نورون ساخته شده و توپولوژی ANN پیشنهادی در شکل ۱۰-۴ نشان داده شده است. دو مرحله ابتدایی در توسعه مدل ANN وجود دارد که شامل یک مرحله آموزش و یک مرحله تست / اعتبار سنجی است. یک طرح مرکزی منجر به ۳۰ مجموعه داده تجربی شد که از این تعداد ۲۰ گروه داده تجربی برای آموزش، ۵ گروه داده برای اعتبار سنجی و ۵ گروه داده برای آزمایش استفاده شد. مجموعه داده ها به طور تصادفی برای برازش مدل انتخاب شدند. مقادیر وزن با تولید عدد تصادفی با استفاده از روش آزمون و خطا پس از ۲۰۰۰ چرخه محاسباتی بدست آمد. ماتریس W_{ij} و W_{jk} به ترتیب وزن بین لایه ورودی و لایه پنهان و لایه مخفی و لایه خروجی را نشان می دهد. مقدار بایاس در لایه مخفی و لایه

خروجی به ترتیب با T_j و T_k نشان داده می شود. پس از چرخه های محاسباتی، ماتریس نهایی w_{ij} با اندازه ۴ × ۱۱، w_{jk}با اندازه ۱۱ × ۴، T_jاندازه ۱۱ × ۱ و T_k اندازه ۱ × ۳ بدست آمد و در جدول ۲ نشان داده شده است. وزن های حاصل از شبکه برای توسعه مدل ANN استفاده گردید.

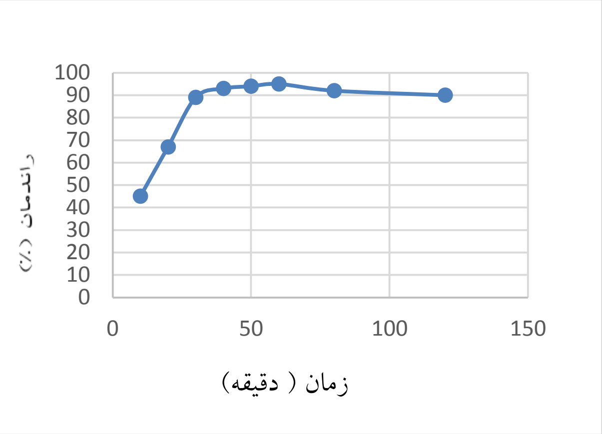
جدول ۲- پارامترهای مدل ANN

Wij=	۰/۸۶۳	-۳/۳۲٤	-۱/٤۳۲	-۱/۰۹۰	۰/٦۳۸
Wij=	٤/۵۹۳	۰/۳۳۱	-۰/٤۹۲	-۱/۱٤۸	۱/٤۱۲
Wij=	۱/۰۱۱	۲/۱۸۸	۹/۰٦۲	۱/٦۰۷	۷/۷۱۵
Wij=	۱/۵۵۹	۱/۲۲٤	-۰/۲۸۱	٦/۵۸٤	۲/۰۲۲
Wij=	۳/۹٤٦	٤/۳٤٤	-٦/۵۲۷	-۲/۰٦۷	۱/۵۵۹
Wij=	٤/۵۲۳	۳/۹۲۳	۰/٦۸۱	٤/۳۹۳	۳/۱۱٦
Wij=	۳/۱۲۷	-۰/٤۹۵	۰/۰۷۳	-۱/٦۳۹	۱/۵٦۳
Wij=	۲/۸۱۳	۲/۸۱۲	۰/۹٦۲	-۱/۲۱۲	۰/۷۱۳

wjk=	۳/۱۷۱	۰/۴۴۶	-۰/۳۹۰	Tj=	-۲/۴۵۱	Tk=	۱/۹۳۸
wjk=	-۴/۴۴۵	-۰/۸۰۵	۰/۷۷۵	Tj=	۳/۰۰۳	Tk=	۴/۵۷۹
wjk=	۴/۶۹۱	-۳/۱۴۲	۰/۱۱۹	Tj=	-۱/۳۸۴	Tk=	۶/۲۶۱
wjk=	۳/۸۷۵	۶/۰۱۸	۲/۳۵۰	Tj=	۲/۰۵۵	Tk=	۰
wjk=	-۲/۸۶۶	۳/۹۰۱	۰/۲۶۹	Tj=	-۰/۵۹۵	Tk=	۰
wjk=	۲/`۷۱۰	۱/۷۹۶	۱/۶۶۲	Tj=	-۱/۰۹۸	Tk=	۰
wjk=	۱/۹۷۷	-۳/۷۶۶	-۰/۳۲۴	Tj=	-۱/۳۵۵	Tk=	۰
wjk=	۲/۰۹۸	۲/۰۸۶	۵/۴۵۱	Tj=	-۶/۱۳۱	Tk=	۰
wjk=	۰/۳۰۸	۲/۰۱۴	۳/۳۴۰	Tj=	۲/۸۲۱	Tk=	۰
wjk=	-۱/۳۰۶	-۶/۴۱۵	۱/۵۹۴	Tj=	-۴/۶۲۸	Tk=	۰
wjk=	۱/۶۰۵	۳/۱۳۷	-۳/۳۴۷	Tj=	-۴/۹۳۵	Tk=	۰

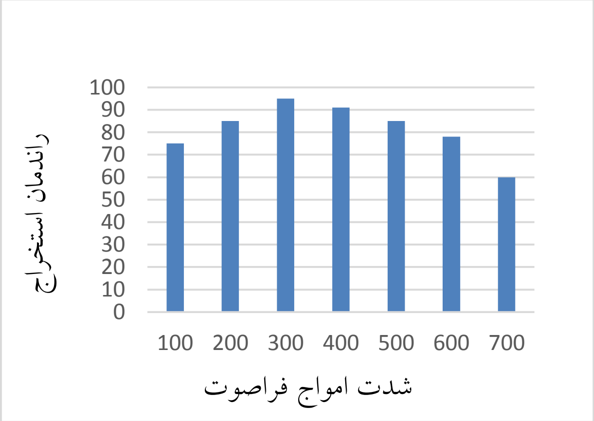
با توجه به جداول می توان نتایج زیر را به دست آورد:

با افزایش زمان استخراج انتظار می‌رود راندمان استخراج افزایش یابد. و در زمان‌های بالا به اشباع برسد و راندمان ثابت بماند. تغییرات راندمان استخراج ترکیبات پلی‌فنولی از سیب چوبی با تغییرات زمان استخراج در طی شبیه‌سازی محاسبه گردیده و نتایج حاصل در منحنی زیر ارائه شده است.



شکل ۳- تغییرات راندمان استخراج ترکیبات پلی فنولی از سیب چوبی با تغییرات زمان استخراج

با افزایش زمان تا زمان ۳۰ دقیقه راندمان استخراج افزایش قابل توجهی می‌یابد و در زمان‌های بیشتر تا زمان ۶۰ دقیقه راندمان استخراج افزایش بسیار آهسته و کمی می‌یابد و در زمان‌های بیشتر راندمان به طور مختصر کاهش می‌یابد که به دلیل بالارفتن دمای محیط به دلیل امواج ماکرویو و فراصوت و در نتیجه تغییر ساختار شیمیایی ترکیبات استخراجی می توان نسبت داد. تغییرات راندمان استخراج ترکیبات پلی‌فنولی از سیب چوبی با تغییرات شدت امواج فراصوت در طی شبیه‌سازی محاسبه گردیده و نتایج حاصل در منحنی زیر ارائه شده است.



شکل٤- تغییرات راندمان استخراج ترکیبات پلی‌فنولی از سیب چوبی با تغییرات شدت امواج فراصوت

با افزایش شدت امواج فراصوت انتظار می‌رود راندمان استخراج افزایش قابل توجهی یابد و در توان‌های ۱۰۰۰ الی ۳۰۰

وات راندمان استخراج افزایش قابل‌توجه نشان داده که به دلیل مکانیسم امواج فراصوت در افزایش تعداد برخورد حلال و حل‌شونده و در نتیجه راندمان استخراج می توان نسبت داد و در توان‌های بیشتر راندمان به طور مختصر کاهش می‌یابد که به دلیل بالارفتن دمای محیط به دلیل امواج فراصوت و در نتیجه تغییر ساختار و شکستن ساختار شیمیایی ترکیبات استخراجی می‌توان نسبت داد.(تکراری)

۱-میزان بازیابی پلی‌فنول در اثر افزایش نرخ جریان در دمای ثابت افزایش می‌یابد زیرا همان‌طور که نرخ جریان افزایش می‌یابد، ضخامت لایه فیلمی اطراف ذرات جامد و مقاومت انتقال جرم کاهش می‌یابد تا زمانی که حلال اشباع شده و حالت تعادلی حاصل گردد. در نتیجه ماکزیمم درصد بازیابی حاصل می‌گردد.

۲-تنها در نرخ‌های جریان بسیار بالا، افزایش بیشتر نرخ جریان، به دلیل کاهش زمان اقامت و خروج حلال به صورت غیر اشباع از سیستم باعث ثابت ماندن میزان بازیابی پلی‌فنول می‌شود. تنها در دبی‌های بسیار بالا اثر منفی ترم مربع نرخ جریان اهمیت پیدا کرده و سبب ثابت ماندن میزان بازیابی پلی‌فنول می‌گردد.

۳- با افزایش شدت امواج ماکرویو انتظار می‌رود راندمان استخراج افزایش قابل توجهی یابد و در توان‌های ۱۰۰۰ الی ۳۰۰ وات راندمان استخراج افزایش قابل‌توجه نشان داده که به دلیل مکانیسم امواج ماکرویو در افزایش تعداد برخورد حلال و حل‌شونده و در نتیجه راندمان استخراج می‌توان نسبت داد.

۴- در توان های بالای ماکرویو راندمان به طور قابل توجه کاهش می‌یابد که به دو دلیل مستقیم و غیرمستقیم می‌باشد. در دلیل غیرمستقیم بالارفتن دمای محیط به دلیل امواج ماکرویو و در نتیجه تغییر ساختار و شکستن ساختار شیمیایی ترکیبات استخراجی می‌توان نسبت داد و در دلیل مستقیم امواج ماکرویو خود می‌تواند سبب شکستن ساختار شیمیایی ترکیبات و پیون میان آنها و کاهش راندمان استخراج گردد.

۵- با افزایش شدت امواج فراصوت انتظار می رود راندمان استخراج افزایش قابل توجهی یابد و در توان های ۱۰۰۰ الی ۳۰۰ وات راندمان استخراج افزایش قابل توجه نشان داده که به دلیل مکانیسم امواج فراصوت در افزایش تعداد برخورد حلال و حل شونده و در نتیجه راندمان استخراج می‌توان نسبت داد.

۶- در توان‌های بیشتر امواج فراصوت راندمان به طور مختصر کاهش می‌یابد که به دلیل بالارفتن دمای محیط به دلیل امواج فراصوت و در نتیجه تغییر ساختار و شکستن ساختار شیمیایی ترکیبات استخراجی می‌توان نسبت داد.

۷- با افزایش زمان تا زمان ۳۰ دقیقه راندمان استخراج افزایش قابل توجهی می‌یابد و در زمان‌های بیشتر تا زمان ۶۰ دقیقه راندمان استخراج افزایش بسیار آهسته و کمی می‌یابد و در زمان‌های بیشتر راندمان به طور مختصر کاهش می‌یابد که به دلیل بالارفتن دمای محیط به دلیل امواج ماکرویو و فراصوت و در نتیجه تغییر ساختار شیمیایی ترکیبات استخراجی می‌توان نسبت داد.

۸- با افزایش زمان استخراج اثر منفی ترم مربع نیز اهمیت پیدا کرده و افزایش زمان تاثیر چندانی روی میزان بازیابی نخواهد داشت. در طی زمان دینامیک حلال تازه از روی نمونه‌ها عبور می‌کند. تا زمانی‌که نیروی محرکه ی موثری بین سیال تازه و نمونه برای انتقال جرم وجود داشته باشد افزایش زمان دینامیک باعث افزایش میزان بازیابی پلی‌فنول می‌گردد.

۹- با کاهش نیروی محرکه لازم جهت انتقال جرم در اثر کاهش غلظت حل شونده در نمونه افزایش زمان دینامیک تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان بازیابی ایجاد نمی‌کند به همین دلیل ادامه زمان دینامیک به بیش از ۴۰ دقیقه و مصرف بیشتر حلال لزومی ندارد.

۱۰-به طور کلی مشخص شد که ترم‌های خطی دما و زمان از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند درحالی که دبی حلال و غلظت حلال در کمک حلال دوتایی از اهمیت نسبتا بالایی برخوردار هستند. ترم‌های مربع تمام متغیرها به جز حلال نیز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند. تمام ترم‌های متقابل بین متغیرها در مدل پیشنهادی بر اساس متغیرهای کدگذاری شده اهمیتی ندارند.

نتیجه گیری

از مقایسه بین روش‌های استخراج صورت گرفته نتیجه می‌شود که روش استخراج با حلال آلی با این که گاهی بازده بیشتری نسبت به روش استخراج فوق بحرانی دارد اما معایبی همچون سمی بودن حلال، طولانی بودن زمان استخراج، امکان تجزیه یا تبدیل حرارتی مواد استخراجی، مصرف و اتلاف بالای حلال و دشواری جداسازی پایانی حلال از مواد استخراجی به خصوص در مواردی که ماده استخراجی کاربرد غذایی یا دارویی دارد، سبب برتری روش استخراج فوق بحرانی نسبت به استخراج با حلال می‌شود. به طوری کلی پیشنهاد می‌گردد که برای استخراج پلی‌فنول از سیب با میزان بازیابی بیشتر نسبت به دی اکسید کربن فوق بحرانی می توان از آب زیر بحرانی استفاده نمود. مزیت دیگر آب نسبت به دی‌اکسیدکربن، قطبیت آن است که برای استخراج پلی‌فنول که ترکیبی قطبی است بسیار مناسب می‌باشد. همچنین استفاده از ذراتی با سایز متفاوت و کمک حلال‌هایی متفاوت با مقادیر مختلف جهت جداسازی انتخابی اجزای موجود در سیب نمود. ضمنا استفاده از کمک حلال‌هایی غیر از آب یا متانول نظیر اتانول و اتر می تواند تاثیر فراوانی بر روی میزان بازیابی پلی‌فنول داشته باشد. همچنین استفاده از سیستم استنتاج فازی - عصبی برای مدل‌سازی فرآیند استخراج فوق بحرانی و مقایسه آن با روش های انجام شده است. یک سیستم فازی، سیستمی منطبق بر قواعد منطقی اگر آنگاه است که با تئوری‌های احتمال کلاسیک قابل تحلیل نیست. نقطه شروع ساخت یک سیستم فازی، به دست آوردن مجموعه‌ای از قواعد اگر-آنگاه فازی است. بنابراین داشتن روشی که با استفاده از آن بتوان اطلاعات موجود برای ساخت این قواعد را تعیین کرد به عنوان ابزاری کارآمد به شمار می‌رود. در این میان شبکه‌های عصبی مصنوعی به دلیل قابلیت‌های آموزش‌پذیری و با استفاده از الگوهای مختلف آموزشی می‌توانند ارتباط مناسبی بین متغیرهای ورودی و خروجی ایجاد نماید. لذا استفاده ترکیبی از سیستم استنتاج فازی و شبکه‌های عصبی مصنوعی می تواند ابزار قدرتمندی را تحت عنوان سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی به وجود آورد. در نهایت از آنجایی که انواع مختلفی از سال‌ها برای استخراج می‌تواند به کار برده شود. می‌توان اندازه‌های مختلف برای استخراج استفاده نمود و تاثیر این تغییرات را بر روی میزان بازیابی بررسی کرد.

منابع

[1] Alberti A., Zielinski A. A. F., Zardo D. M., Demiate, I. M., Nogueira, A., Mafra, L.I., Optimisation of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology. *Food Chem.* 149, 151-158 (2014).

[2] Belwal T., Dhyani P., Bhatt I.D., Rawal R.S., Pande V., Optimization extraction conditions for improving phenolic content and antioxidant activity in Berberis asiatica fruits using response surface methodology (RSM). *Food Chem*., 207, 115-124 (2016).

[3] Ciric A., Krajnc B., Heath D., Ogrinc N., Response surface methodology and artificial neural network approach for the optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from garlic. *Food Chem. Toxic.*, 135, 110976 (2020).

Extraction of Polyphenols from Wood Apple by Artificial Neural Network

Sahar Habibzadeh [a], Abbas Khoshhal [b]*

[a] *Chemical Engineering, Food Industry, Payam Noor University, North Tehran*

[b] *PhD in Chemistry, Payam Noor University, North Tehran*

Abstract*:*

Polyphenolic compounds derived from plants due to their many therapeutic properties are available in a variety of industries, pharmaceuticals and pharmaceuticals. Numerous researches have been done to increase the extraction efficiency of these compounds, but still finding simple and cheap extraction conditions with the highest efficiency is a challenge for researchers. Is. The recovery rate of polyphenols increases with increasing flow rate at constant temperature, because as the flow rate increases, the mechanism of microwave waves can be attributed to the increase in the number of solvent and solute collisions and thus the extraction efficiency. At high microwave capacities the efficiency is significantly reduced. The power of 250 watts of microwaves had the highest efficiency. The intensity of 300 ultrasonic waves has the highest extraction efficiency. At most capacities of ultrasound waves, the efficiency decreases briefly, which can be attributed to the increase of ambient temperature due to ultrasound waves and as a result of changing the structure and breaking the chemical structure of the extracted compounds. By reducing the driving force required to transfer the mass due to the reduction of the soluble concentration in the sample, increasing the dynamic time does not cause a significant change in the recovery rate. In general, it was found that linear terms of temperature and time are very important. 45 ° C has the highest efficiency. While solvent flow and solvent concentration are relatively high in dual solvent assistance. The square terms of all variables except the solvent are also very important. Not all terms interact between variables in the proposed model based on coded variables.

Keywords: Polyphenols; Wooden apples; Artificial neural network

*Corresponding author: missahar.habiib@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۹۸

مقایسه فنولیک اسیدها و خواص آنتی اکسیدانی آنها در سه گونه از گیاهان جنس *Stachys*

سعید ملائی*[۱]، پوپک فرنیا*[۲]، جلال الدین غنوی[۲]، سعید حضرتی[۳]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- مرکز تحقیقات مایکوباکتریولوژی، پژوهشکده سل و بیماریهای ریوی، مرکز آموزشی، پژوهشی و درمانی سل و بیماریهای ریوی بیمارستان دکتر مسیح دانشوری؛ دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۳- گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *گیاهان جنس Stachys که متعلق به تیره نعناعیان هستند از گیاهان دارویی با ارزش می باشند که دارای خواص بیولوژیکی فراوانی است. در این مطالعه، خاصیت آنتی اکسیدانی و میزان فنولیک اسیدهای موجود در عصاره متانولی گیاهان چای کوهی، پولک و سنبله ارغوانی مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج بدست آمده، عصاره بدست آمده از گیاه چای کوهی دارای بیشترین بازده بود. بیشترین میزان فنولیک اسیدها متعلق به عصاره بدست آمده از گیاه چای کوهی بود. همچنین، این عصاره بیشترین میزان عملکرد آنتی‌اکسیدانی با مقدار IC_{50} برابر با ۶۷/۸ میکروگرم بر میلی لیتر در مهار رادیکال آزاد داشت. بررسی نتایج نشان دادند که ترکیبات موجود در گیاه نقش مهمی را در خاصیت آنتی‌اکسیدانی گیاه ایفا می کند. در نتیجه، گیاه چای کوهی گیاهی سرشار از فنولیک اسیدهای آنتی اکسیدانی می باشد.*

واژه های کلیدی: *آنتی‌اکسیدان، پولک، چای کوهی، سنبله ارغوان، فنولیک اسید*

مقدمه

استفاده از گیاهان دارویی و فرآورده های حاصل از آن ها، نقش این گیاهان را در چرخه اقتصادی پر رنگ تر کرده است به طوری که مصرف رو به افزایش آن‌ها، تنها به کشورهای در حال توسعه محدود نشده بلکه در کشورهای توسعه یافته نیز جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص داده اند. کشور ما به لحاظ تنوع جغرافیایی و اقلیمی، گونه های گیاهی متنوعی در آن رویش دارند که از این میان بیش از ۷۵۰۰ گونه گیاهی، فلور غالب را تشکیل می‌دهند که تعداد بسیار زیادی از آن ها شامل گیاهان دارویی می‌شوند. بنابراین مطالعه روی مواد موثره گیاهان دارویی فلور طبیعی ایران، امری ضروری می‌باشد. گیاهان دارویی، علاوه بر داشتن اسانس و عطر به دلیل داشتن خاصیت آنتی اکسیدانی ترکیبات فنولی و داشتن فواید سلامتی مورد توجه می‌باشند [۱ و ۲].

ترکیبات فنولیک، جز متابولیت‌های ثانویه هستند که در انواع گیاهان یافت می‌شوند. حدود ۸۰۰۰ – ۴۰۰۰ ترکیب در بین ترکیبات فنولیک شناسایی شده اند که محصولات ثانویه و جانبی متابولیسم گیاهان می‌باشند و نقش اساسی این ترکیبات در گیاهان، حفاظت از گیاهان در برابر استرس های رادیکال های آزاد ایجاد شده تحت شرایط فتوسنتز و اشعه ماورابنفش می‌باشد. ترکیبات فنولیک، شامل فلاونوئیدها و فنولیک اسیدها تا فنولیک‌های با وزن مولکولی بالا، یعنی

*s.mollaei@azaruniv.ac.ir, p.farnia@sbmu.ac.ir

تانن‌ها می‌باشند. فلاونوئیدها، فراوان‌ترین گروه آنتی اکسیدان های طبیعی را شامل می شوند که قادرند در محدوده گسترده ای از سیستم ها، فعالیت آنتی اکسیدانی داشته باشند [۳ و ۴]. در میان آنتی اکسیدان ها، ترکیبات فنولیکی از همه موثرتر می باشند، این ترکیبات به خوبی اتم هیدروژن را اهدا نموده، همچنین حد واسط رادیکالی آن ها به واسطه رزونانس پایدار می باشند [۵].

در طی سال های اخیر مطالعات داروشناسی نشان داده است که عصاره و ترکیبات حاصل از گیاهان متعلق به جنس *Stachys* خواص ضد باکتری، ضداکسیدان، ضد نفریت، ضد هپاتیت، ضد فشار خون پائین داشته و دارای اثرات آرام بخش هستند [۶ و ۷].

گیاه چای کوهی یا سنبله زیبا با نام علمی *Stachys lavandulifolia* گیاهی است که در طب سنتی به عنوان گیاه دارویی از آن استفاده می شود. عمده خواص آنتی اکسیدانی شناخته شده این گیاه مربوط به ترکیبات فنولیک موجود در آن است. به منظور بررسی بهتر خواص آنتی اکسیدانی ترکیبات فنولیک این گیاه پس از استخراج ترکیبات با مخلوط متانول/آب، عصاره حاصل توسط روش استخراج با فاز جامد خالص سازی و به دو جزء آنتوسیانینی و فنول های غیر آنتوسیانینی تبدیل شد. در ادامه میزان فنول کل و خاصیت آنتی اکسیدانی اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که میزان فنول هر دو جزء آنتوسیانینی و غیر آنتوسیانینی یکسان بود. نتایج فعالیت آنتی اکسیدانی دو جزء و عصاره خام در سه روش با یکدیگر متفاوت بود که این نتایج نشان داد درک کامل از فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره های پیچیده تنها با یک روش امکان پذیر نیست [۸].

سنبله ارغوانی با نام علمی *Stachys inflata* گیاهی دارویی می باشد که در ایران و به ویژه در استان مرکزی به فراوانی می روید. عصاره های بدست آمده از بخش هوایی سنبله ای ارغوانی دارای خواص ضد التهابی بوده و ترمیم زخم را سرعت می‌بخشد. در مطالعه‌ای، فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره‌های آبی و الکلی و محتوای تام فنلی و فلاونوئیدی اندازه گیری شدند. درصد مهار رادیکال DPPH بوسیله عصاره آبی و متانولی سنبله ارغوانی به طور متوسط به ترتیب ۰٫۱۵±۳۲٫۱۲ و ۰٫۱۵±۴۸٫۳ بود و محتوای تام فنلی ها در عصاره به ترتیب ۰٫۰۴±۳۳٫۲ و ۰٫۰۴±۹۲٫۲ میکروگرم بر گرم گالیک اسید و محتوای تام فلاونوئیدی به ترتیب ۰٫۰۳±۱۱٫۰۲ و ۰٫۰۵±۳۶٫۷ میکرو گرم بر گرم کوئرستین بودند. عصاره متانولی گیاه سنبله ارغوانی خواص انتی اکسیدانی بیشتری را نشان دادند که احتمالا ناشی از محتوای بالای فنل و فلاونوئید موجود در آن بوده است [۹].

گیاه پولک با نام علمی *Stachys schtschegleevii* در طب سنتی ایران برای درمان عفونت های باکتریایی، تب روماتیسمی و بیماری های التهابی استفاده می‌شود. در مقاله ای، از روش استخراج خیساندن با کمک حلال های اتانول و آب جهت تهیه عصاره گیاه پولک استفاده گردید و بازده استخراج، میزان فنول کل، فعالیت آنتی اکسیدانی و ضدمیکروبی عصاره های حاصله مورد ارزیابی قرار گرفت. عصاره اتانولی گیاه پولک بازده استخراج بالاتری نسبت به عصاره آبی نشان داد و میزان ترکیبات فنولی کل آن نیز بالاتر از عصاره آبی بود. فعالیت آنتی اکسیدانی نشان داد که عصاره اتانولی به دلیل ترکیبات فنولی بالاتر، قادر است رادیکال های آزاد را به طور مؤثرتری در مقایسه با عصاره آبی غیرفعال و خنثی کند. بنابراین عصاره گیاه پولک غنی از ترکیبات فنولی و با فعالیت ضدمیکروبی و آنتی اکسیدانی قابل توجه می‌تواند به عنوان افزودنی و به منظور افزایش ارزش تغذیه ای و عمر نگهداری محصولات غذایی استفاده شود [۱۰].

با توجه به اینکه تا کنون بررسی جامعی بر روی خواص آنتی اکسیدانی و فنولیک اسیدهای موجود در سه گونه *Stachys* بنام های پولک، سنبله ارغوانی و چای کوهی انجام نگرفته است، مطالعه در زمینه خواص بیولوژیکی و فیتوشیمیایی می تواند در کشف خواص جدید مفید واقع

گردد. لذا، دراین پایان طرح عصاره ها از گونه های مختلف *Stachys* استخراج خواهد گردید و فنولیک اسیدها و خواص آنتی اکسیدانی آن ها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

بخش تجربی

جمع آوری و آماده سازی گیاه

گیاه پولک، سنبله ارغوانی و چای کوهی در زمان گلدهی از کوه های اطراف شهرستان تبریز جمع آوری شدند و پس از خشک کردن در سایه، به قطعات ریز خرد شدند و به شکل تصادفی برای انجام آزمایش ها وزن گردیدند.

عصاره گیری به روش خیساندن

مقدار ۵ گرم از گیاهان مورد مطالعه وزن گردیدند و به بشر انتقال داده شد و به آنها ۵۰ میلی لیتر متانول اسیدی (۰/۱ درصد کلریدریک اسید) اضافه گردید و بمدت یک هفته در جای ثابتی نگه داشته شدند وگهگاهی ظرف نمونه ها تکان داده می شدند. در ادامه، عصاره ها با کاغذ صافی صاف شدند و برای تبخیر حلال به دستگاه تبخیر کننده مدور منتقل گردیدند.

اندازه گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی

برای اندازه‌گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی از روش DPPH استفاده شد. نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف در حجم ۱۰۰ میکرولیتر با ۱۰۰ میکرولیتر از محلول DPPH مخلوط شدند و به همراه کنترل ۳۰ دقیقه در تاریکی گذاشته شدند و جذب آنها در طول موج ۵۱۷ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد و درصد بازداری محاسبه شد و در نهایت مقدار IC_{50} نمونه‌ها محاسبه گردید.

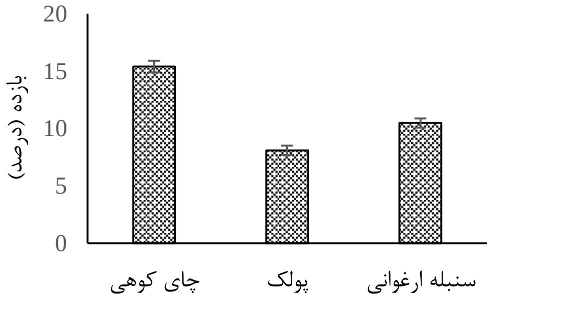
جداسازی و شناسایی فنولیک اسیدها

برای جداسازی و شناسایی ترکیبات فنولیک اسیدها از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا استفاده شد. در این دستگاه ستون بکار گرفته شده از نوع فاز معکوس Welch Ultisil XB-C18 بود که دارای خلل و فرج ۵ میکرومتر، قطر داخلی ۴/۶ میلی متر و طول ۲۵۰ میلی متر می باشد. در این دستگاه شویش گرادیانی با حلال های متانول اسیدی و آب HPLC گرید بعنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۰/۵ میلی لیتر بر دقیقه انجام گرفت. حجم تزریقی، ۲۰ میکرولیتر بود. آشکارساز مورد استفاده UV بوده که در طول موج ۲۷۵ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. زمان آنالیز برای هر عصاره ۵۵ دقیقه بود. در شروع شویش مقدار حلال متانول ۲۰ درصد و حلال آب ۸۰ درصد بوده که در انتهای شویش مقدار حلال متانول ۱۰۰ درصد شد.

نتایج و بحث

بازده عصاره ها

نمودار ۱ بازده عصاره بدست آمده از گیاه های مورد مطالعه را نشان می دهد. همانطور که دیده می شود گیاه چای کوهی با مقدار ۱۵/۴ درصد دارای بیشترین بازده و گیاه پولک نیز با مقدار ۸/۱ درصد کمترین بازده استخراج را داشت.

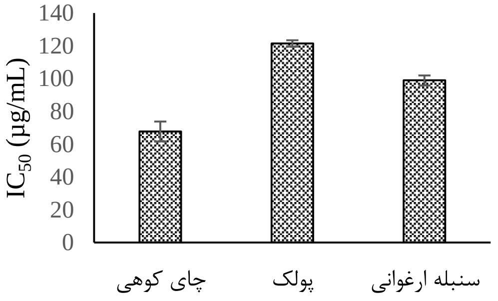


نمودار ۱- بازده عصاره های بدست آمده از گیاهان مورد مطالعه

خاصیت آنتی اکسیدانی

نمودار ۲ مقادیر IC_{50} مربوط به عصاره بدست آمده از گیاهان مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه با نتایج مشخص شد که عصاره بدست آمده از گیاه چای کوهی با مقدار

مقدار IC_{50} آن برابر با ۶۷/۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بیشتری می‌باشد و کمترین خاصیت آنتی اکسیدانی نیز با مقدار IC_{50} برابر با ۱۲۱/۴۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر مربوط به عصاره بدست آمده از گیاه پولک بود.



نمودار ۲- میزان IC_{50} بدست آمده از گیاهان مورد مطالعه

مطالعه فنولیک اسیدها

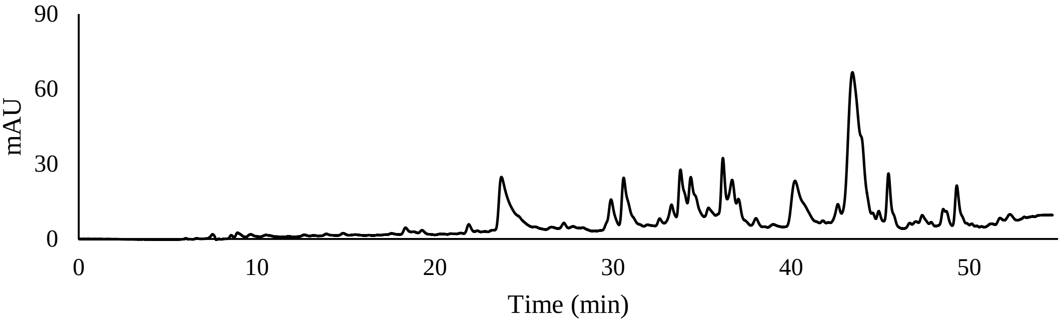
فنولیک اسیدهای موجود در عصاره های بدست آمده از گیاهان مورد مطالعه با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و به کمک استاندارد جداسازی و شناسایی شدند. در ادامه، مقدار کمی فنولیک اسیدها برحسب میلی گرم بر گرم گیاه خشک با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه شدند. شکل ۱، کروماتوگرام HPLC مربوط به عصاره متانولی گیاه چای کوهی را نشان می دهد. جدول ۱ نیز مقادیر کمی فنولیک اسیدهای موجود در نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که از نتایج مشخص است از بین ۱۰ فنولیک اسید مورد مطالعه، تعداد ۶، ۵ و ۴ فنولیک اسید به ترتیب در عصاره گیاهان چای کوهی، پولک و سنبله ارغوانی وجود داشتند. بر اساس جدول ۱، گیاه چای کوهی با دارا بودن ۶/۵۰ میلی گرم بر گرم گیاه خشک از کافئیک اسید دارای بیشترین مقدار از فنولیک اسیدهای مورد مطالعه است. همچنین، گیاه سنبله ارغوانی دارای دو ترکیب عمده فنولیک اسیدی بنام های سینامیک اسید و کافئیک اسید با مقادیر به ترتیب ۳/۴۰ و ۲/۲۲ میلی گرم بر گرم گیاه خشک می باشد. ترکیب رزمارینیک اسید که یک ترکیب آنتا اکسیدانی قوی می باشد به مقدار خیلی جزئی در نمونه ها یافت شد. بررسی مقادیر فنولیک اسید کل در گیاهان مورد مطالعه نشان داد که گیاه چای کوهی دارای بیشترین و گیاه پولک دارای کمترین میزان فنولیک اسید می باشد. بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی گیاهان مورد مطالعه با میزان فنولیک اسیدهای بدست آمده نشان داد که ارتباط مستقیمی مابین آنها وجود دارد و گیاهان دارای خاصیت آنتی اکسیدانی بالا دارای میزان فنولیک اسید بالایی نیز می باشد.

جدول ۱- مقدار کمی فنولیک اسیدهای (بر حسب میلی گرم بر گرم گیاه خشک) موجود در گیاهان

	چای کوهی	پولک	سنبله ارغوانی
گالیک اسید	۰/۱۲	۰	Trace
پارا-هیدروکسی بنزوئیک اسید	Trace	۰/۱۷	۰/۱۴
وانیلیک اسید	۰/۲۲	Trace	Trace
کافئیک اسید	۶/۵۰	۰/۲۰	۲/۲۲
رزمارینیک اسید	Trace	Trace	Trace
پارا-کوماریک اسید	۰/۳۱	Trace	۰
فرولیک اسید	Trace	۰/۲۴	۰
سالیسیلیک اسید	۰/۲۷	۰/۱۱	۰/۱۴
متا-کوماریک اسید	۰	۰/۲۱	۰
سینامیک اسید	۱/۳۱	Trace	۳/۴

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج بدست آمده، گیاهان دارای متانولیت‌های ثانویه متفاوت می‌باشند که می‌تواند بر خاصیت آنتی اکسیدانی آنها تاثیر بگذارد و گیاه چای کوهی منبع غنی از



شکل ۱- کروماتوگرام HPLC عصاره متانولی گیاه چای کوهی

ترکیبات فنولیک اسیدی با خاصیت آنتی اکسیدانی بالا می‌باشد.

منابع

[1] Skendi A., Irakli M., Chatzopoulou P., Analysis of phenolic compounds in Greek plants of Lamiaceae family by HPLC. *J. Appl. Res. Med. Arom. Plants, 6:* 62-69 (2017).

[2] Shanaida M., Golembiovska O., Hudz N., Wieczorek P.P., Phenolic compounds of herbal infusions obtained from some species of the Lamiaceae family. *Curr. Issues Pharm. Medical Sci. 31*(4): 194-199 (2018).

[3] Soto-Hernández M., Tenango M.P., García-Mateos R. (Eds.). Phenolic Compounds: Biological Activity. BoD–Books on Demand (2017).

[4] Tanase C., Coşarcă S., Muntean, D.L., A critical review of phenolic compounds extracted from the bark of woody vascular plants and their potential biological activity. *Molecules*, *24*(6): 1182 (2019).

[5] Tungmunnithum D., Thongboonyou A., Pholboon A., Yangsabai A., Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: An overview. *Medicines*, *5*(3): 93 (2018).

[6] Jassbi A.R., Miri R., Asadollahi M., Javanmardi N., Firuzi O., Cytotoxic, antioxidant and antimicrobial effects of nine species of woundwort (*Stachys*) plants. *Pharm. Biology*, *52*(1): 62-67 (2014).

[7] Öztürk N., Kıyan H.T., Özkay Y., Sağlık B. N., Savaroğl F., Evaluation of Biological Activities of Three Stachys Species from Turkey. *Free Radic. Biol. Medicine*, *100*: S164-S165 (2016).

[۸] رجایی، ا.، رحیمی خویگانی، س. و گلی، س.ا.ح. جزء به جزء سازی و بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات فنولیک عصاره گیاه چای کوهی (Stachys Lavandulifolia) با روش استخراج با فاز جامد. دومین همایش ملی علوم زیستی، (۱۳۹۵)

[۹] فاتح، و. و اقدامی، ا. بررسی محتوای تام فلاونوئیدی ، پلی فنلی و خواص آنتی اکسیدانی عصاره آبی و الکلی سنبله ارغوانی (*Stachys inflata* L). همایش ملی گیاهان دارویی، (۱۳۸۹)

[۱۰] نوشاد، م.، علیزاده بهبهانی، ب.، دهقانی، س. بررسی اثر روش استخراج با حلال های آب و اتانول بر بازده استخراج، ترکیبات فنولی، فعالیت آنتی اکسیدانی و ضدمیکروبی عصاره گیاه پولک. علوم و صنایع غذایی ایران. ۱۷، ۱۱۷-۱۲۵ (۱۳۹۹).

Comparison of Phenolic Acids and Antioxidant Activity of Three Genus of *Stachys*

Saeed Mollaei [a*], Poopak Farnia [b*], Jalaledin Ghanavi [b], Saeid Hazrati [c]

[a] *Phytochemical laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Mycobacteriology Research Centre (MRC), National Research Institute of Tuberculosis and Lung Disease (NRITLD), Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran*

[c] *Department of Agronomy, Faculty of Agriculture, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract

Genus of *Stachys,* belonging to the Lamiaceae family, is a medicinal plant possessing many biological activities. In this study, the antioxidant activity and the content of phenolic acids of methanolic extracts of *Stachys lavandulifolia, S. schtschegleevii, and S. inflata* were investigated. According to the results, the extract obtained from *S. lavandulifolia* displayed the highest yield. Moreover, the highest content of phenolic acids was observed in *S. lavandulifolia* extract. This extract also exhibited the highest antioxidant activity with IC_{50} = 67.8 µg mL^{-1}. The results indicated that natural compounds present in plants play a prominent role in antioxidant activity of the plant. In conclusion, *S. lavandulifolia* is a rich source of phenolic acids with antioxidant activity.

Keywords: Antioxidant activity; Phenolic acids; *Stachys inflate; Stachys lavandulifolia; Stachys schtschegleevii,*

*Corresponding author: s.mollaei@azaruniv.ac.ir, p.farnia@sbmu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۰۹۹

اثر مدت زمان اعمال فشار در قالب گیری بر ضریب نفوذ

علی نیک اختر[۱]، ناصر ولی پور مطلق[۱]، سیدیوسف احمدی بروغنی[۲]، محمدعلی یاسری‌نژاد[۱]، خشایار خورشیدزاده[۲]، مهدی کامکار[۳]، سید احمد سلیمانی[۳]

۱- دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی

۲- دانشگاه بیرجند، دانشکده مهندسی گروه مکانیک

۳- شرکت کویر تایر،واحد تکنولوژی

چکیده: پلیمرهای شبکه‌ای از نظر علمی و همچنین تجاری بسیار مورد توجه می‌باشند. این شبکه‌ها در زمینه‌ها متنوعی از جمله تایرها کاربرد دارند .*تایرها از جمله قطعات اصلی در خودرو هاهستند کیفیت تایر به فرمولا سیون آمیزه‌ها ، طراحی ساختار و شرایط پخت آن وابسته است. با این هدف در این تحقیق اثر زمان اعمال فشار بر روی ضریب نفوذ لاستیک تولیدی بررسی شد. آزمون تورم برای اندازه گیری ضریب نفوذ استفاده شد نتایج نشان داد که ضریب نفوذ نمونه‌هایی باافزایش زمان اعمال فشار ابتدا کاهش و سپس ثابت باقی می ماند.*

واژه های کلیدی: *تایر، زمان اعمال فشار ، ضریب‌نفوذ*

مقدمه

پلیمرهای شبکه‌ای از نظر علمی و همچنین تجاری بسیار مورد توجه می باشند. این پلیمرها در زمینه‌های متنوعی مثل انتقال دارو ، تایرها، فعال کننده ها، حسگر ها و... کاربرد دارند. ما بصورت رایج با بعضی از آنها به صورت روزانه سر و کار داریم از جمله آنها می توان به لنزهای تماسی اشاره کرد از مهمترین خواص مکانیکی این شبکه‌ها رفتار تورمی آن‌ها می‌باشد از هیدروژل‌ها که به صورت دقیقی متورم شوند می توان در پمپ ها و شیرهایی که در آن ها جریان سیال در مقیاس میکروکنترل می شود کمک گرفت [۱،۲]. رفتار تورمی پلیمرهای شبکه‌ای بصورت مستقیم برگرفته از ساختار آن‌ها می‌باشد بنابراین علاوه برکاربرد های فوق الذکر در اولین قدم از این رفتار می توان در خصوص شناخت ساختارهای ایجاد شده در سامانه‌های مختلف کمک گرفت. بدین جهت با اندازه گیری تورم می توان از آن به عنوان یک تست شناسائی استفاده کرد

تایرها از جمله مهم‌ترین محصولات لاستیکی می‌باشند که ساختار آن‌ها از پلیمرهای شبکه‌ای تشکیل شده‌است. با عنایت به وظیفه مهم تایرها در خودرو از جنبه‌های عملکردی وهمچنین امنیتی لازم است پلیمرهای شبکه‌ای سازنده آن‌ها ساختاروخواص ویژه‌ای داشته باشند. ساختار شبکه سه بعدی لاستیک ها در نتیجه فرایند ولکانش و از طریق پیوندهای عرضی گوگردی ایجاد می گردد. آزمون تورم راهی برای مطالعه این ساختارها می‌باشد.

در فرایند تولید تایر ابتدا آمیزه‌ها در بنبوری ساخته‌می‌شوند، در مرحله بعد لایه‌ها و بخش‌های مختلف تایر ساخته شده و با مونتاژ آن‌ها بر روی همدیگر گرین تایر تولید می‌گردد، سپس گرین تایرها در پرس پخت تحت قالب گیری فشاری قرار گرفته و در آن با استفاده از سامانه پخت گوگردی شتابداده شده پیوند-های عرضی در بین زنجیرهای پلیمری تشکیل می‌گردد. این پیوندها باعث ایجاد شبکه سه بعدی شده و لاستیک پخت شده از حالت ترموپلاستیک به حالت ترموالاستیک تبدیل می‌شود. در

*anikakhtar@birjand.ac.ir

نتیجه این فرایند تایری با خواص الاستیک بااستحکام و مقاومت دربرابر فشار سایش و دیگر عوامل محیطی تولیدمی گردد.

آزمون تورم یک آزمایش عملی و ساده برای تعیین اتصالات عرضی شبکه است. این آزمون برای نمونه‌های پلیمری، مطابق با استاندارد ASTM D ۴۷۱-۰۶ در حلال های مختلفی مانند تولوئن، بنزن، پنتان، هگزان، هپتان و ... و در درجه حرارت محیط و همچنین دماهای دیگر مانند ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ... درجه سانتی گراد انجام می‌شود. آزمون تورم آزمایشی است که در مقایسه با سادگی اجرای آن اطلاعات خوبی در رابطه با ساختار شبکه لاستیکی می تواند ایجاد کند که از این جمله می توان به ارزیابی ساختار شبکه لاستیکی ، ارزیابی برهمکنش پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده، بررسی پارامتر برهمکنش پلیمر-حلال، بررسی سازگاری بین پلیمر و پرکننده، بررسی ظرفیت تقویت میکرو و نانو پرکننده در زمینه لاستیک اشاده کرد [۲].

سه عامل اصلی تعیین کننده کیفیت محصول در پرس پخت دمای پرس، زمان بسته‌بودن پرس و فشار آن می‌باشد. اثر فشار را می توان از جنبه میزان فشار و همچنین مدت زمان اعمال فشار بررسی کرد در خصوص مقدار فشار کارهایی انجام شده است [۳] اما در زمینه مدت زمان اعمال فشار تاکنون هنوز کار قابل توجهی صورت نگرفته است.

در این تحقیق اثر مدت زمان اعمال فشار بر پدیده تورم بدین صورت مورد بررسی قرار گرفت که ابتدا نمونه‌هایی با مدت زمان‌های متفاوت از اعمال فشار بر روی پرس، ولی زمان پخت یکسان ساخته شد سپس آزمون تورم برروی آن‌ها اجرا و نمودار مقدار حلال جذب شده بر حسب زمان تا زمان تعادل مطالعه گشت ودر نهایت با کمک این داده‌ها ضریب نفوذ برای نمونه های مختلف محاسبه شد.

بخش تجربی

ابتدا از آمیزه ترد (آمیزه‌ی رویه ی لاستیک) تولید شده در خط تولید که از اختلاط خوب آن اطمینان حاصل شده بود بطور تصادفی از بخشهای مختلف آن نمونه برداری شد. پس از پیش گرم کردن قالب مناسب برای ساخت نمونه های مورد نیاز جهت تست تورم در مرحله بعد مقداری آمیزه در قالب مورد نظر قرار داده شد سپس قالب در پرس پخت قرار گرفت و با بسته شدن پرس و انجام مرحله قالب گیری زمان شروع فرایند یاداشت گردید فشار اعمالی مطابق با جدول (۱) در مدت زمان تعیین شده از روی قالب برداشته و تکمیل فرآیند پخت تا ۴۵ دقیقه بدون فشار در پرس پخت آزمایشگاهی انجام گرفت. در طول فرآیند پخت، دمای پرس آزمایشگاهی ۱۴۵ درجه سانتیگراد و فشار اعمالی ۱۱۰ بار بود

جدول (۱) مدت‌زمان اعمال فشار

نام نمونه	زمان (دقیقه)
A	۰
B	۲۲/۵
C	۴۵

آزمون تورم برای نمونه‌های پلیمری، در حلال تولوئن و در درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. برای بررسی تکرار پذیری وگزارش بهترین نتیجه هر آزمایش۳ مرتبه تکرار گردید. روش کار برای هر نمونه بدین صورت بود که ابتدا از نمونه‌های پلیمری پخت شده قطعه ای به شکل مستطیل بریده شده و وزن اولیه‌ی آن‌ها ثبت گردید سپس با قراردادن نمونه در ۵۰ میلی لیتر حلال تولوئن، نمونه‌ها متورم شد نمونه در فواصل زمانی مختلف از درون حلال خارج و حلال روی آن‌ها با استفاده از یک دستمال کاغذی برداشته و به‌سرعت بر روی یک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن و بلافاصله به درون حلال برگردانده گشتند. ازآنجاکه وزن کردن در کمتر از ۲۰ ثانیه انجام می گرفت خطا در ارتباط با تبخیر حلال قابل‌اغماض است. حالت تعادل نمونه۲۴ ساعت پس از قرار دادن در حلال تولوئن بود[۴،۳]. ولی

بااین‌حال هر ۲۴ ساعت بعدی تقریباً تغییری در وزن نمونه‌ها مشاهده نشد. در حالت تعادل نمونه‌ها مجدداً وزن شدند که وزن به‌دست‌آمده، وزن تعادلی تورم نامیده می‌شود.

تئوری و مدل

پدیده نفوذ را می توان با کمک قانون نفوذ فیک مطالعه کرد بدین صورت که حل معادله فیک برای یک لایه لاستیکی معادله زیر را نتیجه می دهد.

$$Q_t/Q_\infty = 1 - 8/\pi^2 \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times exp[-D(2n+1)^2 \pi^2 t/h^2] \quad (۱)$$

که در این رابطه Q_t و Q_∞ میزان حلال جذب شده در زمان t و انتهای فرایند می باشد و از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$Q_t mol\ \% = \frac{\text{جرم حلال جذب شده توسط نمونه}}{\text{جرم مولی حلال}} \times \frac{100}{\text{جرم پلیمر}} \quad (۲)$$

h ضخامت لایه و D ضریب نفوذ است. برای دوره کوتاه تورم معادله (۱) بصورت زیرساده می شود [۴]

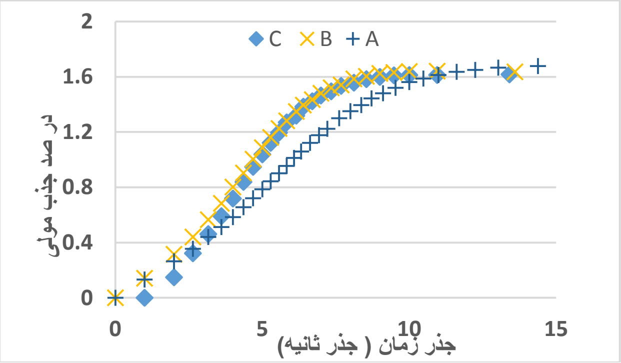
$$D = \pi(h\theta/4Q_\infty)^2 \quad (۳)$$

که در آن θ (شیب منحنی جذب قبل از دستیابی ۵۰٪ تعادل) شیب بخش اولیه خط منحنی جذب Q_t در مقابل $t^{1/2}$ است.

نتایج و بحث

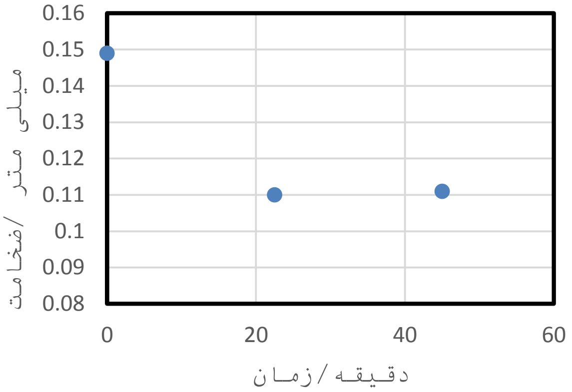
شکل (۱) نمودار میزان حلال جذب شده برای نمونه های مختلف می باشد روند همه منحنی‌های در صد جذب مولی حلال، مشابه همدیگر بوده و میزان تورم در مراحل اولیه بالا بود. در ابتدای فرآیند درصد مول حلال جذب‌شده به‌طور خطی با جذر زمان افزایش می‌یابد و باگذشت زمان از شدت جذب کاسته شده و درنهایت متوقف می‌شود و به عبارتی سرعت جذب و واجذب یکسان می‌شود.

از مقایسه نمودارهای مربوط به نمونه‌های A با B و C مشخص می گردد که جذب در لحظات اول زیاد بوده و سپس شیب نمودار کم می شود این خصوصیت درهمه نمودارها مشاهده می-شود و این تغییر شیب در نمودار A آهسته‌تر است. در نمودار C مشاهده می گردد که در لحظات نخستین جذب بسیار ناچیز است و با گذشت زمان سرعت نفوذ بیشتر شده است. بنظر می رسد که این خصوصیت را می توان به نوع خلل و فرج‌های آمیزه پخت شده نسبت دار بدین صورت که اعمال فشار مانع از ایجاد خلل و فرج ها در بافت آمیزه می شود و زنجیر ها پلیمری بصورت فشرده شده‌ای کنار هم قرار می گیرند و با ایجاد پیوندهای عرضی گوگردی در سه بعد موقعیت آنها در فضای ثابت می شود. پس امکان ایجاد حفره هایی برای نفوذ سریع حلال کم خواهد شد. بدین سبب تاخیر در جذب حلال در نمونه C منطقی خواهد بود در مرحله دوم این نفوذ در بین زنجیرهای پلیمری اتفاق می افتد که بواسطه این نفوذ زنجیرها کشیده شده و پیوندهای عرضی وساختار سه بعدی به میزان بیشتری تحت تاثیر فشار حاصل از نفوذ مولکول های حلال قرار می گیرد.



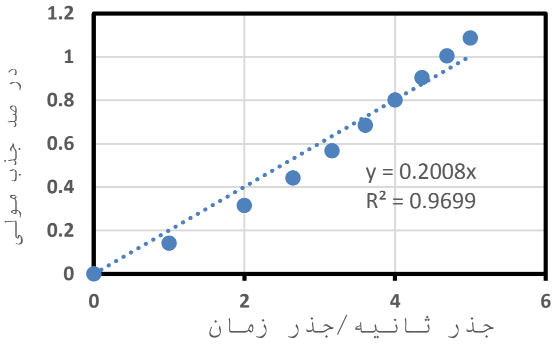
شکل (۱) تغییرات درصد جذب در نمونه های A B و C

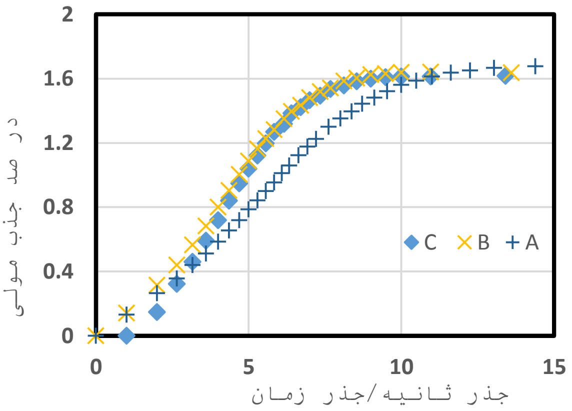
شکل (۲) تغییرات ضخامت لایه لاستیک پخت شده را نشان می دهد همانگونه که مشاهده می شود ضخامت در نمونه A زیاد می باشد چرا که زنجیر ها در زمان تشکیل پیوند های عرضی تحت فشار نبوده وبه دلیل خصوصیات الاستیکی خود می توانند حفره هایی را ایجاد کنند که نتیجه آن افزایش ضخامت لایه خواهد بود که این پدیده تاییدی بر روند مشاهده شده در شکل (۱) است.



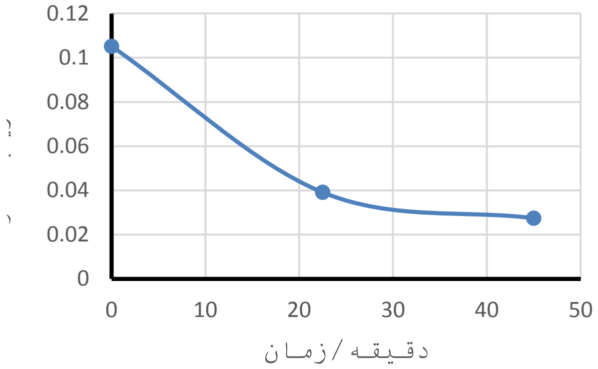
شکل (۲) تغییرات ضخامت لایه لاستیکی در نمونه های A، B و C

شکل (۳) نمودار در صد جذب مولی بر حسب جذر زمان می باشد و همانطورکه بیان شد با کمک شیب آن می توان ضریب نفوذ را بدست آورد. بعلاوه این شکل نشان می دهد که انحراف از خط راست بسیار کم بوده و بنابر این شیب نمودار با دقت خوبی مقدار ضریب نفوذ را نتیجه می دهد.





شکل (۳) محاسبه ضریب نفوذ آمیزه Bبا استفاده ازمعادله خط حاصل از داده های بخش ابتدای نمودار (۱)



شکل (٤) تغییرات ضریب جذب در نمونه های A B و C

مقادیر ضریب نفوذ بدست آمده از این روش برای نمونه A محاسبه شده و در شکل (۴) رسم شده است.این نمودارنشانگر این است که با افزایش زمان اعمال فشار در پرس پخت ضریب نفوذ در ابتدا کاهش می یابد و پس از بیســت دقیقه تقریبا" ثابت باقی می ماند وبنابر این با توجه به این نتایج از این زمان به بعد می توان درفشار محیط، پخت را ادامه داد.

نتیجه گیری

از نتایج بدست آمده می توان چنین نتیجه گرفت که اعمال فشار بر روی قالب مخصوصا در زمان های نخستین بسیار مهم می باشد چراکه از ایجاد خلل و فرج جلو گیری می کند. اما پس از مدتی که بخشی از پیوند های عرضی تشکیل شد می توان فشار روی قالب را برداشت.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از مسئولین شرکت کویر تایر و بویژه از جناب آقای مهندس ضیاء تبار، مدیر تکنولوژی این شرکت جهت همکاری صمیمانه شان کمال تقدیر و تشکر را داریم.

منابع

[1] Rebello N.J., Beech H.K., Olsen B.D. Adding the Effect of Topological Defects to the Flory−Rehner and Bray−Merrill Swelling Theories, *ACS Macro. Lett., 10:* 531−537 (2021).

[2] George S.C., Thomas S. Transport phenomena through polymeric systems, *Prog. Polym. Sci. 26:* 985-1017 (2001).

[3] Okhrimenko L.S., The Vulcanization of Rubber under High Pressure, *Rub. Chem. Tech. 33 (4):* 1019–1028 (1960).

[۴] نیک اختر علی، شـــیوا مهدی، یاســـری نژاد محمد علی، نصـــیری عبدالعلی، بررســـی اثرات ترکیب آمیزه بر رفتار تورمی محصول حاصل از ولکانش قطعه لاستیکی، دومین سمینار شیمی کاربردی ایران، ۵-۶ شهریور (۱۳۹۶).

The Effect of Pressing Time in Melding on the Diffusion Coefficient

Ali Nikakhtar [a*], Naser Valipour Motlagh [a], Seyed Yousef Ahmadi Brooghani [b], Mohammad Ali Yaserinezhad [a], Khashayar Khorshidzade [b], Mehdi Kamkar [c], Syed Ahmad Soleimani [c]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, Birjand, Iran*

[b] *Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran*

[c] *Kavir Tire Company, Technology unit*

Abstract*:*

Polymer networks have attracted great commercial and academic interest in fields such as rubber tires. Tires are one of the main parts in a car. With this aim, in this study, the effect of pressure time on the diffusion coefficient of manufactured rubber was investigated. Inflation test was used to measure the diffusion coefficient. The results showed that the diffusion coefficient of samples decreased and then remained constant with increasing pressure time.

Keywords: Tyre; Pressure time; Diffusion Coefficient

*Corresponding author: anikakhtar@birjand.ac.ir

مقاله ۱۱۰۰

سنتز، شناسایی و بررسی سینتیکی فعالیت شبه آنزیمی نانوکامپوزیت‌های بر پایه چارچوب زئولیتی ایمیدازولات و اکسید مس

زینب مرادی شوئیلی*، زهره ابراهیم پور ازبری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: *اخیراً نانوساختارهایی که یک فعالیت آنزیمی را تقلید می‌کنند، به عنوان جایگزین‌های امید بخشی در سنتز آنزیم‌های مصنوعی برای کاربردهای زیست پزشکی و کاتالیزوری مورد توجه قرار گرفته اند. در این مطالعه، نانو کامپوزیت‌هایی از چارچوب زئولیتی ایمیدازولات بر پایه کبالت (ZIF-9) با درصدهای مختلف از اکسید مس در دمای اتاق و در شرایط ملایم سنتز شد. کاتالیزورهای تهیه شده به وسیله روش‌های مختلف طیف سنجی از قبیل پراکندگی اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی روبشی (FESEM) و طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) شناسایی شدند. همچنین سینتیک رفتار پراکسیداز-مانند کاتالیزورهای تهیه شده در دمای اتاق و محیط آبی به وسیله طیف سنجی UV-Vis بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت‌های تهیه شده فعالیت کاتالیزوری خوبی در اکسایش اورتوفنیلن دی آمین در حضور آب اکسیژنه دارند.*

واژه های کلیدی: *چارچوب زئولیتی ایمیدازولات، اکسید مس، فعالیت شبه پراکسیدازی، سینتیک*

مقدمه

امروزه، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات (ZIFs) به عنوان زیر مجموعه جدید از چارچوب‌های آلی- فلزی (MOFs) به دلیل پایداری مکانیکی فوق العاده، ثبات گرمایی و شیمیایی، تخلخل ثابت و قابل تنظیم و تنوع شیمیایی مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند [۱-۳]. با توجه به این خواص، آن‌ها به عنوان مواد امید بخش برای استفاده به عنوان کاتالیزور، حامل دارو و جاذب گاز ارائه شده اند [۴و۵]. ZIF-9 از واحدهای چهاروجهی CoN_4 در یک توپولوژی سودالیت (SOD) با یک تقارن شش وجهی تشکیل شده است که در آن هر لیگاند بنزایمیدازول (bim)، دو کاتیون Co^{2+} را متصل می‌کند [۶].

همچنین، آنزیم‌های طبیعی کاربردهای گسترده ای در زمینه‌های تحقیقاتی متعددی از جمله حسگرهای زیستی، فرآیندهای دارویی و صنایع غذایی پیدا کرده اند [۷و۸]. با این حال، همیشه اشکالات درونی برای استفاده از آنزیم‌های طبیعی در شرایط سخت، مانند تحلیل رفتن زمان و هزینه بالا برای فرآیندهای خالص سازی و مصنوعی سازی به وسیله تغییرات محیطی وجود دارد [۹]. در سال‌های اخیر، طیف گسترده ای از مواد مختلف مقلد آنزیمی برای کاتالیز کردن تحولات مهم بیولوژیکی توسعه یافته است، در حالی که دارای پیچیدگی ساختاری کمتری نسبت به همتایان طبیعی خود هستند [۱۰]. شبه آنزیم‌ها مبتنی بر نانو مواد، معروف به" نانوزیم‌ها" به دلیل کم هزینه بودن در

*zmoradi@guilan.ac.ir

آماده سازی، پایداری بالا در برخی شرایط سخت، سهولت در ذخیره سازی و فعالیت کاتالیزوری بالا در شرایط ملایم، به یک منطقه تحقیقاتی مهم تبدیل شده است [۱۱]. تقلید پراکسیدازها مورد توجه عمده قرار گرفته است؛ زیرا پراکسیدازها به طور بالقوه می‌توانند در شناسایی سلول‌های سرطانی، در تصفیه فاضلاب‌ها و... مورد استفاده قرار گیرند [۱۲].

پراکسیدازها و اکسیدازها یک زیر گروه از گروه بزرگی از آنزیم‌ها هستند که اکسیدوردوکتاز نامیده می‌شوند. آن‌ها انتقال الکترون را از یک مولکول به عنوان دهنده الکترون به مولکول دیگر به عنوان گیرنده الکترون، در واکنش های اکسایش کاهشی کاتالیز می‌کنند. پراکسیدازها و اکسیدازها به ترتیب بر روی H_2O_2 و O_2 به عنوان یک گیرنده الکترون عمل می‌کنند [۱۳]. پراکسیدازها، سوبستراهای دهنده الکترونی رنگ زا را در حضور هیدروژن پراکسید اکسید می‌کنند؛ مانند: ۳و۳-۵و۵ تترامتیل بنزیدین، ′۲و۲ آزینوبیس (۳- اتیل بنزوتیازولین- ۶ سولفونیک اسید) و ارتوفنیلن دی آمین(OPD) [۱۴]. در این واکنش‌ها معمولا از اکسیداسیون سوبسترای کاتالیز شده توسط نانو مواد پراکسیداز- تقلید برای ساخت حسگرهای زیستی استفاده می‌شود؛ تا بتوان آنالیزهای تشخیصی مربوط به آب اکسیژنه و مرتبط با آن مانند گلوکز، کلسترول، گزانتین و... را تشخیص داد [۱۵]. به دلیل خصوصیات منحصر به فرد نانوذرات، پیشرفت‌های چشمگیری در عرصه ی پراکسیداز تقلیدی مبتنی بر نانو مواد با استفاده از فلزات نجیب، اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی و مواد مبتنی بر کربن حاصل شده است [۱۶]. به عنوان مثال، برخی از محققان پی بردند که ZIF-67 بر پایه کبالت می‌تواند TMB را در غیاب آب اکسیژنه کاتالیز کند. همچنین مشخص شده است که خصوصیات کاتالیزوری ZIF-67 شبیه به پراکسیداز ترب کوهی (HRP) بوده و تا حد زیادی به pH و دمای واکنش بستگی دارد. در ابتدا گزارش شد که ZIF-67 فعالیتی مانند پراکسیداز دارد؛ بنابراین ایده جدیدی برای واکنش‌های رنگی کاتالیزوری در زمینه‌های تشخیص دارویی و سنجش زیستی ارائه می‌دهد [۱۷].

در این مطالعه، نانو کامپوزیتهایی از چارچوب زئولیتی ایمیدازولات-۹ (ZIF-9) با درصدهای مختلف از اکسید مس به عنوان مدل آنزیم پراکسیداز، سنتز و به وسیله روشهای مختلف طیف سنجی شناسایی شد. فعالیت کاتالیزوری ترکیبات تهیه شده در اکسایش اورتوفنیلن دی آمین (OPD) و سینتیک واکنش مربوطه در حضور آب اکسیژنه بررسی شد.

بخش تجربی

مواد ودستگاه ها

تمام مواد به کاررفته در این مطالعه از شرکت های شیمیایی مرک وسیگما تهیه شده و بدون هیچگونه خالص سازی مورداستفاده قرارگرفتند.داده های XRD با دستگاه پراش سنج اشعه‌ی X -(Cu-Kα X-radiation, λ=1.54 Å) به دست آمد. طیف FT-IR نمونه ها در فرم قرص های KBr ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری با ولتاژشتابدهی۸۰KV انجام شد.جذب محصول در ناحیه‌ی ۴۲۰ nm بااستفاده از طیف سنج UV-Vis ثبت شد.

ساخت نانوذرات چارچوب زئولیتی ایمیدازولات اصلاح شده با اکسید مس (CuO):

در این مطالعه چارچوب زئولیتی ایمیدازولات-۹ (ZIF-9) براساس روشی که از قبل گزارش شده بود، ساخته شد [۱۸]. برای تهیه نانو کامپوزیتهای مورد نظر، ۰،۲ گرم از ترکیب زئولیتی تهیه شده در ۵۰ میلی لیتر متانول ٪۵۰ پراکنده شد؛ سپس کسرجرمی مشخصی از $CuCl_2.2H_2O$ به محلول اضافه شد. این واکنش برای مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم خورد. بعد از جداسازی رسوبات توسط سانتریفیوژ، رسوب حاصل یکبار با محلول متانول شست و شو داده شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

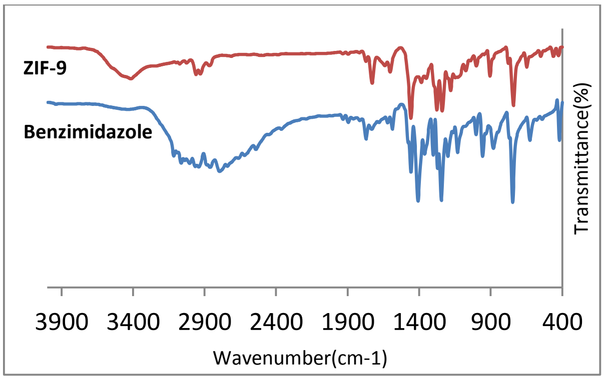
بررسی سینتیکی فعالیت شبه پراکسیدازی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده:

دراین روش ۱میلی گرم از نانوذرات چارچوب زئولیتی سنتزشده، به عنوان کاتالیزور در ۱۰میلی لیتر محلول حاوی

OPD و بافر سدیم فسفات با نسبت ۲ به ۸ ریخته شد.(بافر سدیم فسفات با غلظت ۰٫۲ مولار و pH=7 ، OPD به عنوان سابستریت با غلظت $۱۰^{-۲}$مولار) سپس ۸۰µl از آب اکسیژنه ۳۰٪ به عنوان اکسنده به محلول بالا اضافه شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه طیف سنج UV-Vis بررسی شد. نمودار جذب بر حسب زمان ، به مدت ۱۵ دقیقه و درمحدوده ۲۰۰تا ۸۰۰ نانومتر رسم شد که نشان دهنده افزایش جذب در ناحیه ۴۲۰ نانومتر برای ZIF-9/CuO بود.

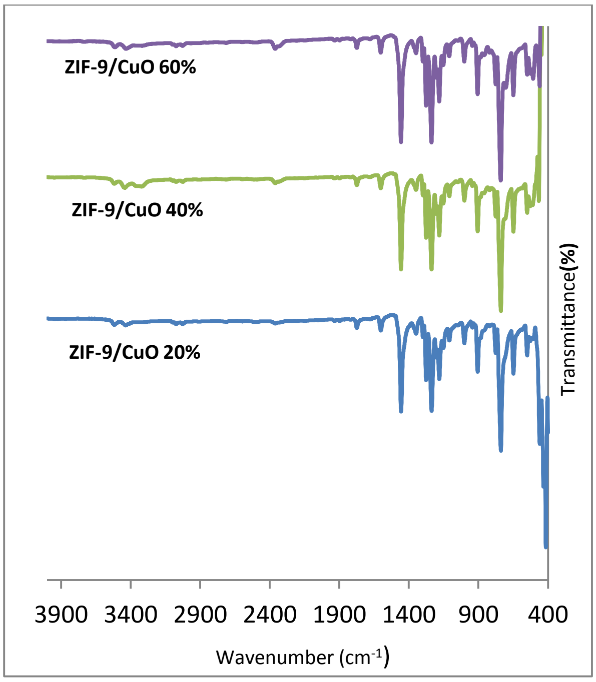
نتایج و بحث

طبق الگوی طیف FT-IR بدست آمده ZIF-9 با موفقیت در محیط آمونیاکی سنتز شده و پیک‌های شاخص مرتبط و مشابه نمونه ی سنتز شده قبلی بوده که در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۸].



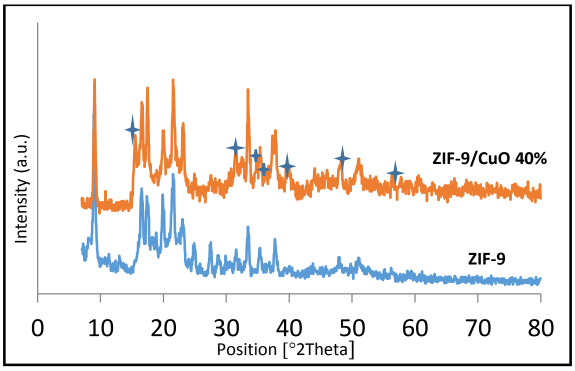
شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به ZIF-9 سنتز شده و بنزایمیدازول

یک باند گسترده در طیف FT-IR HbIm ، از $۲۲۰۰\ cm^{-1}$ تا $۳۴۰۰cm^{-1}$ با حداکثر مقدار در حدود $۲۸۰۰\ cm^{-1}$ و نوار تیز واقع در حدود $۱۴۰۸\ cm^{-1}$ به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند هیدروژن NH…N و ارتعاش خمشی N ··· N-H مربوط می شود. نوارهای موجود در محدوده $۴۰۰- ۶۵۰\ cm^{-1}$ با پیوندهای Co-N مطابقت دارند. جذب در $۱۶۰۶\ cm^{-1}$ را می توان به حالت کشش C=N نسبت داد. باند گسترده ای که در $۳۴۳۰\ cm^{-1}$ متمرکز شده است ، به گروه های هیدروکسیل مولکول های آب جذب شده نسبت داده می شود. این نتایج نشان می دهد که ZIF-9 پس از پروتون زدایی از اتم نیتروژن ایمیدازولیتی که به یون کبالت (II) متصل است ساخته می شود [۱۹]. پیک‌های موجود در نواحی حدود $۵۱۰\ cm^{-1}$ و $۵۲۶\ cm^{-1}$ که درطیف-های FT-IR مربوط به درصدهای مختلف ZIF-9/CuO در شکل ۲ دیده شد، نشان دهنده حضور CuO و پیوند مس با اکسیژن در این کاتالیزور است که با افزایش درصد مس ، شدت این پیک‌ها زیاد شده است.



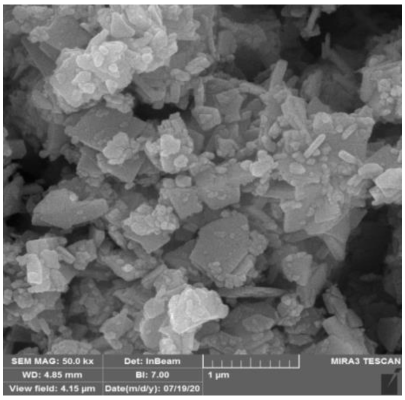
شکل ۲ – طیف FT-IR نمونه‌های 60%, 40% ,ZIF-9/CuO 20% که به ترتیب از پایین به بالا درصداکسید مس افزایش یافته است.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی ZIF-9 سنتز شده مطابق با نتایج نمونه گزارش شده قبلی بود؛ در حدود $۲θ = ۹°$ پیک تیزی مشاهده می‌شود و سایر پیک‌ها با ساختار ZIF-9 میکرو متخلخل مطابقت دارد [۲۰]. در شکل ۳ پیک تیز در ناحیه ی حدود $۲θ = ۱۵°$ نشان دهنده ی حضور اکسید مس در ساختار می‌باشد و سایر پیک‌ها در نقاط ۳۶، ۳۹، ۴۸ و... با الگوی پراش پرتوایکس CuO مطابقت دارند.



شکل۳- طیف XRD مربوط به ZIF-9 و ZIF-9/CuO 40%

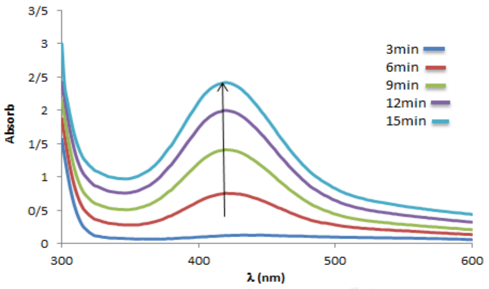
تصویر FE-SEM به دست آمده (شکل ۴) نشان دهنده شکل گیری مورفولوژی نوعی شبه نانوپلیت خوش ساخت با ساختاری مناسب است. به نظر می رسد که حلال اتانول در حضور اتسفرد آمونیاکی در حین سنتز، به منظور افزایش راندمان، تأثیر قابل ملاحظه ای در مورفولوژی ZIF-9 ساخته شده دارد. نانوذرات مس اکسید در این تصویر مشاهده می شوند.



شکل٤- تصویر FESEM از ZIF-9/CuO60%

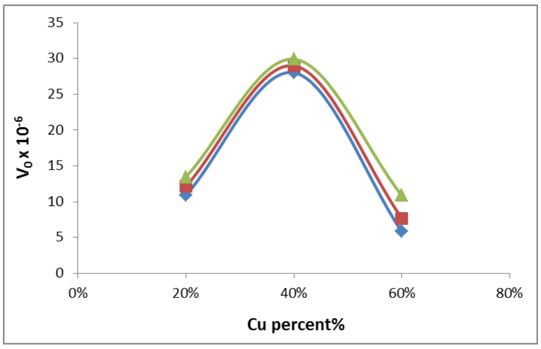
مطالعه سنتیکی

اکسایش کاتالیزوری OPD توسط چارچوب های زئولیتی ایمیدازولات با روشی که در بخش تجربی گفته شده است انجام شده و پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه طیف سنج UV-Vis بررسی شد. نمودار جذب بر حسب زمان ، به مدت ۱۵ دقیقه و درمحدوده ۲۰۰تا ۸۰۰ نانومتر (شکل ۵) رسم شد که نشان دهنده افزایش جذب در ناحیه ۴۲۰ نانومتر در حضور نانوکامپوزیت ZIF-9/CuO است.



شکل ٥- نمودار پیشرفت واکنش در ۱۵ دقیقه

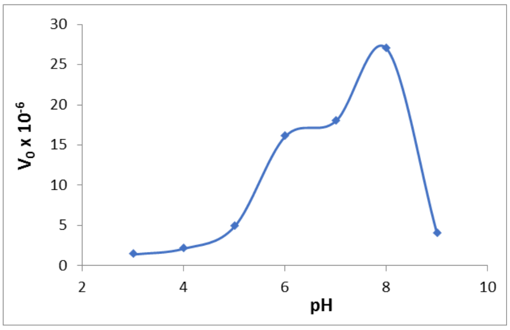
همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، در بیشینه طول موج بدست آمده (۴۲۰nm) جذب کاتالیزورها با درصد مس-های مختلف به مدت ۲۰ دقیقه خوانده شد و نمودار سرعت اولیه نسبت به ZIF-9 با درصدهای گوناگون CuO رسم شد. این نمودار نشان می‌دهد ZIF-9/CuO 40% بالاترین مقدار سرعت را در میان ZIF-9 های اصلاح شده با درصدهای مختلف اکسید مس را دارد؛ بنابراین به عنوان کاتالیزور بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ٦- نمودار جذب برای درصدهای مختلف ZIF-9/CuO

برا ی بدست آوردن مقدار بهینه pH، اکسایش OPD درحضور نانوکاتالیزور سنتز شده (ZIF-9/CuO 40%) در pH های مختلف بررسی شد و طیف جذبی به عنوان تابعی از زمان به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق ثبت شد.

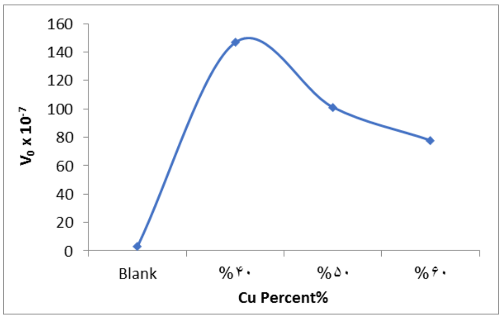
طبق نمودار سرعت اولیه بدست آمده (شکل ۷)، pH بهینه برای این کاتالیزور ۸ می‌باشد و بقیه مراحل در این pH انجام شد.



شکل ۷- نمودار pH بهینه برای کاتالیزور ZIF-9/CuO 40%

بررسی آبشویی:

برای انجام این آزمایش مقداری از کاتالیزور سنتز شده در حجم مشخصی از محلول OPD تهیه شده با بافر دی سدیم فسفات، به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم خورد. سپس محلول واکنش سانتریفیوژ شده و محلول رویی برای انجام تست جدا می‌شود. در این مرحله آب اکسیژنه به مقدار مشخص اضافه شده و تغییرات جذب به مدت ۱۵ دقیقه دنبال شد (شکل ۸).



شکل ۸- بررسی آبشویی برای درصدهای مختلف ZIF-9/CuO

همانطور که در شکل ۸ دیده می شود سرعت اولیه در عدم حضور کاتالیزور نیز مقادیر نسبتا بالایی را نشان می‌دهد و تفاوت زیادی با شاهد (محلول حاوی OPD و بافر) دارد. به این ترتیب، بررسی آبشویی نشان می دهد که مقداری از یون مس استفاده شده به عنوان اصلاح کننده‌ی ZIF-9 ، شسته شده و به محلول واکنش وارد می‌شود که سبب بالا رفتن سرعت واکنش شده است. بنابراین به نظر می رسد فعالیت شبه پراکسیدازی نانو کامپوزیت های تهیه شده در این مطالعه علاوه بر مسیر ناهمگن از مکانیسم همگن نیز پیش می روند. به این ترتیب، لازم است به منظور استفاده از اثرات ناشی از هم‌افزایی یونهای فلزی مس و کبالت جهت افزایش بهره وری کاتالیزورهای تهیه شده، با تغییرات مناسب در بستر تهیه شده از آبشویی یون‌های مس به داخل محلول ممانعت به عمل آید. به این ترتیب، با تغییرات مناسب در روش سنتز این نانوکامپوزیت ها، که نتایج آن به زودی تکمیل و منتشر خواهد شد، آبشویی یونهای مس مشاهده نمی شود.

.

نتیجه گیری

در این مطالعه، نانو کامپوزیت‌هایی از چارچوب زئولیتی ایمیدازولات-۹ (ZIF-9) با درصدهای مختلف از اکسید مس سنتز و به کمک روش‌های مختلف طیف سنجی مانند SEM، XRD و FT–IR شناسایی شدند. مطالعه فعالیت پراکسیداز نانوساختارهای تهیه شده نشان داد که نانو کامپوزیت‌های تهیه شده فعالیت کاتالیزوری خوبی در اکسایش اورتوفنیلن دی آمین در حضور آب اکسیژنه دارد. نتایج نشان داد که ZIF-9/CuO 40% بالاترین مقدار فعالیت را در میان نانوکامپوزیت های دیگر با درصدهای مختلف اکسید مس دارد. همچنین، تست آبشویی نشان داد که احتمالا بخشی از فعالیت بالای ترکیبات تهیه شده مربوط به شسته شدن مس از سطح کاتالیزور می باشد و مکانیسم فعالیت این کاتالیزورها به طور همزمان از دو طریق ناهمگن و همگن پیش می رود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان و گروه شیمی برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز می‌دارند.

منابع

[1] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks, *Acc. Chem. Res. 43:* 58–67 (2010)

[2] C.M. Miralda, E.E. Macias, M. Zhu, P. Ratnasamy, M.A. Carreon, Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO2 to chloropropene carbonate, *ACS Catal. 2:* 180-183 (2012).

[3] J.C. Tan, T.D. Bennett, A.K. Cheetham, Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 107:* 9938–9943 (2010).

[4] F.L.I. Xamena. J. Gascon, Metal organic frameworks as heterogeneous catalysts, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013.

[5] C.Y. Sun, C. Qin, X.L. Wang, G.S. Yang, K.Z. Shao, Y.Q. Lan, Z.M. Su, P. Huang, C.G. Wang, E.B. Wang, Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle, *Dalton Trans. 41:* 6906–6909 (2012).

[6] X.C. Huang, J.P. Zhang, X.M. Chen, [Zn(bim)2]·(H2O)1.67: A metal-organic openframework with sodalite topology, *Chin. Sci. Bull. 48: 1*531–1534 (2003).

[7] K.P. Bryliakov and E.P Talsi, *Coord. Chem. Rev. 276:* 73-96 (2014).

[8] Y. W. Lin. *Coord. Chem. Rev. 336*: 127 (2017).

[9] G.L Wang, X. Xu, X. Wu, G. Cao, Y. Dong, Z. Li.

[10] E. Kuah, S. Toh, J. Yee, Q. Ma, Z. Gao. Chem. Eur. J. 22 (2016) 8404-8430.

[11] H.Y. Shin, T.J. Park, M.I. Kim. J. Nanomater. 2015 (2015) 7.

[12] Y. Peng, Z. Wang, W. Liu, H. Zhang, W. Zuo, H. Tang, F. Chen, B. Wang. *Dalton Trans. 44:* 12871-12877 (2015).

[13] Champe, P.C., Harvey, R.A. and Ferrier, D.R. "Biochemistry", Lippincott Williams & Wilkins (2005).

[14] B. Garg, T. Bisht, Y.C. Ling. *Molecules, 20:* 14155-14190 (2015).

[15] Gao, M., Lu, X., Chi, M., Chen, S. and Wang, C. Fabrication of oxidase-like hollow MnCo2O4 nanofibers and their sensitive colorimetric detection of sulfite and l-cysteine, *Inorg. Chem. Front., 4(11):* 1862-1869 (2017).

[16] F. Manea, F.B. Houillon, L. Pasquato, P. Scrimin. *Angew. Chem. Int. Ed. 43:* 6165-6169 (2004).

[17] Wang SJ, Xu DP, Ma L, Qiu JX, Wang X, Dong QL, Zhang Q, Pan J, Liu Q Ultrathin ZIF-67 nanosheets as a colorimetric biosensing platform for peroxidase-like catalysis. *Anal Bioanal Chem 410:* 7145‑7152 (2018).

[18] Ebrahimi, Arash, and Mohammadreza Mansournia. "Cost-effective fabrication of thermal-and chemical-stable ZIF-9 nanocrystals at ammonia atmosphere." *Journal of Physics and Chemistry of Solids 111:*12-17 (2017).

[19] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 103:* 10186–10191(2006).

[20] M. Ebrahimi, M. Mansournia, Rapid room temperature synthesis of zeolitic imidazolate framework-7 (ZIF-7) microcrystals, *Mater. lett. 189:* 243–247 (2017).

Synthesis, Characterization and Kinetic Study of Enzyme-Like Activity of Nanocomposites based on Imidazolate Zeolite Framework and Copper Oxide

Zeinab Moradi–Shoeili*, Zohre Ebrahimpour-Azbari

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, P.O. Box 41335–1914, Rasht, Iran

Abstract*:*

Recently, nanostructures that mimic an enzymatic activity have been considered as promising alternatives in the synthesis of synthetic enzymes for biomedical and catalytic applications. In this study, nanocomposites of the cobalt-based imidazolate zeolite framework (ZIF-9) with different percentages of copper oxide were synthesized at room temperature and under mild conditions. The prepared catalysts were identified by various spectroscopic methods such as X-ray scattering (XRD), scanning electron microscopy (FESEM) and Fourier transform spectroscopy (FT-IR). The kinetics of peroxidase-like behavior of catalysts prepared at room temperature and in aqueous medium were also investigated by UV-Vis spectroscopy. The results showed that the prepared nanocomposites have a good catalytic activity in the oxidation of *o*-Phenylene diamine in the presence of Hydrogen peroxide.

Keywords: Imidazolate zeolite framework, copper oxide, peroxidase-like activity, kinetics

* Corresponding author: zmoradi@guilan.ac.ir

مقاله ۱۱۰۱

تاثیر پیش تیمار با آنزیم بر بازده و ترکیبات اسانس گونه گیاهی *Oliveria decumbens*

زیبا ممی زاده[۱]، سعید ملائی[*۱]، سعید حضرتی[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *Oliveria decumbens گیاهی یکساله و علفی، از خانواده چتریان می‌باشد که در مناطق سوریه، جنوب شرقی آناتولی، عراق و ایران گسترش دارد. در مناطق محدودی از غرب و جنوب غربی ایران رویش دارد. هدف از این مطالعه، بررسی پیش تیمار با آنزیم بر بازده و ترکیبات اسانس گیاه Oliveria decumbens بدست آمده با روش تقطیر با آب می‌باشد. در این روش، گیاه با آنزیم سلولاز در pH =۵ و دمای ۴۵ درجه‌سانتی‌گراد بمدت ۳۰ دقیقه تیمار داده شد و سپس عمل اسانس‌گیری به کمک دستگاه کلونجر انجام گرفت. نتایج حاصل نشان داد که تیمار با آنزیم باعث افزایش بازده (۷/۲ درصد) نسبت به کنترل (۴/۴درصد) شد. ترکیبات شیمیایی اسانس‌های استخراج شده با روش‌های تیمار با آنزیم و بدون تیمار توسط دستگاه GC-MS جداسازی و شناسایی شدند. نتایج حاصل نشان داد که تیمار با آنزیم باعث افزایش درصد ترکیب میرستیسین می‌شود. این پژوهش نشان داد که تیمار با آنزیم یک روش موثر برای افزایش بازده اسانس گیاه Oliveria decumbens می باشد.*

واژه‌های کلیدی: *اسانس، Oliveria decumbens، آنزیم سلولاز*

مقدمه

گیاه *Oliveria decumbens* که در ایران به لعل کوهستان معروف است متعلق به تیره چتریان بوده و گیاهی یکساله، علفی، معطر، پرشاخه، سفید رنگ و کم و بیش بدون کرک می‌باشد و در مناطق جنوب‌غرب و غرب ایران رویش دارد. بخش‌های هوایی این گیاه دارای مقدار قابل توجهی اسانس می‌باشد که حاوی مونوترپن‌های اکسیژن‌دار (تیمول و کارواکرول) است و بر طبق تحقیقات انجام گرفته اسانس این گیاه دارای خاصیت بیولوژیکی فراوان همچون ضدمیکروبی بر علیه باکتری‌های گرم مثبت، گرم منفی و قارچ‌ها می‌باشد. در طب سنتی ایران، این گیاه جهت درمان دردهای شکمی، سوء هاضمه، اسهال و رفع تب مورد استفاده قرار می گیرد [۱-۳].

تا بحال اسانس گیری از گیاه لعل کوهستان با روش تقطیر با آب انجام گرفته است [۴]. همچنین، در مطالعه ای تاثیر پیش تیمار التراسونیک بر بازده و ترکیبات اسانس آن مورد بررسی قرار گرفته است [۵] ولی تا بحال هیچ مطالعه ای بر روی تاثیر تیمار آنزیم بر بازده گیاه مورد مطالعه قرار نگرفته است. لذا، برای اولین بار، تاثیر پیش تیمار آنزیم بر بازده و ترکیبات اسانس گیاه *Oliveria decumbens* مورد مطالعه قرار گرفت.

* s.mollaei@azaruniv.ac.ir

بخش تجربی

آنزیم

آنزیم سلولاز از شرکت نووازیم با فعالیت ۴۲۱۳۴ U/I، دمای بهینه ۵۵ - ۴۰ درجه سانتی‌گراد و با pH فعالیت ۵/۵ – ۴/۵ تهیه و مورد استفاده گردید.

شناسایی و جمع‌آوری گیاه

اندام هوایی گیاه در مرحله گلدهی کامل در خرداد ماه از منطقه شهرستان نورآباد ممسنی از استان فارس جمع‌آوری شد و پس از تمیز کردن، گل‌های گیاه از اندام‌های دیگر گیاه جدا و بدلیل اینکه به ترکیبات موثره موجود در گیاه و نیز برای اینکه در شکل، مزه، بو و رنگ گیاه تغییری حاصل نشود از روش خشک کردن (بدلیل جلوگیری از کپک زدن، تغییر شیمیایی، عمل آنزیم‌ها و باکتری‌ها و همچنین جهت راحت‌تر خرد شدن گیاه عمل خشک کردن انجام گردید) در سایه و هوای آزاد استفاده شد.

روش‌های اسانس‌گیری

اسانس‌گیری به روش تقطیر با آب (HD)

در بالنی به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر، مقدار ۵ گرم از گل گیاه *O. decumbens* و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته و سپس در دستگاه کلونجر گذاشته شد. بعد از زمان ۲/۵ ساعت اسانسی با بوی تند و به رنگ زرد بدست آمد. اسانس حاصل به کمک حلال دی-اتیل‌اتر در یک میکروتیوب جمع‌آوری و مقدار کم آب موجود در اسانس به کمک سولفات سدیم خشک گردید و در نهایت با استفاده از گاز نیتروژن عمل حلال‌زدایی انجام شد. اسانس حاصله برای انجام آنالیز در فریزر در دمای ۴- درجه سانتیگراد نگهداری شد.

پیش تیمار با آنزیم و اسانس‌گیری با تقطیر با آب

در بالنی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر، مقدار ۵ گرم از گل گیاه *Oliveria decumbens* و ۱۰۰ میلی لیتر آب ریخته و سپس pH محلول در ۵، به کمک HCl تنظیم گردید. سپس یک میلی‌لیتر از آنزیم سلولاز به داخل محلول اضافه شد و به کمک دستگاه همزن و مگنت در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد بمدت ۳۰ دقیقه همزده شد و در نهایت در دستگاه کلونجر گذاشته شد. بعد از زمان ۲/۵ ساعت اسانسی با بوی تند و به رنگ زرد بدست آمد. اسانس حاصل به کمک حلال دی اتیل اتر جمع‌آوری گردید. حلال اسانس با گاز نیتروژن خشک شد و اسانس حاصل در میکروتیوپ جمع‌آوری و برای انجام آنالیز در فریزر در دمای ۴- درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

کروماتوگرافیGC-MS

از دستگاه کروماتوگرافی GC-MS با مدل (GC Trace) جهت آنالیز اسانس‌ها استفاده شد که دارای ستون DB5 با طول ۱۵ متر، آشکارساز FID، با دمای آشکارساز ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین از گاز حامل نیتروژن با سرعت ۱/۳میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد. بر طبق برنامه دمایی، دمای آون به مدت ۴ دقیقه در حرارت ۵۰ درجه سانتی‌گراد ثابت ماند، سپس گرادیانت دمایی کار شد. بر طبق گردیانت دمایی با شیب ۴ درجه بر دقیقه دمای ستون افزایش یافت و به دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد رسید . سپس با شیب یک درجه بر دقیقه دمای ستون به ۱۲۷ درجه سانتیگراد رسید، به مدت ۳ دقیقه در این دما ثابت نگه داشته شد، بعد با شیب سه درجه بر دقیقه دمای ستون به ۱۳۶ درجه سانتی‌گراد رسید، و در نهایت با شیب چهار درجه بر دقیقه دمای ستون به ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد رسید و بمدت ۱ دقیقه ثابت نگه داشته شد و طیفی از ترکیبات مشاهده گردید که با کمک کتابخانه و مقالات معتبر شناسایی، و درصد ترکیبات نیز محاسبه گردید.

نتایج و بحث

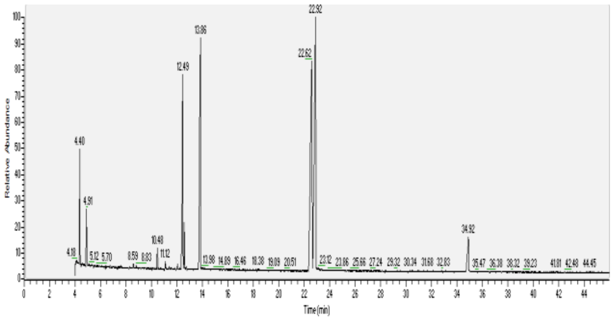
بازده اسانس

بر اساس نتایج بدست آمده، بازده اسانس بدست آمده در روش تیمار با آنزیم (۷/۲ ٪) نسبت به روش بدون تیمار (۴/۴ ٪) افزایش یافت. بر طبق مطالعاتی که توسط Patindol و همکاران انجام

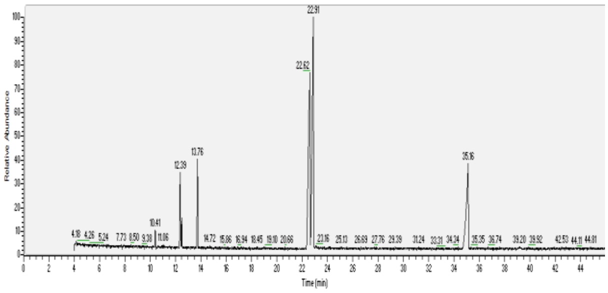
گرفته، آنزیم سلولاز باعث شکستن دیواره سلولی، و منجر به تراوش ترکیبات موجود در سلول به داخل محلول شده و در نهایت باعث افزایش بازده اسانس می‌شود [۲].

ترکیبات تشکیل‌دهنده

شکل ۱ و ۲ به ترتب طیف GC-MS اسانس بدست آمده با روش بدون تیمار با آنزیم و تیمار با آنزیم را نشان می دهد. بر اساس نتایج بدست آمده (جدول ۱)، ترکیبات عمده و اصلی اسانس گیاه لعل کوهستان شامل تیمول، کارواکرول، میریستیسین، گاماترپینن، بتاسیمن و لیمونن می‌باشند. نتایج نشان داد که تیمار با آنزیم سبب تغییر در درصد برخی ترکیبات اسانس همچون میریستیسین، بتاسیمن و گاما ترپینن می شود، درحالیکه درصد بقیه ترکیبات بطور معنی داری تغییر نیافت. بر اساس نتایج بدست آمده، روش تیمار با آنزیم باعث افزایش درصد ترکیب میریستیسین از ۴/۱۵ به ۲۰/۵۹ درصد شد. میریستیسین یه ترکیب فنیل پروپنی می‌باشد که بر طبق مطالعات انجام گرفته توسط افتخاری و همکاران، دارای خاصیت ضد حشره کشی قوی بر علیه حشره *Trichoplusia* ni دارد [۳]. همچنین، تیمار با آنزیم باعث کاهش درصد ترکیب گاما ترپینن از ۱۸/۳۹ به ۵/۸۸ شد. بتاسیمن نیز نتایجی شبیه به گاماترپینن داشت و درصد آن در اثر تیمار با آنزیم از ۱۳/۳۶ به ۴/۶۸ درصد کاهش یافت. بنابراین، بر اساس نتایج بدست آمده می توان به این نتیجه گرفت که در اثر پیش تیمار با آنزیم می توان بازده اسانس را افزایش داد و درصد ترکیبات دارای خواص بیولوژیکی را تغییر داد که این خود پیش ضمینه ای برای مطالعات بالینی می باشد.



شکل ۱- طیف GC-MS اسانس بدست آمده با روش بدون تیمار با آنزیم



شکل ۲- طیف GC-MS اسانس بدست آمده با روش با تیمار با آنزیم

جدول ۱- ترکیبات اسانس بدست آمده در اثر پیش تیمار با آنزیم و بدون تیمار

شماره	ترکیبات	شاخص بازداری	بدون پیش تیمار	با پیش تیمار
۱	بتاپینن	۹۸۰	۰/۲۲	----
۲	بتامیرسن	۹۹۴	۰/۹۸	۰/۹۷
۳	بتاسیمن	۱۰۳۲	۱۳/۳۶	۴/۶۸
۴	لیمونن	۱۰۳۵	۱/۷۶	۱/۴۸
۵	گاماترپینن	۱۰۶۸	۱۸/۳۹	۵/۸۸
۶	تیمول	۱۳۰۲	۳۰/۸۰	۳۲/۴۸
۷	کارواکرول	۱۳۱۶	۳۰/۳۲	۳۳/۸۹
۸	میرستیسین	۱۵۳۴	۴/۱۵	۲۰/۵۹

نتیجه گیری

بر اساس نتایج بدست آمده، پیش تیمار با آنزیم باعث افزایش بازده اسانس، افزایش درصد ترکیب میریستیسن و کاهش درصد ترکیبات بتاسیمن و گاماترپینن می‌شود. در نتیجه این پژوهش می‌تواند زمینه‌ای برای انجام تحقیقات بیولوژیکی باشد.

منابع

[۱] آزادبخت، م. رده‌بندی گیاهان دارویی. دامغان: انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی (۱۳۷۸).

[۲] مظفریان، و. فرهنگ نام‌های گیاهان ایران. تهران: انتشارات فرهنگ معاصر (۱۳۸۸).

[3] Amin G., Sourmaghi M. S., Zahedi M., Khanavi M., Samadi N., Essential oil composition and antimicrobial activity of Oliveria decumbens. *Fitoterapia*, *76*(7-8): 704-707 (2005).

[4] Behbahani B.A., Yazdi F.T., Vasiee A., Mortazavi S.A., Oliveria decumbens essential oil: Chemical compositions and antimicrobial activity against the growth of some clinical and standard strains causing infection. *Microb. Pathog. 114*: 449-452 (2018).

[5] Mollaei S., Mamizadeh Z., Hazrati S., Hashempour H., The effect of ultrasonic pre-treatment on the yield, chemical composition and biological activity of essential oil in Oliveria decumbens flowers. *J. Appl. Res. Med. Arom. Plants*, *24*: 100313 (2021).

[6] Patindol J., Wang L., Wang Y.J., Cellulase-assisted extraction of oligosaccharides from defatted rice bran. *J. Food Sci.*, *72*(9): C516-C521 (2007).

Effect of Enzyme Pre-reatment on the Yield and Chemical Compositions of *Oliveria decumbens* Essential Oil

Ziba Mamizadeh [a], Saeed Mollaei [a*], Saeid Hazrati [b]

[1]*Phytochemical laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b]*Department of Agronomy, Faculty of Agriculture, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

Oliveria decumbens Vent, an annual herb, belongs to the Apiaceae family and distributes in Syria, south-east Anatolia, Iraq, and Iran. In this study, the effect of enzyme pretreatment on the yield and chemical composition of *Oliveria decumbens* essentiol oil obtained by hydro-distillation method was studied. In this study, the plant was pre-treated with cellulase enzyme at pH= 5 and 45 °C for 30 min, and then, the essentiol oil extraction was performed with the help of Clevenger device. The results showed that the enzyme pretreatment increased the yield of essential oil (7.2%) compared to the control (4.4%). The chemical compounds of obtained essential oils were analyzed and identified by GC-MS. The results showed that the enzyme pretreatment increased the percentage of myristicin composition. This study shows that enzyme pretreatment can be an effective method for increasing the yield of *Oliveria decumbens* essentiol oil.

Keywords: Essential oil; *Oliveria decumbens*; Cellulase enzyme

*Corresponding author: s.mollaei@ azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۱۰۲

اندازه‌گیری تولوئن در نمونه‌های خاک مختلف با استفاده از یک فلوریمتر دست‌ساز

لیلا خوشمرام[*1]، عادل ناظمی بابادی[2]، مریم محمدی هرگلان[3]

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۳- دانشجوی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *تولوئن از ترکیبات مهم خانواده آلاینده‌های آلی فرار هستند که استفاده گسترده‌ای در فرایندهای صنعتی دارد. این ترکیب در گروه مواد سرطانزا طبقه بندی شده و دارای سمیت عصبی می‌باشد. بنابراین اندازه‌گیری مقادیر آن بسیار مهم و حیاتی می‌باشد. در پژوهش حاضر، به دلیل اهمیت تعیین کمی این ترکیب آروماتیک در حوزه صنعت و محیط زیست یک روش ساده برای اندازه گیری مقدار آن در خاک ارائه شده است. تولوئن دارای بالاترین شدت فلورسانس در طول‌موج تحریک ۴۱۲ نانومتر و طول‌موج نشری ۵۰۸ نانومتر می‌باشد. در این روش با اندازه‌گیری خاصیت فلورسانس تولوئن توسط یک دستگاه فلوریمتر قابل حمل، مقادیر تولوئن به دست آمد. نمودار کالیبراسیون بدست آمده برای تولوئن ۱۰۰-۵ درصد حجمی-حجمی در اتانول می‌باشند. حدتشخیص بدست آمده ۰/۹۹ درصد حجمی-حجمی تولوئن در اتانول می‌باشد. در نهایت، آنالیز در نمونه های خاک با استفاده از فلوریمتر دست‌ساز صورت گرفت و صحت داده‌های حاصله با روشهای مختلفی مورد تایید قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *تولوئن، فلوریمتر دست‌ساز، گوشی هوشمند، خاک*

مقدمه

فلورسانس یکی از روش‌های نشر نور به وسیله‌ی یک ماده‌ی فلوروفور می‌باشد. فلوروفور ترکیبی است که می‌تواند انرژی را به صورت نور در یک طول‌موج خاص جذب کرده و نوری با طول‌موج بلند را نشر دهد. یکی از مهمترین روش‌های اندازه‌گیری شدت فلورسانس یک ماده، طیف‌سنجی فلورسانس می‌باشد [۱،۲].

طیف‌سنجی فلورسانس دارای چندین مزیت در مقایسه با سایر تکنیک‌های تجزیه‌ای می‌باشد که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱) سرعت و حساسیت بالایی دارد.

۲) امکان آنالیز مواد در مقادیر کم وجود دارد.

۳) در اکثر موارد مرحله‌ی آماده‌سازی نمونه که مرحله‌ای زمان‌بر است در این روش حذف می‌شود.

۴) برای نمونه‌های جامد و نمونه‌های مایع مورد استفاده قرار می گیرد [۳].

تولوئن از هیدروکربن‌های آروماتیک است و به مقدار زیادی

*L.Khoshmaram@gmail.com

در قطران زغال سنگ یافت می‌شود. مایع بی‌رنگ و آتش‌گیری است و به عنوان حلال در صنایع مختلفی چون رزین و رنگ کاربرد دارد. فرمول شیمیایی آن $C_6H_5CH_3$ می‌باشد و نام آیوپاک آن متیل بنزن می‌باشد. از واکنش متیل یدید با بنزن و آلومینیوم کلراید می‌توان آن را در شرایط آزمایشگاهی تولید کرد. دارای خواصی مشابه بنزن ولی بسیار کم خطرتر از این ماده است. استنشاق مقدار زیاد تولوئن سبب نقصان حافظه، بی‌خوابی، کم‌اشتهایی، کم شدن دید و شنوایی می‌گردد. و بر کلیه‌ها نیز اثر نامطلوب می‌گذارد. تولوئن نه تنها از طریق استنشاق بخاراتش می‌تواند به بدن انسان وارد شود بلکه از خاک‌های آلوده نیز امکان ورود به بدن انسان وجود دارد. چون امکان تماس مستقیم انسان با خاک، نوشیدن آب زیرزمینی آلوده و تبخیر از خاک وجود دارد. بنابراین اندازه‌گیری مقدار تولوئن در خاک بسیار اهمیت دارد [۴]. تولوئن خاصیت فلورسانسی خوبی در طول موج تحریک ۴۱۰ نانومتر دارد. بنابراین از خاصیت فلوئورسانس می‌توان در اندازه‌گیری مقادیر تولوئن استفاده کرد [۵].

اندازه‌گیری‌های فلورسانس توسط فلوریمتر و یا اسپکتروفلوریمتر انجام می‌شود. تفاوت بین فلوریمتر و اسپکتروفلوریمتر در نوع انتخابگر طول‌موج استفاده شده درآنها می‌باشد. در صورتی که در اجزای دستگاه انتخابگر طول‌موج، صافی باشد، به دستگاه حاصل فلوریمتر و اگر از تکفام‌ساز بعنوان انتخابگر طول‌موج استفاده گردد اسپکتروفلوریمتر گفته می‌شود [۷،۶].

در چند سال اخیر توجه پژوهشگران به کوچک‌سازی دستگاههای تجزیه‌ای معطوف شده است [۸]. طراحی اسپکتروفلوریمترها در ابعاد کوچک علاوه بر قابل‌حمل بودن آن و امکان نمونه‌برداری میدانی، برای آنالیزهای دارویی، صنعتی و غذایی که نیاز به پاسخ زود هنگام دارند بسیار مناسب بوده و برای آموزش دانشجویان در کلاس درس نیز می‌توانند استفاده شوند. یکی از مهمترین عوامل برای کوچک‌سازی ابعاد یک دستگاه، کوچک‌سازی قطعات لازم برای ساخت دستگاه مربوطه می‌باشد. در این کار پژوهشـــی، کارایی یک فلوریمتر قابل حمل که قبلا توســط این تیم تحقیقاتی، در آزمایشـــگاه ســـاخته شـــده بود در اندازه‌گیری غلظت تولوئن مورد بررســـی قرار گرفت. نتایج تجزیه‌ای حاصل از این فلوریمتر دست‌ساز با نتایج بدست آمده از یک اسپکتروفلوریمتر تجاری مقایسه گردیدند.

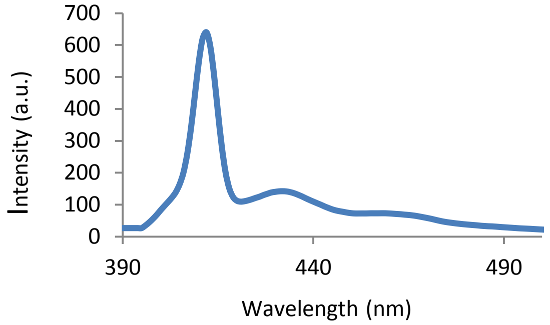
بخش تجربی

اجزا و قطعاتی که برای ساخت فلوریمتر دست‌ساز مورد استفاده قرار گرفته است و نحوه کارکرد آن در رفرنس ۹ بصورت مفصل بحث شده است.

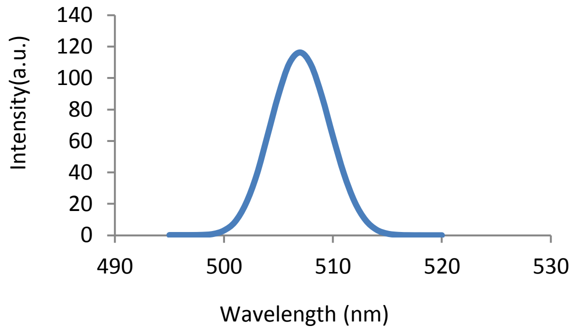
نتایج و بحث

جهت بررسی کارایی فلوریمتر دست‌ساز در اندازه‌گیری غلظت تولوئن در محلولهای مختلف، ابتدا محلول ۵۰ درصد حجمی- حجمی تولوئن در اتانول در سل کوارتزی ریخته شده و در محل نگه‌دارنده سل قرار گرفت. سپس با روشن کردن LEDها با طول موجهای مختلف، وجود یا عدم وجود فلورسانس محلول مذکور و همچنین شدت آن مورد بررسی قرار گرفت. LEDای که در آن، محلول بیشترین شدت فلورسانس را نشان داد، بعنوان منبع تحریک انتخاب گردید که 410 nm LED بود. سپس با روشن کردن لامپ انتخابی، تصاویر محلول در حال نشر فلورسانس ثبت گردید. از آنجاییکه برنامه‌ی گوشی تلفن همراه بر اساس سیستم RGBعمل می‌کند بنابراین با آنالیز این تصاویر، مقادیر هر یک از کانالهایR، G، B رنگ مشاهده شده در هر تصویر مشخص میشود. با توجه به میزان تغییرات ایجاد شده در مقادیر هر یک از این کانالها با تغییر شدت فلورسانس محلول مورد آنالیز، مقادیر یکی از این کانال‌ها بعنوان سیگنال تجزیه‌ای انتخاب گردید که در مورد محلولهای مورد آنالیز تولوئن کانال G انتخاب گردید.

جهت بررسی نتایج حاصل از فلوریمتر دست‌ساز، طیفهای تحریک و نشر فلورسانس محلول تولوئن در اتانول با یک اسپکتروفلوریمتر تجاری رسم گردید (شکل ۱ و ۲). بر اساس این طیفها، تولوئن دارای بالاترین شدت فلورسانس در طول‌موج تحریک ۴۱۲ نانومتر و طول‌موج نشری ۵۰۸ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱- طیف تحریک محلول ۵۰ درصد حجمی- حجمی تولوئن در اتانول در طول‌موج نشری ۵۰۸ نانومتر

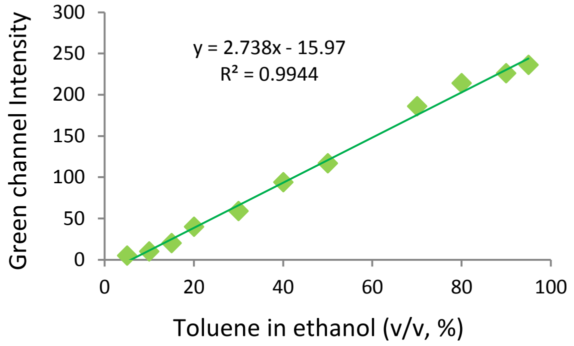


شکل۲- طیف نشری محلول ۵۰ درصد حجمی- حجمی تولوئن در اتانول در طول‌موج تحریک ۴۱۲ نانومتر

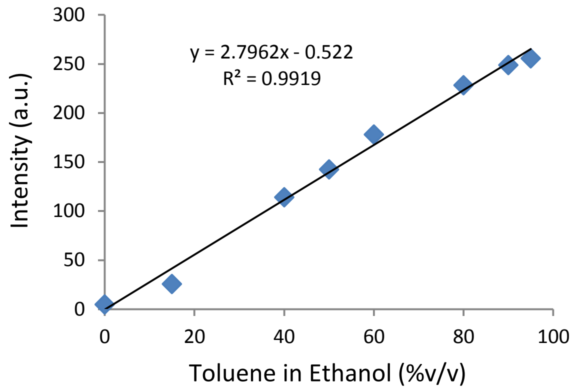
تعیین محدوده‌ی خطی

برای بررسی محدوده‌ی خطی نمودار کالیبراسیون محلول‌های تولوئن، محلول‌های استاندارد با درصدهای حجمی مختلف، تولوئن در اتانول تهیه گردید.

نتایج این آزمایشات نشان داد که نمودار کالیبراسیون تولوئن، در محدوده‌ی ۹۵-۵ درصد حجمی/حجمی تولوئن در اتانول خطی می‌باشد (شکل ۳). برای بررسی میزان همبستگی نتایج به دست آمده از فلوریمتر دست‌ساز با نتایج یک اسپکتروفلوریمتر تجاری، محدوده‌ی خطی نمودار کالیبراسیون تولوئن در اتانول با یک اسپکتروفلوریمتر تجاری مشخص گردید. همانگونه که در شکل (۴) مشخص است نمودار کالیبراسیون به دست آمده در محدوده‌ی ۹۵-۰ درصد حجمی/حجمی خطی می‌باشد که این محدوده دقیقا همخوان با محدوده‌ی خطی به دست آمده با فلوریمتر ساخته شده می‌باشد.



شکل ۳- نمودار کالیبراسیون تولوئن در اتانول با استفاده از 410 nm LED و مقادیر کانال G



شکل ٤- نمودار کالیبراسیون تولوئن در اتانول در طول‌موج تحریک ٤۱۲ نانومتر و طول موج نشری ۵۰۸ نانومتر با یک اسپکتروفلوریمتر تجاری

بررسی تکرارپذیری نتایج فلوریمتر دست‌ساز در اندازه‌گیری مقادیر تولوئن در اتانول

برای بررسی تکرارپذیری نتایج حاصل از فلوریمتر دست‌ساز، ۵ محلول ۵۰ درصد حجمی/حجمی تولوئن در اتانول تهیه گردیده و مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج این اندازه‌گیری در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- بررسی تکرارپذیری نتایج فلوریمتر دست‌ساز در آنالیز ۵ محلول ۵۰ درصد حجمی- حجمی تولوئن در اتانول

مقادیر کانال G	٪RSD
۱۱۷، ۱۱۶، ۱۱۸، ۱۱۷، ۱۱۶	۰/۸۳

حدتشخیص فلوریمتر دست‌ساز در اندازه‌گیری غلظت تولوئن در اتانول

برای تعیین حدتشخیص فلوریمتر دست‌ساز در اندازه‌گیری غلظت تولوئن در اتانول، ۵ محلول بلانک (۱۰۰٪ اتانول) با فلوریمتر مذکور مورد آنالیز قرار گرفتند.

جدول۲- نتایج به دست آمده در تعیین حد تشخیص تولوئن در اتانول

مقادیر کانال G	S_b	LOD (V/V, %)
۰، ۰، ۰، ۲، ۱	۰/۸۹	۰/۹۹

اندازه گیری تولوئن در نمونه‌های خاک

به منظور بررسی توانایی فلوریمتر دست‌ساز در آنالیز مقدار تولوئن در نمونه‌های خاک، سه نمونه‌ی خاک از قسمتهای مختلف پالایشگاه تبریز جمع‌آوری شده و بعد از آماده‌سازی با فلوریمتر مذکور مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج این اندازه‌گیری در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری تولوئن در نمونه‌های خاک با فلوریمتر دست‌ساز

نمونه	درصد افزوده شده (V/V,%)	درصد به دست آمده (V/V,%)	بازیابی (٪)
نمونه‌ی خاک	–	۳۰/۷۸	–
۱	۲۰	۴۷/۱۲	۱۰۱/۴۲
نمونه‌ی خاک	–	۱۹/۸۲	–
۲	۲۰	۴۰/۱۱	۹۹/۲۷
نمونه‌ی خاک	–	۲۵/۰۱	–
۳	۲۰	۵۰/۱۳	۱۰۷

به منظور بررسی صحت نتایج حاصله به هریک از نمونه‌ها مقادیر مشخصی از تولوئن اضافه گردید و سپس درصد بازیابی مقادیر اضافه شده، محاسبه شد (جدول۳). بازیابی‌های مناسب به دست آمده حاکی از آن است که فلوریمتر دست‌ساز می‌تواند با صحت بالا برای اندازه‌گیری تولوئن در نمونه‌های حقیقی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین آنالیز سه نمونه خاک با اسپکتروفلوریمتر تجاری نیزصورت گرفت و نتایج حاصل از آن (جدول۴) با نتایج به دست آمده از فلوریمتر دست‌ساز مقایسه گردیدند. مقایسه نتایج حاکی از این می‌باشد که فلوریمتر دست‌ساز از کارایی لازم برخوردار می‌باشد.

جدول۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری تولوئن در نمونه‌های خاک با اسپکتروفلوریمتر تجاری

نمونه	درصد افزوده شده (V/V,%)	درصد به دست آمده (V/V,%)	بازیابی (٪)
نمونه‌ی خاک	–	۳۰/۷۸	–
۱	۲۰	۵۲/۲۹	۱۰۲/۷۹
نمونه‌ی خاک	–	۱۷/۵۹	–
۲	۲۰	٤۰/۳۰	۱۰۷/۲۰
نمونه‌ی خاک	–	۲٦/۸۵	–
۳	۲۰	۵۰/۱۳	۱۰۷

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، کارایی یک فلوریمتر دست‌ساز در اندازه‌گیری غلظت تولوئن مورد بررسی قرار گرفت. در مراحل مختلف، نتایج حاصل از فلوریمتر دست‌ساز با نتایج یک اسپکتروفلوریمتر تجاری مقایسه گردید. مقایسه این نتایج، کارایی بالا و قابل مقایسه فلوریمتر دست‌ساز با اسپکتروفلوریمتر تجاری را نشان داد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان و دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی قدردانی می‌نمایند.

منابع

[1] Povrozin, Y., Barbieri, B. Fluorescence Spectroscopy, *Published in Handbook of Measurement in Science and Engineering*, 3: 2475-2499 (2016).

[2] Fricker L.D., Devi L., Comparison of a spectrophotometric, a fluorometric, and a novelradiometric assay for carboxypeptidase-E (Ec 3.4.17.10) and other carboxypeptidase B-Like enzymes, *Anal. Biochem.* 184: 21-27 (1990).

[3] Greenfield S., Atomic fluorescence spectrometry—Progress future prospects, *Trends Anal. Chem.,* 14: 435–442 (1990).

[4] Wilbur S.B., Interaction for: toluene, ethylbenzen, akd xylenes, *Agency for Toxic substances and Disease Registry* (2004).

[5] Dia-garci M.E, Badia-Laino, R., Fluorescence-Instrumentaion, *Chem. Mole. Sci. Chem. Eng.*, (2018).

[6] Greenfield S., Atomic fluorescence spectrometry-Progress future prospects, *Trends Anal. Chem.* 14: 435–442 (1995).

[7] Chen P., Pan D., Mao Z., Fluorescence measured using a field-portable laser fluorometer as a proxy for CDOM absorption. *Estuar. Coast. Shelf Sci.,* 146: 33-41 (2014).

[8] Urapen R., Masawat. P., Novel method for the determination of tetracycline antibiotics in bovine milk based on digital-image-based colorimetry, *Int. Dairy J.,* 44: 1-5 (2015).

[9] Khoshmaram L., Mohammadi M., Nazemi Babadi A., A portable low-cost fluorimeter based on LEDs and a smart phone, *Microchem. J. (*2021, In press).

Measurement of Toluene in Different Soil Samples Using a Handmade Fluorimeter

Leila Khoshmaram [a*], Adel Nazemi Babadi [b], Maryam Mohammadi [c]

[a] Assistant Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

[b] Ph.D Candidate in Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

[c] M.Sc. student in Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract

Toluene is an important component of the family of volatile organic pollutants that is widely used in industrial processes. This compound is classified in the group of carcinogens and has neurotoxicity. Therefore, measuring its values is very important and vital. In the present study, due to the importance of quantifying this aromatic compound in the field of industry and environment, a simple method for measuring its amount in soil has been proposed. Toluene has the highest fluorescence intensity at the excitation wavelength of 412 nm and the emission wavelength at 508 nm. In this method, toluene values were obtained by measuring the fluorescence property of toluene by a portable fluorimeter. The calibration graphs obtained for toluene are 5-100% by volume in ethanol. The detection limit is 0.99% by volume of toluene in ethanol. Finally, the analysis was performed on soil samples using a fluorimeter and the accuracy of the data was confirmed by various methods.

Keywords: Toluene; Self-constructed fluorimeter; Smart phone; Soil

*Corresponding author: *L.Khoshmaram@gmail.com

مقاله ۱۱۰۳

نانو حسگر نوری هسته–پوسته Fe_3O_4 @ Pectin-MAM @ GQD برای تشخیص یونهای Cr^{+3} درمحلول های آبی

مهدی برزگرزاده، محمدصادق امینی فضل*، حسین نصری زاده

آزمایشگاه پیشرفته تحقیقات مواد پلیمری ، گروه شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی ، دانشگاه تبریز ، تبریز ، ایران .

چکیده: *یک نانوسنسورهسته پوسته جدید برپایه نانوذرات آهن به عنوان هسته وپکتین-متاکریل آمید@گرافن کوانتوم دات به عنوان پوسته برا شناسایی یون های Cr^{+3} در محلول های آبی تولید شده است. این روش برپایه افزایش شدت جذب UV-vis نانوکامپوزیت Fe_3O_4@pectin-MAM@GQD در حضور یون های Cr^{+3} بخاطر برهمکنش قوی بین Fe_3O_4@pectin-MAM@GQD و Cr^{+3} می باشد. مورفولوژی سطح و خصوصیات شیمیایی مواد آماده شده توسط روشهای FT-IR ، SEM، AFM مورد بررسی قرار گرفت . درنهایت نانوسنسور Fe_3O_4@pectin-MAM@GQD درمحدوده غلظتی 4-700 ppm (R^2=0/9978)رنج خطی خوبی با حدتشخیص 1ppm در محلول های آبی درحضوریون کروم ازخود نشان داد. جنبه مهم این نانوکامپوزیت های مغناطیسی هسته پوسته، توانایی آنها برای جدا شدن در حضور میدان مغناطیسی برای استفاده در تصفیه آب بعدی است، در نتیجه باعث کاهش اثرات زیست محیطی آنها در فاز آبی می شود.*

واژه های کلیدی: *گرافن کوانتوم دات، شناسایی فلزات سنگین، پکتین، پلی متاکربل آمید، نانوسنسور*

مقدمه

فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بیولوژیکی و سمی بودن ، می توانند مسائل جدی زیست محیطی ایجاد کنند. اکثر آلودگی های فلزات سنگین از فعالیت های انسانی مانند استخراج و کسانی که در صنایع شیمیایی ، ذوب و دباغی شرکت دارند حاصل می شود[۱, ۲]. در میان یونهای مختلف فلزات سنگین،یون کروم مدتهاست که به عنوان یکی از سمی ترین ها شناخته می شود ، که از فرآیندهای صنعتی مانند صنایع آبکاری و گالوانیزه و صنعت چرمی سازی وبه طور گسترده ای وارد محیط زیست می شود[۳،۴]. بنابراین سنسورهای مختلفی برای تشخیص یون کروم از جمله رنگ سنجی [۵]، فوتوالکتروشیمی [۶]، طیف سنجی جذب اتمی / انتشار [۷]، تکنیک های الکتروشیمیایی [۸]، طیف سنجی SERS و غیره ساخته شده است [۹]. اما توسعه روش های جدید برای تجزیه و تحلیل یون کروم با حساسیت بالا ، انتخاب پذیری و سادگی بالا هنوز هم چالش بزرگی است. در سالهای اخیر ، تلاش زیادی برای تولید حسگرهای نوری مشتق شده از نانومواد مختلف از جمله خوشه های طلا ، نانو ذرات سیلیس ، نانو ذرات پلیمر، نقاط کربن ، اکسید گرافن و نقاط کوانتومی گرافن و غیره به دلیل حساسیت بیش از حد ، عملیات سریع و آسان استفاده شده

*ms.amini@tabrizu.ac.ir

است [۱۰, ۱۱]. در میان این مواد ، نقاط کوانتومی گرافن اخیراً و در مقایسه با نانوذرات دیگر به دلیل سمیت سلولی کم ، بی اثر بودن شیمیایی قوی ، مقرون به صرفه بودنو زیست سازگاری عالی و غیره مورد توجه قرار گرفته است[۱۲-۱۴] .گرافن کوانتوم دات ها صفحاتی از گرافن هستند که دارای قطر کوچک تر از ۱۰ نانو متر می باشند. گرافن کوانتوم دات ها دارای خواص نوری و الکتریکی فوق العاده ای به دلیل بستر کوانتومی و اثرات لبه ها می باشند [۱۴].گرافن کوانتوم دات ها دارای ذرات خیلی کوچک هستند که این عامل باعث فعالیت نوری قوی تری نسبت به نانو ذرات مشابه دیگر از جمله گرافن اکسید دارد. از معایب گرافن کوانتوم دات می توان به ناپایداری و عملکرد کوانتمی نسبتا ضعیف که حساسیت آن را کمی محدود می کند اشاره کرد. برای حل این مشکل، گرافن کوانتوم دات را با پلیمرهای زیست ساز و زیست تخریب پذیر وغیرسمی و آب دوست اصلاح می کنند [۱۵, ۱۶].

درمطالعه حاضر از نانوسنسور هسته و پوسته استفاده شده است. که آهن به عنوان هسته و پلیمرپکتین-متاکریل آمید @گرافن کوانتوم دات روی کره های آهن به عنوان پوسته بکار می روند.که برای اینکار ابتدا نانو ذرات آهن سنتز شده وسپس زنجیرهای کوپلیمر پکتین-متاکریل آمید زیست سازگار روش رشد داده می شوند ودرمرحله آخر گروهای فعال کوپلیمر به روش شیمیایی با گرافن کوانتوم دات واکنش داده می شود وبه عنوان یک حسگرنوری برای شناسایی یون کروم بکار می رود.

بخش تجربی

مواد و روش ها

اسید سیتریک (Merck) ، $FeSO_4.7H_2O$ (Merck)، $FeCl_3.6H_2O$ (Merck)، پکتین (Sigma) ، متاکریل آمید (MAM SIGMA)، سولفات آمونیوم (APS Aldrich)

دستگاه ها

اندازه گیری طیف های جذب توسط دستگاه UV دو شعاعی شرکت ژاپنی Shimadzu در آزمایشگاه خدماتی دانشکده شیمی اندازه‌گیری شد. طیف‌های FTIR توسط دستگاه Tensor 27 از کارخانه Bruker که امکان طیف گیری از نمونه های جامد، مایع، ویسکوز و یا فیلم را دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FESEM, MIRA3 FEG-SEM (ساخت شرکت Tescan کشور چک) تحت ولتاژ KV ۵ در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز ثبت شده است. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با استفاده از دستگاه(Nanosurf Mobile S, Nanosurf,) ساخت سوییس انجام شد.

سنتزنانوذرات آهن(Fe_3O_4)

طبق گزارشات قبلی ، نانوذرات فوق پارامغناطیسی Fe_3O_4 با استفاده از روش هم رسوبی تهیه شده اند[۱۷] . به طور خلاصه ۲ گرم $FeSO_4 \cdot 7H2O$ و۴ گرم $FeCl_3 \cdot 6H2O$ در ۸۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و تا دمای ۸۰درجه سانتیگراد گرم می شود سپس ازآمونیک برای تنظیم pH به ۹ استفاده شد. محلول به مدت ۳۰ دقیقه هم زده می شود و بعد از خنک شدن در دمای اتاق، از آهن ربا برای جداسازی محصول خام استفاده می شود.

سنتز نانوکامپوزیت هسته و پوسته آهن و کوپلیمرپکتین-متاکریل آمید(Fe_3O_4@Pectin-MAM)

۲گرمFe_3O_4 به مدت ۱۵دقیقه داخل ۸۰ میلی لیتر آب مقطر به وسیله اولتراسونیک دسپرس گردید.بعد محلول داخل حمام آب دمای ۶۰درجه گذاشته می شود و در حین همزدن با همزن مکانیکی با دور rpm ۴۰۰ بهش 1.5گرم پلی ساکارید پکتین آرام آرام اضافه گردید.بعد از ۱۵ دقیقه به محلول ۳ گرم مونومر متاکریل آمید اضافه میشود. در ادامه با گذشت ۱۵ دقیقه 0.1گرم آمونیوم پر سولفات به عنوان شروع کننده واکنش به محلول اضافه شد وبعد ۱ساعت واکنش تکمیل می شود.

سنتز، نانوذرات آهن@پکتین-متاکریل آمید@گرافن کوانتوم دات (Fe_3O_4@Pectin-MAM@GQD)

۱گرم Fe_3O_4@Pectin-MAM داخل ۴۰ سی سی آب مقطر به مدت ۱ساعت دسپرس می شود. بعد به مقدار اکی مولار بهش سدیم هیدروکسید اضافه گردید.بعد۱۰ دقیقه همزدن بهش ۱ گرم GQD اضافه شد و در دمای ۶۰ درجه تحت گاز نیتروژن و شرایط رفلاکس به مدت ۲۴ ساعت هم زده می شود و بعد خنک شدن به وسیله ی آهن ربای بزرگ نانو کامپوزیت جدا شده و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک می شود.

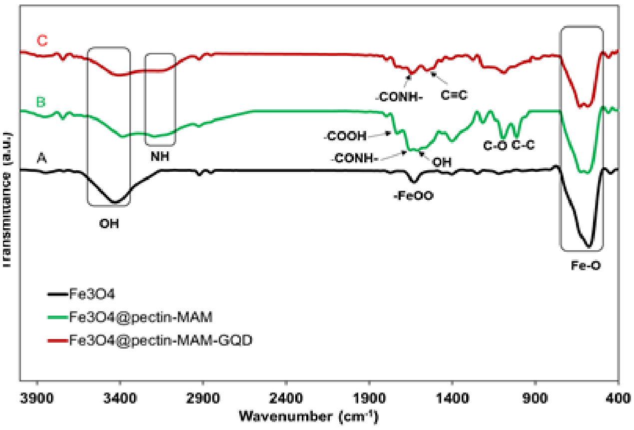
فرآیند تعیین یونهای فلزات سنگین

محلول آزمایش حاوی ۲۰۰۰ میکرولیتر آب دیونیزه ، ۲۰۰ میکرولیتر محلول نانوحسگر (۳ میلی گرم بر میلی لیتر) و ۲۰۰ میکرولیتر از هر محلول یون فلزی (400ppm) درطول موج جذب ۳۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه UV-vis مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

آنالیز FT-IR

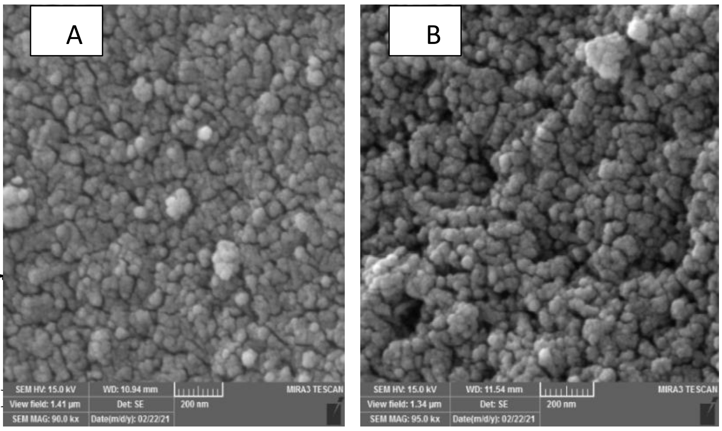
در طیفFT-IR مربوط به نانوذرات مگنتیت یک باند جذب قوی گسترده در محدوده بین cm^{-1} ۵۷۰ تا ۶۳۰ دارد.بنابرین نوار جذب قوی در ۵۷۶ cm^{-1} و ۳۴۳۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O و OH می باشد(شکل ۱-A).در طیفFT-IR مربوط به ترکیب نانوذرات آهن@پکتین-متاکریل آمید، پیک مشاهده شده در ۳۴۳۰ cm^{-1} و۱۶۱۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی OH می باشد.وهمچنین پیک مشاهده شده در ناحیه ۳۱۹۲ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی NH می باشد و پیک ناحیه ۱۶۵۲ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی کربونیل آمیدی است (شکل ۱-B). در طیفFT-IR مربوط به ترکیب نانوذرات آهن@پکتین-متاکریل آمید@گرافن کوانتوم دات پیک جدیدی در ناحیه ۱۵۵۲ cm^{-1} ظاهر می شود که مربوط ب ارتعاشات کششی پیوند C=C می باشد و همچنین پیک مربوط به ارتعاشات کششی OH کاهش یافته است(شکل ۱-C). که نشان از سنتز موفقیت آمیز از فرآیند هسته-پوسته نانوذرات آهن-پکتین-متاکریل آمید@گرافن کوانتوم دات است.



شکل۱- طیف FT-IR مربوط به نانوذرات آهن (A)، نانوذرات آهن@پکتین-متاکریل آمید(B) ، نانوذرات آهن@پکتین-متاکریل آمید@گرافن کوانتوم دات(C)

آنالیز SEM

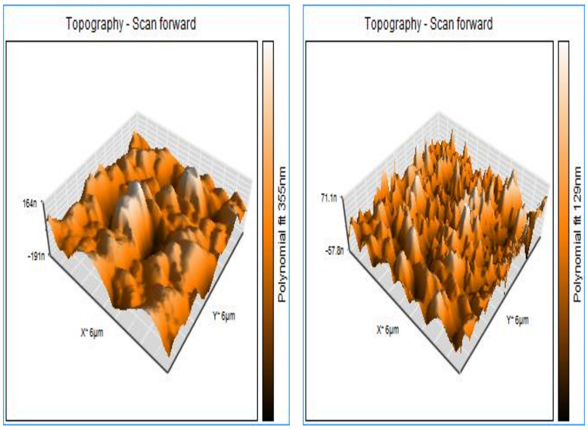
همانطور که از تصاویرSEM مشخص است.کره های کوچک مربوط نانوذرات اهن است که با اصلاح سطح توسط پلیمر وگرافن کوانتوم دات اندازه کره ها بیشتر می شود که نشان دهنده این است که هسته وپوسته به درستی سنتز شده است.



شکل۲- تصاویر SEM مربوط به نانوذرات آهن (A)، و نانوذرات آهن@پکتین-متاکریل آمید@گرافن کوانتوم دات (B)

آنالیز AFM

برای بررسی زبری سطح نمونه های سنتز شده از آنالیز AFMاستفاده می شود. تصویر گرفته شده از سطح نانو ذرات Fe_3O_4 سطحی نسبتا زبر با قله هایی پهن و با اندازه های متفاوت نشان می دهد. ارتفاع بلند ترین قله در اکسید آهن به ۱۶۴ نانو متر می رسد. بعد از اصلاح Fe3O4 توسط Pectin-MAM@GQD تصویر AFM سطح نانو کامپوزیت Fe_3O_4@Pectin-MAM@GQD سطحی بسیار زبر با قله های شارپ و ارتفاع های مختلف را نشان می‌دهد و ارتفاع بلند ترین قله به ۷۱ نانومتر می رسد.

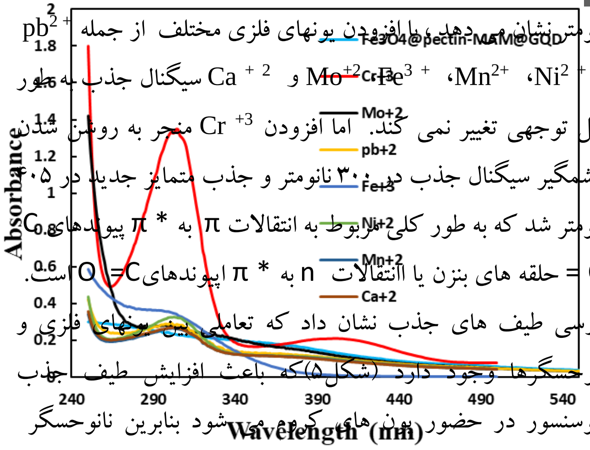


شکل ۳- تصاویر AFM مربوط به نانوذرات آهن (A) و نانوذرات آهن@پکتین-... ل آمید@گرافن کوانتوم دات(B)

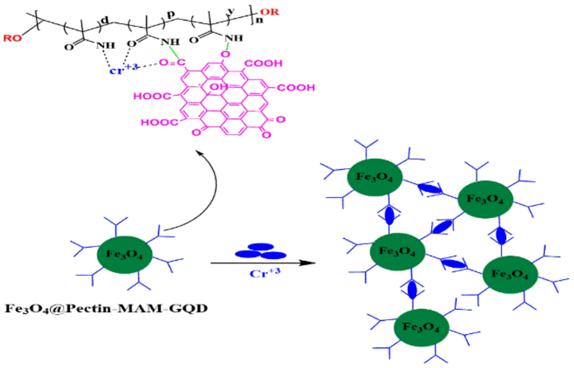
A B

...جش یونهای Cr^{+3}

در طیف UV-vis (شکل 4) مربوط به نانوسنسور @ Fe_3O_4 Pectin-MAM @ GQ... شدت جذب ضعیفی را در ۲۴۰-۷۴۰ نانومتر نشان می دهد. با افزودن یونهای فلزی مختلف از جمله pb^{2+}، Ni^{2+}، Mn^{2+}، Fe^{3+}، Cr^{+2}، Mo^{+2} و Ca^{+2} سیگنال جذب به طور قابل توجهی تغییر نمی کند. اما افزودن Cr^{+3} منجر به روشن شدن چشمگیر سیگنال جذب در ۳۰۰ نانومتر و جذب متمایز جدید در ۴۰۵ نانومتر شد که به طور کلی مربوط به انتقالات π به π* پیوندهای C = C حلقه های بنزن یا انتقالات n به π* اپیوندهایC=O است. بررسی طیف های جذب نشان داد که تعاملی بین یونهای فلزی و نانوحسگرها وجود دارد (شکل۵) که باعث افزایش طیف جذب نانوسنسور در حضور یون های کروم می شود بنابرین نانوحسگر GQD @ Pectin-MAM @ Fe_3O_4 می تواند به عنوان یک حسگر برای شناسایی Cr^{+3} بکار رود.



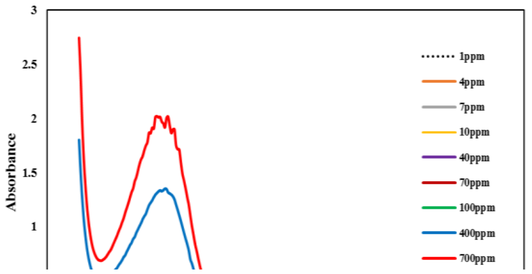
شکل ٤- طیف UV-vis نانو حسگر GQD Fe3O4 @ Pectin-MAM @ قبل و بعد از اضافه شدن یون های فلزات مختلف

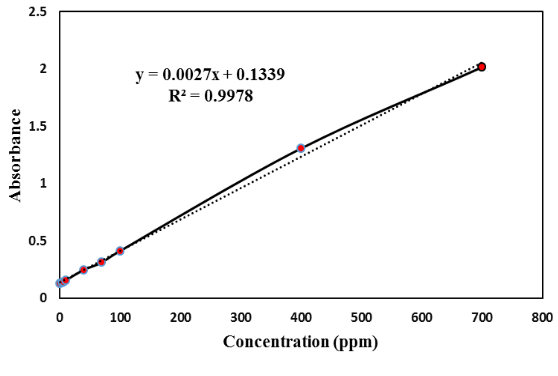


شکل ۵- برهمکنش احتمالی بین نانوسنسور و یون های Cr^{+3}

مطالعه حساسیت نانوکامپوزیت نسبت به فلزکروم

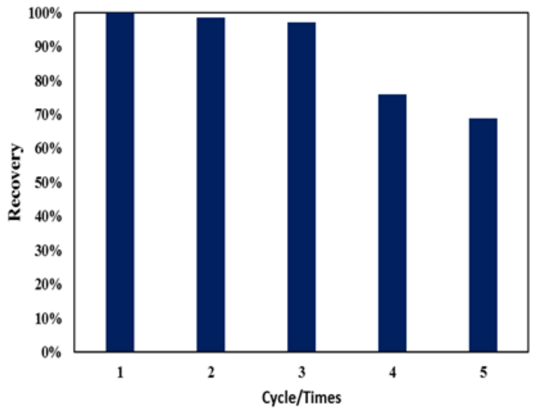
طبق شکل ۶که نمودار جذب بر حسب طول موج را نشان می دهد درطول موج ۳۱۰ نانومتر با افزایش غلظت کروم(+۳) شدت جذب هم بیشتر می شود و شکل ۷ نمودار کالیبراسیون یون فلز کروم در غلظت های مختلف را نشان می دهد.که طبق نمودار رنج خطی خوبی ناحیه ppm 700-۴ (R^2=0.9978) با حد تشخیص 1 ppm از خود نشان می دهدکه نشان دهنده حساسیت خوب نانوکامپوزیت نسبت به فلزکروم است.





شکل۷- نمودار کالیبراسیون نانو حسگر -Fe₃O₄ @ Pectin @ MAM GQD با غلظت های مختلف از فلز کروم

جنبه مهم این نانوکامپوزیت های مغناطیسی هسته پوسته توانایی آنها برای جدا شدن در حضور میدان مغناطیسی برای استفاده در تصفیه آب بعدی است ، در نتیجه باعث کاهش اثرات زیست محیطی آنها در فاز آبی می شود. یک نکته مهم توانایی حذف کامل نانوکامپوزیت ها از آب تصفیه شده برای جلوگیری از آن است که خود به عنوان یک آلاینده عمل کنند. نانوکامپوزیت های مغناطیسی جداشده توسط آهنربا را دوباره می توان با HCL و NaOH یک دهم مولار شستشو داده و مجددا مورد استفاده قرار داد. در این پروژهش نانوکامپوزیت های مغناطیسی جداشده توسط آهن ربا با HCL شستشو داده شدند وسپس نانوکامپوزیت های جداشده برای استفاده مجدد دیسپرس شدند .طبق شکل۸ بازده بازیابی با چرخه های بازسازی کاهش یافت و پس از ۵ دوره به ۷۰ درصد رسید.



شکل ۸- بازده بازیابی با تغییر چرخه.

نتیجه گیری

در این کار ، ما یک حسگر نوری ساده و با کارایی بالا را بر اساس ساختار مغناطیسی هسته-پوسته برای تشخیص یونهای

Cr^{+3} در یک محلول آبی توصیف کردیم. در این راستا ، نانو سنسور هسته پوسته Fe_3O_4 @ Pectin-MAM @ GQD در چند مرحله ساده که ابتدا به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و سپس ایجاد پیوند شیمیایی در محیط بازی سنتز شده است. تهیه موفقیت آمیز نانوحسگر توسط تکنیک های FT-IR، AFM، SEM تأیید شد. در تشخیص نوری یونهای Cr^{+3} ، مشاهده دو قله اضافی در ۳۰۵ و ۴۰۵ نانومتر در طیف UV-vis به دلیل برهمکنش نانوسنسور با یون های کروم(۳+) مشاهده شد.در نتیجه ، یونهای Cr^{+3} می توانند توسط این نانوسنسور شناسایی شوند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت مالی از این تحقیق صمیمانه تشکر می کنند.

منابع

[1]. F. Fu, Q. Wang, Journal of environmental management, 92 407-418 (2011).

[2]. N. Bolan, A. Kunhikrishnan, R. Thangarajan, J. Kumpiene, J. Park, T. Makino, M.B. Kirkham, K. Scheckel, *Journal of hazardous materials, 266*: 141-166 (2014).

[3]. M.K. Aroua, S. Leong, L. Teo, C.Y. Yin, W.M.A.W. Daud, *Bioresource Technology, 99:* 5786-5792 (2008).

[4]. F. Parvin, S.Y. Rikta, S.M. Tareq, Application of nanomaterials for the removal of heavy metal from wastewater, Nanotechnology in water and wastewater treatment, Elsevier, 2019, 137-157.

[5]. F. Salimi, M. Kiani, C. Karami, M.A. Taher, *Optik, 158:* 813-825 (2018).

[6]. K.M. Chahrour, F. Yam, A. Eid, A.A. Nazeer, International J*ournal of Hydrogen Energy, 45:* 22674-22690 (2020).

[7]. M. Faraz, A. Abbasi, F.K. Naqvi, N. Khare, R. Prasad, I. Barman, R. Pandey, *Sensors and Actuators B: Chemical, 269:* 195-202 (2018).

[8]. W. Jin, H. Du, S. Zheng, Y. Zhang, *Electrochimica Acta, 191:* 1044-1055 (2016).

[9]. H. Traboulsi, C. Awada, A*CS omega, 5:* 31352-31361 (2020).

[10]. C. Durgadas, C. Sharma, K. Sreenivasan, *Analyst, 136* 933-940 (2011).

[11]. Y.-C. Yeh, B. Creran, V.M. Rotello, *Nanoscale, 4:* 1871-1880 (2012).

[12]. Y. Guo, L. Zhang, S. Zhang, Y. Yang, X. Chen, M. Zhang, B*iosensors and bioelectronics, 63:* 61-71 (2015).

[13]. P. Ju, Q. Su, Z. Liu, X. Li, B. Guo, W. Liu, G. Li, Q. Wu, *Journal of Materials Science, 54:* 851-861 (2019).

[14]. H. Cheng, Y. Zhao, Y. Fan, X. Xie, L. Qu, G. Shi, *Acs Nano, 6:* 2237-2244 (2012).

[15]. T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, P*rogress in polymer science, 35:* 1350-1375 (2010).

[16]. H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, *Macromolecules, 43:* 6515-6530 (2010).

[17]. R. Mohammadi, A. Saboury, S. Javanbakht, R. Foroutan, A. Shaabani, *European Polymer Journal, 153:* 110500 (2021).

Fe_3O_4 @ Pectin-MAM@GQD Core-Shell Nanoparticle for Detection of Cr^{+3} Ions in Aqueous Solution

Mehdi Barzegarzadeh, Mohammad Sadegh Amini-Fazl*, Hossein Nasrizadeh

Advanced Polymer Material Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract*:*

The present work Magnetic Fe_3O_4@Pectin polymethacrylamide@graphene quantum dot (Fe_3O_4@Pectin-MAM@GQD) nanocomposite with a core-shell structure have been successfully synthesized *via* free radical polymerization. It is used for detection of Cr^{+3} ions in aqueous solutions. This method is based on increasing the UV-vis absorbance intensity of Fe_3O_4@Pectin-MAM@GQD nanosensor with Cr^{+3} ions due to their strong interaction. The characterization of the prepared materials was considered through SEM, FT-IR, and AFM techniques. It was showed a good linear correlation between the absorbance intensity of nanosensor and the concentrations of Cr^{+3} in the range from 4 to 700 ppm. Remarkably, this optical sensor with a high sensitivity allows the detection of an aqueous Cr^{+3} solution up to 1 ppm. An important feature of this magnetic core-shell (Fe_3O_4@Pectin-MAM@GQD) nanosensor is their possibility to be magnetically separated and regeneration by treatment with a solution of HCL for application in further water treatment, therewith reducing their environmental problem in the aqueous solutions.

Keywords: Graphene quantum dot; Heavy metal detection; Pectin; Polymethacrylamide; Nanosensor

*Corresponding author: ms.amini@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۱۰۴

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت هیدروژل متخلخل بر پایه آلژینات – متاکریلیک اسید – گرافن اکسید برای حذف مالاشیت سبز از محلول های آبی

محمد صادق امینی فضل*، مهسا ناصری

آزمایشگاه پیشرفته تحقیقات مواد پلیمری ، گروه شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی ، دانشگاه تبریز ، تبریز ، ایران

چکیده: *در این تحقیق ، هیدروژلهای متخلخل نانوکامپوزیتی سدیم آلژینات-متاکریلیک اسید در حضور گرافن اکسید (GO) سنتز شدند. در طول سنتز هیدروژل متخلخل نانوکامپوزیتی ، GO (به روش اصلاح شده هامر)سنتز شد که توانایی جذب رنگ را تا ۱۴۹ میلی گرم در گرم افزایش داد. حداکثر جذب رنگ در شرایط بهینه شده برای رنگ مالاشیت سبز از ۸۷ به ۹۶درصد افزایش یافته است.نانوکامپوزیت های سنتز شده با استفاده از FTIR وSEMارزیابی شدند. برای بررسی روند جذب از روشهای مختلفی استفاده شد. نتایج نشان داد که روند جذب را می توان با معادلات فروندلیچ نشان داد و سینتیک جذب را می توان با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم توصیف کرد. ترمودینامیک نیز یک مکانیسم خود به خودی و گرماگیر است.*

واژه های کلیدی:۱- *نانوکامپوزیت متخلخل ۲- آلژینات ۳- متاکریلیک‌اسید ۴- گرافن‌اکسید ۵- مالاشیت سبز*

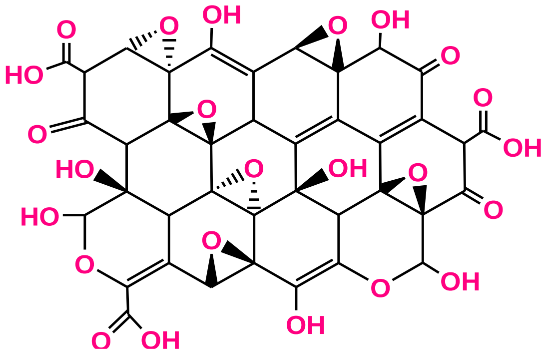
مقدمه

با انقلاب صنعتی، ادامه توسعه اقتصادی، افزایش جمعیت جهانی و تغییرات آب و هوایی، تهدید آلاینده‌های آب با غلظت های مختلف در آب‌ها (از جمله آب آشامیدنی، آب‌های زیرزمینی و آب‌های سطحی) برای محیط زیست و سلامت انسان به یک مسئله جدی در سراسر جهان تبدیل شده است. در این میان آلودگی شدید مواد آلی برای محیط زیست به یک تهدید خطرناک برای سلامتی کل زندگی و محیط زیست تبدیل می‌شود[۱] .رنگ‌ها نوعی ماده آلی محلول در آب هستند که کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف دارند. ساختارهای مولکولی آروماتیک پیچیده آن‌ها موجب پایداری بیشتر و تجزیه بیولوژیک آن‌ها را دشوارتر می‌سازد. با این وجود غلظت بسیار کم رنگ در پساب بسیار قابل ملاحظه است و محصولات تخریب این رنگ‌ها غالباً سرطان‌زا هستند[۲]. روش‌های مختلف حذف رنگ را نشان می‌دهد برخی از این روش‌ها داری معایبی از جمله هزینه بالا، نیمه عمرکوتاه، تشکیل محصولات جانبی، تولید لجن غلیظ، تولید متان و سولفید هیدروژن، آزاد سازی آمین‌های آروماتیک و یا برای برخی از رنگ‌ها کاربرد ندارند[۳]. بسیاری از روش‌های شیمیایی و فیزیکی و بیولوژیکی مانند جذب، اکسیداسیون و کاهش شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی و تخریب فوتوکاتالیستی برای تصفیه فاضلاب استفاده شده اند [۴]. جذب امروزه به عنوان روشی مؤثر و اقتصادی برای تصفیه فاضلاب از آلودگی‌ها شناخته شده است و در بسیاری موارد پساب تصفیه شده با کیفیت بالا تولید می‌کند[۵].به طور کلی جذب با استفاده از کربن فعال، جاذب‌های نانوذره، جاذب‌های کم هزینه [۶] خاکستر لجن، خاک رس، زئولیت، پلیمرهای طبیعی از منابع تجدیدپذیر[۷] و سیستم‌های تصفیه آب مبتنی بر هیدروژل و ... انجام می‌شود[۴].

*ms.amini@tabrizu.ac.ir

هیدروژل‌ها گروهی از مواد پلیمری هستند که از شبکه‌های سه بعدی تشکیل شده و ساختار آبدوستی، آنها را قادر به نگه داشتن مقادیر زیادی آب می‌کند[۸]. به طوری که میتوانند تا هزاران برابر وزن خشک خود را آب جذب کنند[۹]. به هنگام تورم، نرم و لاستیکی هستند و به بافت زنده شباهت بسیاری دارند[۸].آن‌ها به صورت هوشمندانه در برابر نوسانات محرک‌های محیطی (قدرت یونی، pH، دما، حضور آنزیم، میدان الکتریکی و غیره) به صورت کاهش یا افزایش حجم پاسخگو هستند[۱۰]. تورم سوپرجاذب‌های متخلخل می‌تواند در عرض چند دقیقه و حتی چند ثانیه به تعادل برسد. از آنجا که منافذ، باز و به هم پیوسته اند، میزان تورم مستقل از اندازه آنها در حالت خشک است. در حالت متورم، به دلیل این که بیشتر حجم هیدروژل را آب تشکیل میدهد کسر بسیار کمی از پلیمر وجود دارد بنابراین با فشار بسیار کم به راحتی از هم جدا می‌شوند و استحکام پایینی دارند [۱۱].با وجود مزایای زیاد هیدروژل‌ها، اغلب دارای قدرت مکانیکی پایین و خواص پاسخ‌دهی ضعیف هستند. خصوصیات هیدروژل‌ها مانند قدرت مکانیکی، حرارتی، نوری، الکتریکی، پاسخ دهی و اصطکاک را می‌توان با استفاده از فرم نانوکامپوزیت هیدروژل بهبود داد[۱۲]. هیدروژل‌های نانوکامپوزیت با استفاده از پلیمرهای آلی شبکه ای شده فیزیکی و شیمیایی با نانو مواد تهیه می‌شوند. ترکیب نانومواد معدنی سخت در ماتریس پلیمری آلی نرم باعث افزایش خواص هیدروژل‌های نانوکامپوزیت می‌شود. نانوذرات مبتنی بر کربن (نانولوله‌های کربنی، گرافن، نانودیاموندها)، نانوذرات پلیمری، نانوذرات معدنی/ سرامیک (هیدروکسی آپاتیت، سیلیس، سیلیکات) که با استفاده از شبکه پلیمری برای به دست آوردن هیدروژل‌های نانوکامپوزیت تهیه می‌شوند [۱۳]. اکسیدگرافن یک مشتق محلول در آب دو بعدی از گرافن، دارای حلالیت بهتر و گروه‌های کاربردی‌تر از گرافن است که برای اصلاح بیشتر مناسب‌تر است[۱۴].در مقایسه با گرافن، گرافن‌اکسید دارای مقادیر زیادی اتم اکسیژن مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیلیک و کربونیل در لبه‌ها و اپوکسی روی سطح است، بنابراین گرافن اکسید بسیار آبدوست تر از گرافن بوده و می‌تواند تعلیق‌های کلوئیدی پایدار را تشکیل دهد[۱۵, ۱۶](شکل ۱). این گروه‌های عاملی گرافن‌اکسید موجب افزایش قابلیت جذب و مقاومت مکانیکی هیدروژل‌های پلیمری می‌شود[۱۶].

در این مطالعه ما با افزودن عامل تخلخل بر هیدروژل موجب متخلخل سازی هیدروژل شده ایم که وجود این تخلخل موجب افزایش سرعت جذب می شود. همچنین به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌داربه موجب حضور گرافن اکسید در نانوکامپوزیت موجب افزایش میزان جذب آب و رنگ شده است.



شکل ۱- ساختار مولکولی گرافن اکسید

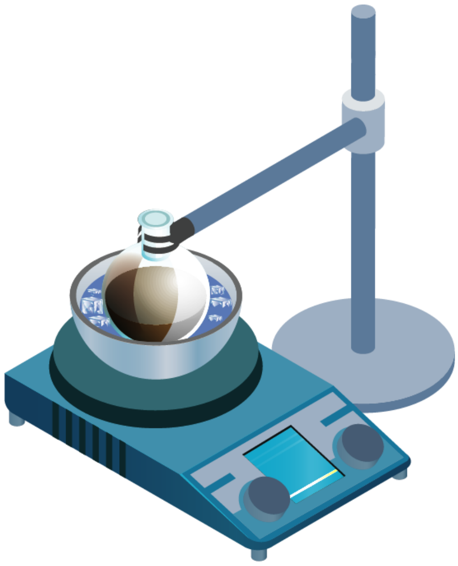
بخش تجربی

برای سنتز هیدروژل متخلخل ، سدیم آلژینات از جلبک های قهوه ای با ویسکوزیته متوسط (SA) ، پرسولفات آمونیوم (APS) ، N ،N-متیلن-بیساکریل آمید (MBA) از سیگما آلدریچ خریداری شد. متاکریلیک اسید (MAA) ، استون از Merck خریداری شده است. برای تهیه اکسید گرافن ، اسید نیتریک (HNO_3) ، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ، اسید کلریک (HCL) ، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) از Merck خریداری شد. اسید سولفوریک (H_2SO_4) از SAMCHUN بدست آمده است.

سنتز گرافن اسید

اکسیدگرافن به روش هامرز اصلاح شده سنتز گردید. بدین صورت که ۱ گرم پودر گرافن به بالن ته‌گرد ۲۵۰میلی‌لیتری که حاوی ۱۲۰میلی‌لیتر اسیدسولفوریک ۹۸درصد و ۲۰ میلی‌لیتر اسیدنیتریک ۶۵ درصد واقع در حمام یخی اضافه گردید. همانطور که مخلوط به شدت همزده شد، ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی

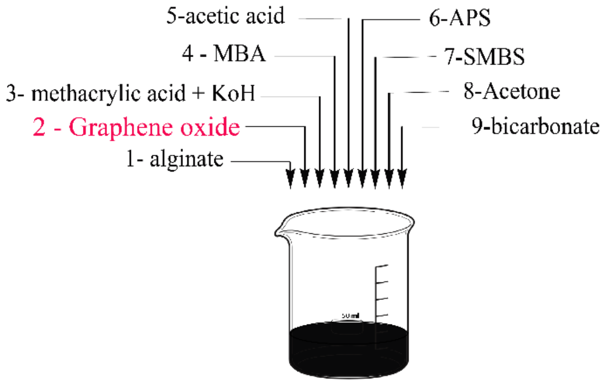
به محلول اضافه گردید. بعد ۱۰دقیقه حمام یخی برداشته شد در داخل حمام روغنی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس گذاشته شد تا به مدت ۱۸ ساعت همزده شود. بعد ۱۸ ساعت بالن واقع در حمام روغن برداشته شد تا به دمای محیط برسد، سپس ۱۳۰میلی‌لیتر یخ و۱میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید به محلول اضافه گردید، بلافاصله محلول رنگ قهوه ای مایل به سیاه به خود گرفت در مرحله آخر سانتریفیوژگردید تا رسوب اکسید گرافن سنتز شده بدست آید و رسوب به دست آمده را بارها با هیدروکلریک اسید، آب مقطر و اتانول شستشو داده و سانتریفیوژ گردید در نهایت رسوب در آون تحت دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک گردید(شکل ۲).



شکل ۲- شماتیک سنتز گرافن اکسید

سنتز نانوکامپوزیت هیدروژل متخلخل

سدیم آلژینات (۰,۵ گرم) در بشر ۵۰ میلی لیتری در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آب مقطر (۵ میلی لیتر)ریخته شد تا محلول همگن به دست آمد. پس از ۱۰ دقیقه ، گرافن اکسید و پس از آن مونومر MAA به همراه محلول NaOH (۶۰٪ خنثی شده) به بشر اضافه شد. سپس MBA، اسید استیک ، APS با فاصله ۵ دقیقه تزریق شد. بعد از ۱۰ دقیقه ، SMBS اضافه شد و در ادامه استون و سدیم متا بی سولفیت به آرامی پس از ۲۰ دقیقه اضافه شد و سرانجام ، بعد از ۵ دقیقه ، واکنش پایان یافت و سامانه به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد و سپس حدود ۲۰ میلی لیتر اتانول اضافه و در اتانول هم زده شد. در پایان ، هیدروژلهای سنتز شده در آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند (شکل ۳).



شکل ۳- شماتیک مراحل سنتز نانوکامپوزیت

مشخصات

برای مطالعه طیف FTIR گرافن اکسید و نانوکامپوزیت در محدوده طیفی cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ ، از طیف سنج Tensor 27 FTIR، Bruker با وضوح ۱ cm^{-1} استفاده شد. پس از آن ، تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از Tescan، MIRA3 FEG-SEM برای گرفتن تصاویر SEM از نمونه های اکسید گرافن و نانوکامپوزیت برای بررسی مورفولوژی سطح و ساختار منافذ به هم پیوسته نانوکامپوزیت انجام شد.

مطالعات رنگ

جهت بهینه‌سازی شرایط آزمایش جذب رنگ مالاشیت‌سبز توسط نانوکامپوزیت، به ترتیب میزان pH و غلظت مورد آزمایش قرار گرفت.بدین منظور در بطری های شیشه ای ۲۵ میلی لیتری ، محلول های رنگی مالاشیت سبز با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر (۱۰ میلی لیتر) با pH مختلف رنگ (۳ تا ۱۱) مخلوط شدند. پس از مخلوط کردن ، محلول ها از بطری خارج شده و فیلتر شدند و غلظت رنگ باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV / vis (Shimadzu) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تجزیه و تحلیل در حداکثر λ مالاشیت سبز یعنی ۶۱۸ نانومتر انجام شد و بازده جذب با استفاده از معادله (۱)محاسبه شد.

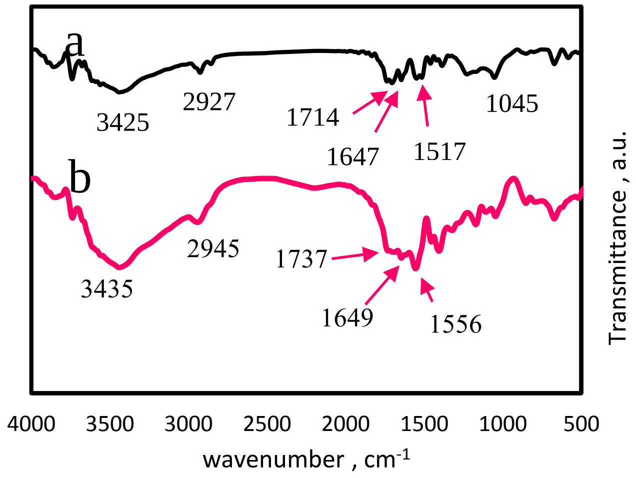
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

در معادله (۱) C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادل رنگ (میلی گرم در لیتر) هستند[۱۷].

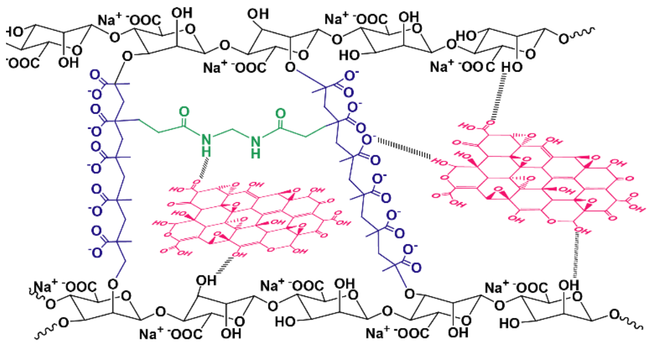
مطالعات طیف FT-IR

برای بررسی تعامل شبکه هیدروژل و گرافن اکسید ، طیف-FT ir گرافن اکسید و نانوکامپوزیت در (شکل ۴a) نشان داده شده است. از طیف گرافن اکسید پیک در cm^{-1} ۳۴۲۵ (ارتعاشات کششی OH- گروه هیدروکسیل)، پیک در cm^{-1} ۲۹۲۷ (ارتعاشات کششیCH-) پیک cm^{-1} ۱۷۱۴ (ارتعاشات C=O گروه کربوکسیل)، پیک cm^{-1} ۱۶۴۷ (ارتعاشات C=O گروه کربونیل)، cm^{-1} ۱۵۱۷ (C=C آروماتیک) و cm^{-1} ۱۰۴۵ (C-O گروه آلکوکسی) می باشد[۱۶, ۱۸, ۱۹]. وجود گروه های عاملی اکسیژن دار، همانطور که در (شکل ۵) نشان داده شده است ، اکسید گرافن را بسیار آب دوست می کند که موجب بهبود سازگاری ماتریس گرافن اکسید و هیدروژل می شود [۲۱].

در طیف نانوکامپوزیت (شکل ۴b) پیک در cm^{-1} ۳۴۳۵ مربوط به ارتعاشات کششی OH–،پیک در cm^{-1} ۲۹۴۵ مربوط به ارتعاشات کششی C-H، پیک cm^{-1} ۱۷۳۷و cm^{-1} ۱۶۴۹ به گروه های کربوکسیل و کربونیل نسبت داده شدو پیک cm^{-1} ۱۵۵۶نیز مربوط به پیوندهای C = C بود و وجود اکسید گرافن در نانوکامپوزیت باعث افزایش شدت اوج شد.



شکل ٤- طیف FT-IR مربوط به a)گرافن اکسید b)نانوکامپوزیت

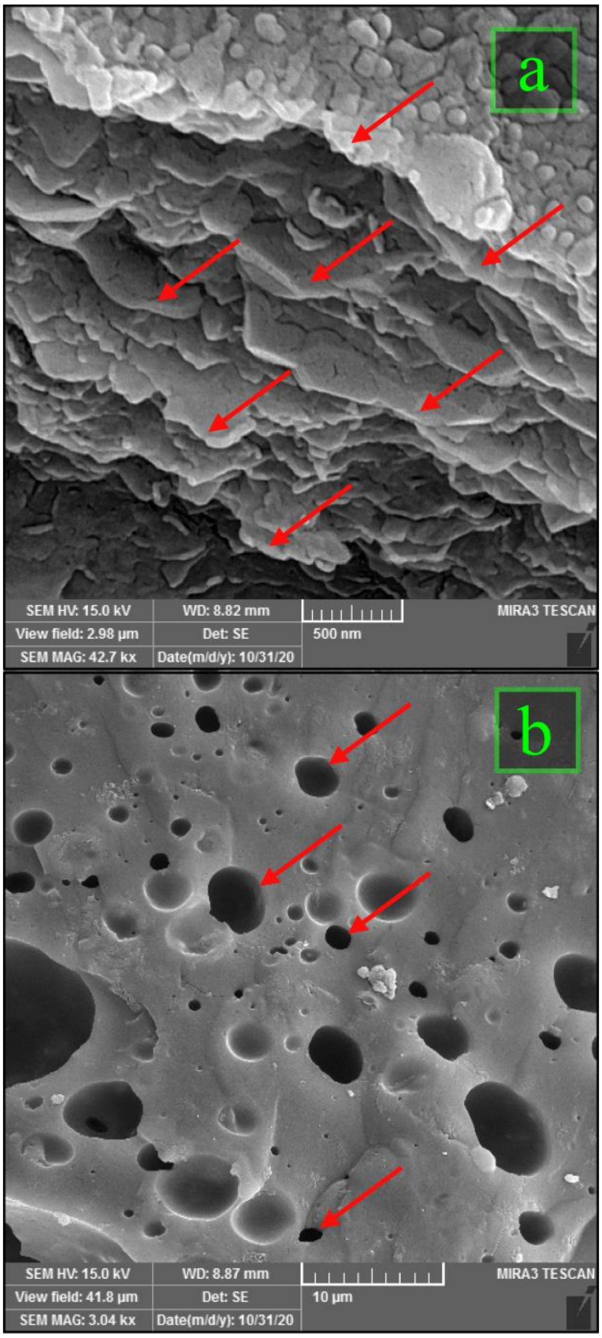


شکل ۵- شماتیک ساختار نانوکامپوزیت

مطالعات SEM

همانطور که در (شکل ۶a) نشان داده شده است ، اکسید گرافن دارای ساختاری لایه ای با سطح صاف همراه با چین و چروک است. [۲۰].ورق های اکسید گرافن سنتز شده دارای ابعاد جانبی زیاد و ضخامت کم در حد چند نانومتر هستند. نتایج نشان می دهد که صفحات نانو اکسید گرافن با لایه برداری خوب با موفقیت سنتز شده اند [۱۹]. نانوکامپوزیت های هیدروژل حاوی اکسید گرافن دارای یک مورفولوژی مقطعی با منافذ و سوراخ های بهم پیوسته در داخل و خارج ساختار هیدروژل هستند که نشان می دهد ورق های اکسید گرافن به طور همگن در ماتریس پلیمر

پراکنده شده اند و فعل و انفعالات سطحی بین گرافن‌اکسید و ماتریس وجود دارد[۱۹, ۲۱]. (شکل ۶b).

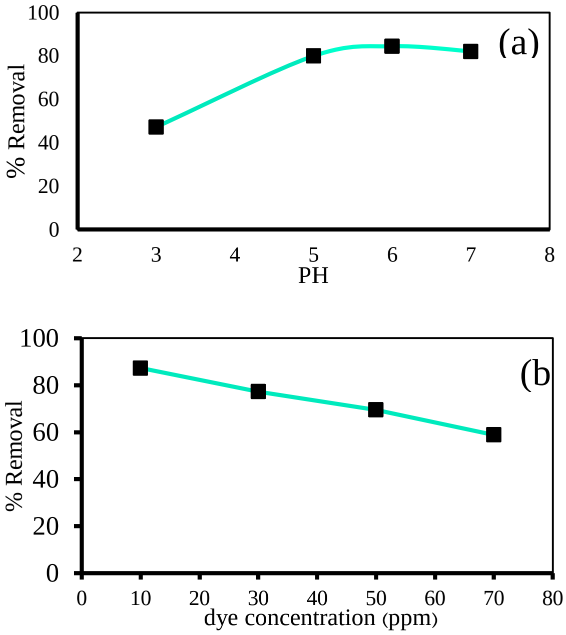


شکل ٦- تصاویر SEM مربوط به a)گرافن اکسید b)نانوکامپوزیت

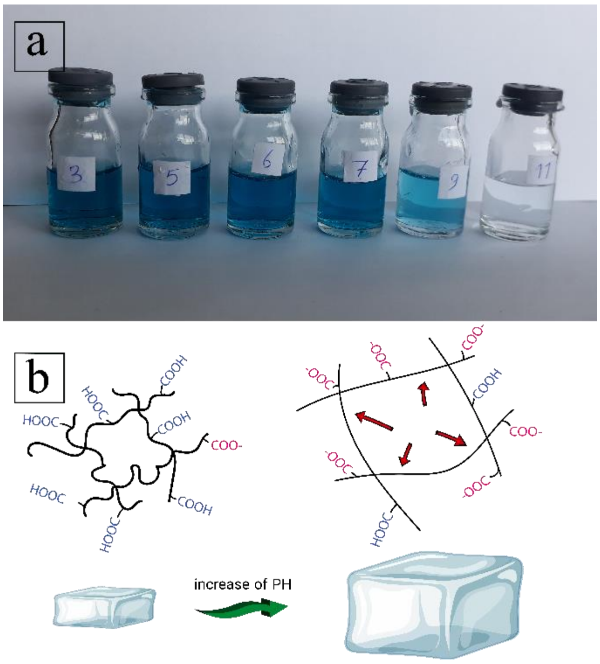
نتایج و بحث

اثر pH بر جذب رنگ

در طی فرآیند جذب ، pH محلول یک پارامتر مهم است. در (شکل ۸a) تغییر درصد حذف مالاشیت سبز از محلول های آبی در مقابل pH از ۳ به ۱۱ را نشان می دهد . هنگامی که pH رنگ ها قبل از افزودن جاذب تنظیم می شدند ، مشخص شد که pH های بیشتر از ۷ مطابق شکل ۸a دچار تجریب شدند (۹ و ۱۱ pH به ترتیب ۳۰ درصد و ۹۷ درصد تخریب شد). در مطالعات دیگر مشخص شده است که رنگ مالاشیت سبز در pH های بالا تخریب می شود [۲۲] . در نتیجه ، تحقیقات ما به pH ۳ تا ۷ محدود شد(شکل ۷a). +H ممکن است با کاهش pH در محدوده های اسیدی با یونهای رنگ برای مکانهای جاذب رقابت کند. از این رو ، گروههای عاملی جاذب پروتون دار می شوند و باعث می شود که رنگ و مولکولهای جاذب هر دو را دفع کنند. در نتیجه ، در pH پایین ، ظرفیت جذب کاهش می یابد. به دلیل فعل و انفعالات الکترواستاتیکی قوی بین جاذب و رنگ ، افزایش pH از ۳ به ۷ برای هر دو رنگ ، یعنی در مقادیر pH خنثی ، ظرفیت جذب بسیار زیاد است[۱۹, ۲۳]. (شکل ۸ b).



شکل ۷- a)تاثیر pH بر محلول رنگ مالاشیت سبز b)تاثیر غلظت اولیه رنگ بر جذب رنگ توسط جاذب



شکل ۸- a)تاثیر pH بر محلول رنگ مالاشیت سبز قبل از افزودن جاذب b)تغییرهیدروژل درpH بالا

تاثیر غلظت اولیه رنگ

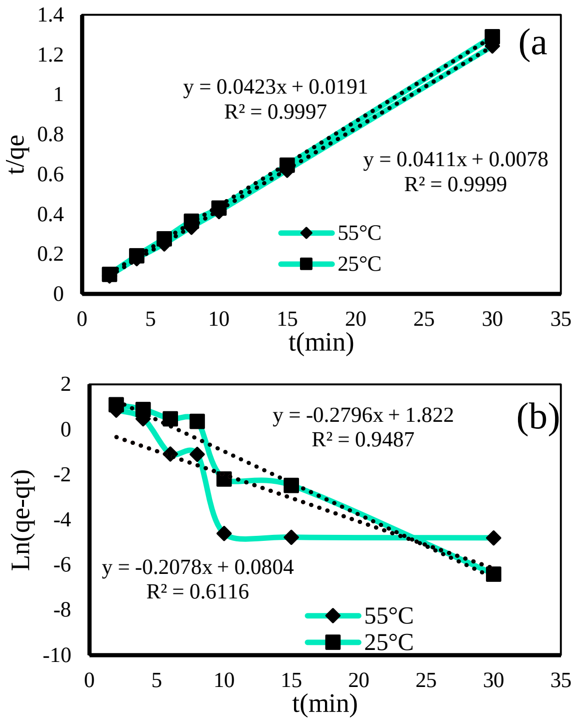
اثر غلظت محلول مالاشیت سبز بر جذب توسط جاذب در (شکل ۷b) نشان داده شده است. در این آزمایشات ، مقدار نانوکامپوزیت ثابت بود (۴ میلی گرم نانوکامپوزیت در ۱۰ میلی لیتر محلول رنگ) ، در حالی که غلظت رنگ از ۱۰ تا ۷۰ میلی گرم در لیتر متفاوت بود. در غلظت‌های پایین رنگ حذف بیشتر رنگ می‌تواند به دلیل وجود و دسترسی سایتهای جذب کافی در جاذب باشد. با این حال، با افزایش غلظت رنگ، محل‌های جذب با مولکول‌های رنگ اشباع شدند، در نتیجه جذب مولکول‌های رنگ کاهش یافت[۲۴]. به عبارتی با افزایش غلظت مواد رنگی، مراکز فعال خالی بر روی سطح جاذب به سرعت پر شدند[۲۵].

سینتیک جذب

اثر زمان تماس بر عملکرد جذب نانوکامپوزیت در غلظت های مختلف رنگ مالاشیت سبز (۱۰ تا ۷۰ میلی گرم در لیتر) بررسی شد. داده های جذب با استفاده از مدل های جنبشی مانند شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تجزیه و تحلیل شد. فرم خطی مدل شبه مرتبه اول است:

$$\mathrm{Ln}(q_e - q_t) = \mathrm{Ln}q_e - k_1 t \qquad (۲)$$

در معادله (۲)، k_1 ثابت مرتبه اول برحسب (min^{-1})، q_e و q_t به ترتیب مقدار جاذب وگونه جذب شده در جاذب در تعادل در هر زمان (t) است. مقدار k_1 از شیب نمودار بین $\log(q_e - q_t)$ در t در دماهای مختلف ارزیابی شد[۲۶].



شکل ۹- a) نتایج حاصل از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول b) نتایج حاصل از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

فرم خطی مدل شبه مرتبه اول به صورت معادله (۳) است:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \qquad (۳)$$

در معادله (۳) فرم غیر خطی مدل شبه مرتبه دوم که k_2 ثابت مرتبه دوم برحسب (min^{-1}) است[۲۶].

نتایج حاصل درجدول ۱ نشان داد که سینتیک جذب رنگ بر نانوکامپوزیت از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

جدول ۱- نتایج حاصل از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم

	T	K_1	q_e	R^2
سینتیک شبه مرتبه اول	298.2	0.2078	1.083	0.61
	328.2	0.2796	1.184	0.94
	T	K_2	q_e	R^2
سینتیک شبه مرتبه دوم	298.2	0.007	24.33	0.99
	328.2	0.019	23.64	0.99

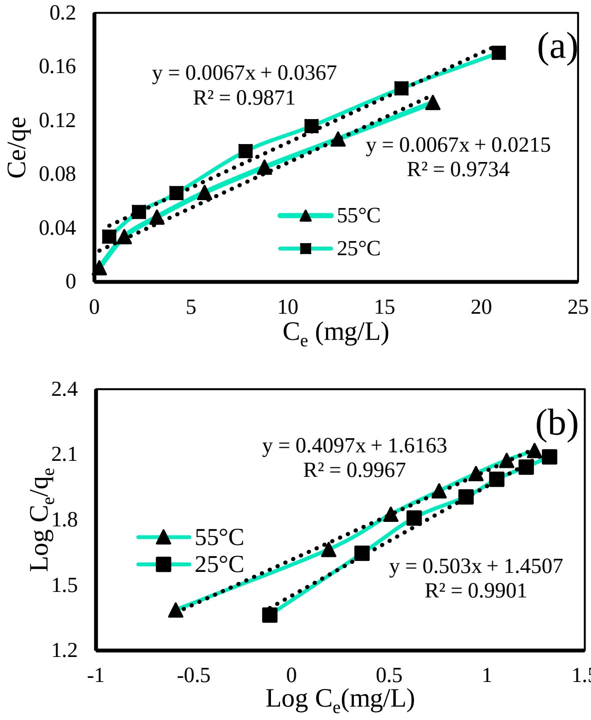
ایزوترم جذب

شناخت در مورد ایزوترم‌های جذب اولین و مهمترین مرحله در طراحی فرآیند جذب است. ثابت‌های ایزوترمی جذب و تعامل جاذب با ماده جذب شونده را توضیح می دهد [۲۶].برای تعیین ظرفیت جذب تعادلی نانوکامپوزیت هیدروژل برای رنگ مالاشیت سبز، ایزوترم جذب در دو مدل لانگمویر و فرندلیچ در دو دمای مختلف (۲۵ درجه سانتیگراد و ۵۵ درجه سانتی گراد) اندازه گیری شد).

ایزوترم لانگمویر تصور می‌کند که سطح جاذب همگن است و تمام سایت‌های جذب معادل هستند، بنابراین یک لایه جاذب در سطح جاذب تشکیل می‌شود[۲۷]. فرم خطی معادله مدل ایزوترم لانگمویر به صورت زیر است:[28].

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{Ce}{q_m} \qquad (۴)$$

در معادله(۴)، Ce غلظت تعادل ماده حل شده بر حسب (mg/L)، qe مقدار جذب شده در تعادل بر حسب (mg/g)، q_m ثابت مربوط به ظرفیت جذب (mg/g) و K_L انرژی جذب بر حسب (L/mg) است.



شکل ۹- a) نتایج حاصل از مدل ایزوترم لانگمویر b) نتایج حاصل از مدل ایزوترم فرندلیچ

مدل فرندلیچ فرض می‌کندکه جذب مولکول رنگ در یک سطح ناهمگن (انواع مختلفی از سایت‌های جذب در سطح موجود است) توسط جذب چند لایه رخ می‌دهد و با فرم غیر خطی زیر نشان داده می‌شود (فرندلیچ ، ۱۹۰۶)[۲۷, ۲۹].فرم خطی مدل فرندلیچ به صورت زیر است:

$$\log qe = \log K_f + \frac{1}{n}\log Ce \qquad (۵)$$

در معادله(۵)، K_f و n ثابت‌های فروندلیچ هستند[۲۶].

جدول ۲- پارامترهای جذب ایزوترم لانگمویر مالاشیت سبز بر روی نانوکامپوزیت

مدل ایزوترم لانگمویر				
T	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
55°C	149.25	0.000144	0.97	0.990-0.998
25°C	149.25	0.000246	0.98	0.995-0.999

مطابق (جدول ۲ و جدول ۳) داده های حاصل از ایزوترم جذب مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مدل ایزوترم فروندلیچ دارای مقدار R^2 بالاتری نسبت به مدل ایزوترم لانگمویر است که نشان می دهد داده های آزمایشی به بهترین وجه با مدل فروندلیچ متناسب است. در نتیجه ، در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد ، حداکثر ظرفیت جذب MG نانوکامپوزیت ۱۴۹ میلی گرم در گرم محاسبه شد. (جدول ۲)

جدول ۳- پارامترهای جذب ایزوترم فرندلیچ مالاشیت سبز بر روی نانوکامپوزیت

مدل ایزوترم فرندلیچ			
T	R^2	K_f (mg/g)	n
55°C	0.99	0.208	2.44
25°C	0.99	0.166	1.99

ترمودینامیک رنگ

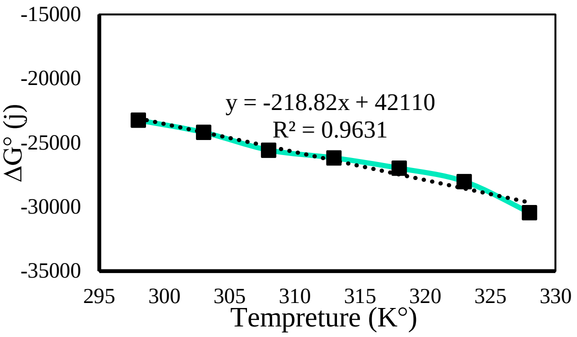
مطالعات ترمودینامیکی برای کشف ماهیت فرآیند جذب بسیار مهم است زیرا تعیین‌کننده امکان و مکانیسم فرآیند جذب است[۳۰]. به عبارتی خودبه خودی بودن فرآیند جذب توسط پارامترهای مهم ترمودینامیکی تعیین می‌شود[۳۱]. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییر انرژی آزاد (ΔG)، تغییر آنتالپی (ΔH) و تغییر آنتروپی (ΔS)، از تغییر ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_0) با دما محاسبه شد.

$$K_0 = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{v}{m} \qquad (۶)$$

$$\Delta G^\circ = -RTLn(K_0) \qquad (۷)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (۸)$$

در معادله (۶)و(۷)، K_0 ضریب تعادل ($mg.l^{-1}$)، R ثابت جهانی گاز(۸/۳۱۴ J/mol.K) و T دمای مطلق (K) است.



شکل ۱۰- a) نتایج حاصل از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول b) نتایج حاصل از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

با توجه به نتایج حاصل از جدول ۴، مقادیر ΔG منفی ماهیت خود به خودی فرآیند جذب رنگ‌ها را تضمین می‌کند و افزایش |G| با دما به این معنی است که دمای بالاتر جذب را تسهیل می‌کند [۳۲]. مقادیر مثبت ΔS° نشان دهنده افزایش درجه بی نظمی در رابط جامد/مایع در طول جذب است. مقادیر کم ΔH شواهد واضحی را نشان می‌دهد که برهم کنش بین رنگ‌ها و جاذب ضعیف بود.بر این اساس نتیجه گرفتیم که جذب رنگ توسط نانوکامپوزیت یک فرآیند جذب فیزیکی است. مقادیر مثبت ΔH° نشان می دهد که جذب گرماگیر است و منفی یک فرآیند گرمازا است. مقدار منفی تغییر آنتروپی استاندارد نشان دهنده کاهش تصادفی بودن در رابط محلول جامد در طی فرآیند جذب است و مقادیر مثبت بی نظمی افزایش می‌یابد.

جدول ٤- پارامترهای حاصل از ترمودینامیک جذب

T (K)	ΔG°	ΔH°
298.2	-23248	42.11
303.2	-24193	**ΔS°**
308.2	-25579	218.82
313.2	-26182	**R^2**
318.2	-26988	0.96
323.2	-28021	
328.2	-30437	

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی نانوکامپوزیت هیدروژل متخلخل متاکریلیک‌اسید بر پایه سدیم‌آلژینات حاوی گرافن‌اکسید سنتز و بهینه گردید و جهت جذب رنگ مالاشیت سبز مورد استفاده قرار گرفت. شرایط بهینه حذف رنگ مالاشیت‌سبز در غلظت ppm ۱۰رنگ، حجم محلول ۱۰میلی‌لیتر، pH برابر با ۶، مقدار جاذب ۴میلی‌گرم، زمان تماس۴دقیقه و دمای۵۵ درجه سانتیگراد با q_m برابر با۲۵ mg/g به دست آمد. با بررسی مدل‌های ایزوترمی در دمای محیط (۲۵°C) با q_mهای بسیار نزدیک به دمای بهینه شده (دمای ۵۵°C) به دست آمد. مقدار حداکثر مقدار حذف توسط جاذب در شرایط بهینه برای رنگ مالاشیت سبز ۹۶٪ کسب شد. تمامی پیوندهای آلژینات - متاکریلیک‌اسید و گرافن‌اکسید توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FT-IR)، سطوح متخلخل نانوکامپوزیت وصفحات لایه لایه گرافن‌اکسید سنتز شده، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تایید گردید. جهت بررسی فرایند جذب سطحی از مدل‌های ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ استفاده شد و مشاهده شد فرایند جذب از مدل فرندلیچ و در بررسی سینتیک جذب مشاهده شد که از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی میکنند. همچنین توسط ترمودینامیک جذب گرماگیر و خود به خودی بودن فرایند اثبات گردید.

منابع

[1] Lu, F. and D. Astruc, Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. C*oordination Chemistry Reviews,. 408:* 213180. (2020)

[2] Shalla, A.H., M.A. Bhat, and Z. Yaseen, Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A conceptual overview. J*ournal of environmental chemical engineering,. 6(5):* 5938-5949.(2018)

[3] Yagub, M.T., et al., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science,. 209:* 172-184. (2014)

[4] Verma, A., et al., Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, (2020).

[5] Fu, F. and Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. J*ournal of environmental management,. 92(3):* 407-418.(2011)

[6] Ahmad, A., et al., Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC advances*, 2015. 5(39): 30801-30818.

[7] Li, X., et al., Adsorption and photocatalysis assisted optimization for drug removal by chitosan-glyoxal/Polyvinylpyrrolidone/MoS2 nanocomposites. I*nternational journal of biological macromolecules,. 136*: 469-475. (2019)

[8] Ahmed, E.M., Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of advanced research,. 6(2):* 105-121. 2015

[9] Hoffman, A.S., Hydrogels for biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, 2012. 64: 18-23.

[10] Singh, S.K., A. Dhyani, and D. Juyal, Hydrogel: Preparation, Characterization and Applications. The Pharma Innovation,. 6(6, Part A): p.. 2017

[11] Maiti, S. and B. Sa, Polysaccharide-based superporous hydrogels for therapeutic purposes, in Functional Polysaccharides for Biomedical Applications. Elsevier. 95-130. 2019,

[12] Kabiri, K., et al., Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer Composites, 32(2):* 277-289. 2011.

[13] Feksa, L.R., et al., Hydrogels for biomedical applications, in Nanostructures for the Engineering of Cells, *Tissues and Organs. Elsevier.* 403-438. 2018,

[14] Xing, R., et al., Co-assembly of graphene oxide and albumin/photosensitizer nanohybrids towards enhanced photodynamic therapy. *Polymers,. 8(5):* 181. 2016

[15] Chen, X., X. Hai, and J. Wang, Graphene/graphene oxide and their derivatives in the separation/isolation and preconcentration of protein species: A review. *Analytica chimica acta,. 922:* 1-10. 2016

[29] Ghorai, S., et al., Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. *Bioresource technology, 144:* 485-491. 2013.
[30] Pakdel, P.M. and S.J. Peighambardoust, A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of environmental management, 217:* 123-143. 2018.
[31] El Haddad, M., Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Taibah University for Science, 10(5):* 664-674. 2016.
[16] Jafari, Z., et al., Synthesis and application of chitosan/tripolyphosphate/graphene oxide hydrogel as a new drug delivery system for Sumatriptan Succinate. *Journal of Molecular Liquids,. 315:* 113835. 2020
[17] Pourjavadi, A., et al., Preparation of porous graphene oxide/hydrogel nanocomposites and their ability for efficient adsorption of methylene blue. *RSC advances,. 6(13):* 10430-10437. 2016
[18] Ionita, M., M.A. Pandele, and H. Iovu, Sodium alginate/graphene oxide composite films with enhanced thermal and mechanical properties. *Carbohydrate polymers, 94(1):* 339-344. 2013.
[19] Huang, Y., et al., Preparation and swelling properties of graphene oxide/poly (acrylic acid-co-acrylamide) super-absorbent hydrogel nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 401:* 97-106. 2012.
[20] Deng, J.-H., et al., Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal, 226: 1*89-200. 2013.
[21] Fan, J., et al., Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity. *Journal of Materials Chemistry A, 1(25):* 7433-7443. 2013.
[22] Bulut, E., M. Özacar, and İ.A. Şengil, Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and mesoporous materials, 115(3):* 234-246. 2008.
[23] Tang, H., W. Zhou, and L. Zhang, Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. *Journal of hazardous materials, 209:* 218-225. 2012.
[24] Verma, A., et al., Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye. *International Journal of Biological Macromolecules, 148:* 1130-1139. 2020.
[25] Parlayici, Ş., Alginate-coated perlite beads for the efficient removal of methylene blue, malachite green, and methyl violet from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies. Journal of *Analytical Science and Technology, 10(1):* 1-15. 2019.
[26] Dubey, S., D. Gusain, and Y.C. Sharma, Kinetic and isotherm parameter determination for the removal of chromium from aqueous solutions by nanoalumina, a nanoadsorbent. *Journal of Molecular Liquids, 219:* 1-8. 2016.
[27] Sahraei, R., Z.S. Pour, and M. Ghaemy, Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: removal of heavy metals and dyes from water. *Journal of cleaner production,. 142:* 2973-2984. 2017
[28] Huang, L., et al., Study on Fe (III) and Mn (II) modified activated carbons derived from Zizania latifolia to removal basic fuchsin. *Desalination, 286:* 268-276. 2012.

Synthesis and Characterization of Porous Hydrogel Alginate-Methacrylic Acid-Graphene Oxide Nanocomposites for Removal of Green Malachite from Aqueous Solutions

Mohammad Sadegh Amini Fazl, Mahsa Naseri

Advanced Polymer Material Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract*:*

In this research,sodium alginate-methacrylic acid based nanocomposite porous hydrogels were synthesized in the presence of Graphene oxide (GO).during the synthesis of the nanocomposite porous hydrogel, GO (synthesis by hammers method) was introduced, which increased the dye absorption ability to 149 mg/g for green malachite . Max dye absorption potential for green malachite dye increased from 87 % to 96 % under optimized conditions . The synthesized nanocomposites were evaluated using FTIR, SEM . A variety of methods were used to investigate the adsorption process. The results revealed that the absorption process can be represented by Freundlich equations, and the adsorption kinetics can be described by a quasi-second order kinetic model. Thermodynamics is also a random and heat-absorbing mechanism.

Keywords: Hydrogel; Porous; Nanocomposite; Sodium alginate; Methacrylic acid; Malachite green

*Corresponding author: ms.amini@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۱۰۵

ساخت سنسور ساده و ارزان قیمت میکروترازوی کریستال کوارتز (QCM) برای مطالعه حلالیت PVC و تخریب آن در مقابل اشعه UV

ایرج احدزاده*، شقایق بردبار قاضی جهانی، وحید محمدزاده ، حامد نصرتی

آزمایشگاه دستگاهوری الکتروشیمیایی و سیستم های انرژی،گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

چکیده: *با توجه به استفاده گسترده ی PVC در زندگی روزمره و اثرات مخرب نور UV ساطع شده از خورشید بر روی آن، بررسی تخریب این ماده ارزشمند در مقابل نور از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این پژوهش با طراحی، ساخت و بکارگیری یک سنسور QCM ارزان قیمت و موثر میزان حلالیت PVC در حلال THF بررسی شد و با استفاده از روش قطره گذاری و ترسیب PVC روی کریستال کوارتز و پایش تغییرات جرم PVC از طریق ثبت تغییرات فرکانس QCM در مقابل اشعه UV تخریب این ماده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که سنسورطراحی و ساخته شده میتواند برای بررسی روند تخریب PVC در مقابل نور UV و اثر انواع مواد بازدارنده روی PVC مورد استفاده قرار گیرد.*

واژه های کلیدی: *میکروترازوی کریستال کوارتز (QCM)، PVC، تخریب UV*

مقدمه

خورشید ساطع‌کننده پرتو فرابنفش در هر سه باند UVA (۳۲۰ یا ۳۱۵ تا ۴۰۰ نانومتر)، UVB (۲۹۰ تا ۳۱۵ یا ۳۲۰ نانومتر) و UVC (۱۰۰-۲۹۰ نانومتر) به مقدار فراوان است ولی به سبب ویژگی جذب UV در لایه اوزون اتمسفر UVC و مقداری UVB توسط اوزون استراتوسفر در جو زمین جذب میشود و ۹۹ درصد تابش فرابنفشی که به زمین می‌رسد از نوع باند (کمتر مضر) UVA است [1]. تابش طول موج UVA می‌تواند در ساختارهای پلیمری اثر فتوشیمیایی ایجاد کند که منجر به شکسته شدن پیوندهای پلیمر و تخریب برخی از پلیمرها می شود و باعث میشود که پلیمر برای استفاده هایی که نیاز به قرار گرفتن طولانی مدت در معرض نور خورشید دارند، نامناسب باشد. بدیهی است که تیمار منسوجات با تکنیک های جلوگیری از اشعه ماورا بنفش نیز می تواند طول عمر آنها را بهبود بخشد. پلی‌وینیل کلراید یا پی‌وی‌سی (PVC) نوعی پلیمر بسیار پرکاربرد و یکی از ارزشمندترین محصولات صنعت پتروشیمی است و عموما به دلیل ویژگی های ارزان بودن و سرهم‌بندی آسان، در سالهای اخیر جایگزین مواد ساختمان‌سازی سنتی نظیر چوب، سیمان و سفال در بسیاری از

* Irajahadzadeh@gmail.com

مناطق شده‌است. همچنین موارد استفاده دیگری از جمله وینیل سایدینگ، علامت مغناطیسی کارت‌ها، برش عمودی پنجره‌ها، صفحات گرامافون، لوله، لوله‌کشی، کانال و لوازم نصب کردنی، پنجره‌های تاریک (بدون دید) و در شکل نرم آن برای لباس، اثاث یا لوازم داخلی نظیر پرده، کف‌سازی و ساختن سقف، پو سته کابل‌های الکتریکی، توپ‌های بازی سبک‌وزن دارد [۵-۲] . اما مشکلی که وجود دارد مواجهه‌ی طولانی مدت با نور خورشید و برخی از نورهای مصنوعی می‌تواند اثرات نامطلوبی بر استحکام و دوام مواد پلیمری داشته باشد. اشعه ماوراء بنفش می‌تواند پیوندهای شیمیایی را در یک پلیمر تجزیه کند. به این فرآیند، تخریب نوری گفته می‌شود [۶]. به طور کلی، پلیمرها در حضور نور خورشید کیفیت خود را از د ست می‌دهند که منجر به تَرَک‌خوردگی، شکنندگی، گچی شدن، تغییر رنگ یا کاهش خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی، ازدیاد طول و استحکام ضربه می‌شود که این امر باعث بروز صدمات مالی اعم از تخریب ا سکله ها و کامپوزیت های استفاده شده در پشت بام‌ها و نمای ساختمان‌ها و بدنه هواپیماها و همچنین صدمات جانی نیز می‌شود [۹-۷] . تخریب نوری در نتیجه قرار گرفتن در معرض نور ماوراء بنفش در طول موج ۴۰۰-۲۹۰ نانومتر اتفاق می‌افتد. طول موج‌های مختلف بسته به پلیمر می توا ند انواع مختلفی از تخر یب ایجاد کند. از روش QCM برای تعقیب و پایش کاهش جرم ناشی از تخریب پلیمر PVC در مقابل ا شعه‌ی UV ا ستفاده شده ا ست. با ا ستفاده از روش QCM اطلاعات بصورت آنلاین برای بررسی در دسترس است بنابراین می‌توان از این روش به عنوان یک سنسور جرم حساس برای مطالعات مکانیزمی تخریب و اثر پایدارکننده‌ی مواد مختلف در مقابل اشعه UV استفاده کرد.

دستگاه QCM از صفحه ی نازک کوارتز با دو الکترود در دو طرف آن تشکیل شده است که اعمال ولتاژ AC در عرض بلور باعث القای تغییر شکلی در بلور می‌شود و از معادله‌ی ساربری برای ارتباط بین تغییر جرم و تغییر فرکانس در روش QCM استفاده می گردد.

$$\Delta m = -\frac{C}{n}\Delta f \quad \text{معادله ۱}$$

در این معادله، m جرم توده لایه‌ی اضافه شده، f تغییرات فرکانس ناشی از ا ضافه شدن لایه، C ثابت معادله که مربوط به خصو صیات کوارتز است و Nتعداد هارمونیک فرد است و می تواند اعداد ۱،۳،۵،۷و ... باشد [۱۰].

بر طبق این معادله با افزایش جرم توده‌ی اضافه شده به کوارتز، فرکانس کاهش خواهد یافت.برای اینکه معادله فوق بتواند به صورت صحیح مورد ا ستفاده قرار گیرد، باید شرایطی وجود داشته باشد:

۱-اول آنکه جرم به طور یکنواخت در سراسر بلور ترسیب شده باشد.

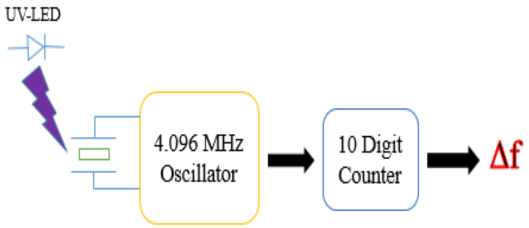
۲-دوم اینکه جرم ر سوب یافته بر روی کریستال باید سخت و صلب باشد، اگر لایه‌ی اضافه شده نرم و ضخیم یا کاملا کوپل نشده باشد معادله معتبر نیست.

در پژوهشی که در سال ۲۰۰۸ انجام گرفت یک روش ساده و ارزان برای تعیین کمی سریع در محلول ارائه شد که این روش، بر ا ساس الکترود کریستال کوارتز ا صلاح شده با اکسید نیکل به همراه PCA بود حسا سیت و گزینش پذیری بالایی نسبت به محلول های مورد آزمایش نشان داده شد که

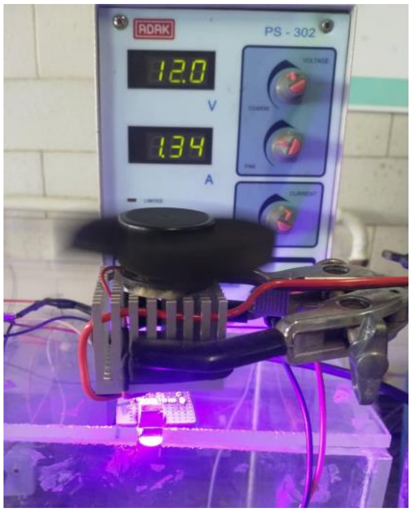
نتیجه ی آن یک پاسخ خطی برای سنسور در غلظت هیس ۲۰۰۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بود [۱۱].

بخش تجربی

شماتیک و شکل واقعی مدار و ست آپ QCM ساخته شده در آزمایشگاه برای بررسی پایداری پلیمر PVC در مقابل نور UV به ترتیب در شکل های شماره ۱ و ۲ آورده شده است.



شکل ۱- شماتیک مدار و ست آپ دستگاه QCM.

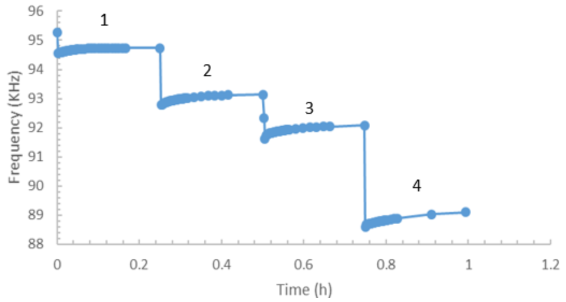


شکل ۲- شکل واقعی دستگاه QCM.

مطابق شکل ۱، در ساخت این سنسور از یک لامپ UV با طول موج پیک ۳۹۰ نانومتر و توان ۱۵ وات، کریستال کوارتز در حالت رزونانس موازی، نو سانگر کالپیتس و فرکانس‌متر ده رقم بکار گرفته شد. ابتدا مقدار مناسبی PVC با مشخصات فیزیکی و شیمیایی معلوم از قبیل وزن مولکولی ($g.mol^{-1}$ ۲۳۳۰۰۰) در حلال THF حل شد. سپس با روش قطره گذاری و تبخیر حلال با پیپت میکرولیتری مقدار معینی از پلیمر روی کریستال ترسیب شد. از منبع نور UV مناسب جهت تابش نور UV روی پلیمر ترسیب شده استفاده شد. تغییرات فرکانس به ازای زمان به عنوان معیاری از تخریب پلیمر در مقابل UV ثبت و پایش گردید.

نتایج و بحث

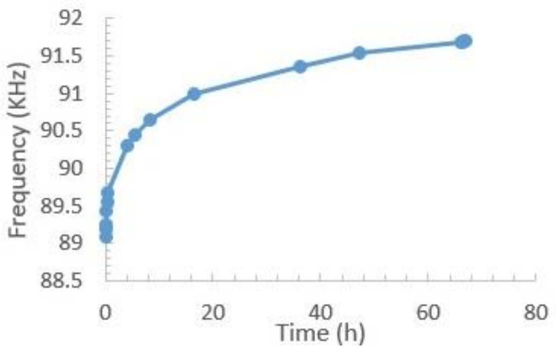
قطره گذاری محلول PVC در THF روی کریستال کوارتز با پیپت میکرولیتری انجام شد؛ بعد از هر قطره گذاری حدود ۱۵ دقیقه صبر شد تا حلال تبخیر شده و PVC روی کریستال ترسیب شود و در فواصل زمانی معینی فرکانس ثبت شده که در شکل شماره ۳ مشاهده میشود.



شکل ۳- نمودار تغییرات فرکانس QCM در حین قطره گذاری ٤ قطره محلول PVC در THF روی کریستال کوارتز.

درشکل ۳ به محض قرار گرفتن قطره روی کریستال کوارتز به دلیل افزایش جرم روی کریستال، کاهش ناگهانی فرکانس در نمودار مشاهده شد؛ که با پیشرفت زمان و تبخیر تدریجی حلال از روی کریستال کوارتز، افزایش تدریجی فرکانس و تثبیت حدودی فرکانس در یک فرکانس خاص مشاهده شد که تبخیر کامل حلال و ترسیب PVC روی کریستال کوارتز را نشان می دهد. یکسان نبودن فواصل طبقاتی فرکانس در نمودار شماره ۱ را میتوان با توجه به سایز مختلف قطرات قرار داده شده روی کریستال و یکسان نبودن چگالی محلول در نقاط مختلف سل حاوی محلول PVC در THF توجیه کرد.

پس از تثبیت تقریبی فرکانس که نشان دهنده ی تبخیر کامل THF و ترسیبPVC روی کریستال کوارتز است. کریستال به مدت ۶۵ ساعت در فاصله ی ۲ سانتی متری از نور UV قرار گرفت و داده های تغییرات فرکانس به ازای زمان درشکل شماره ۴ ثبت گردیده است.



شکل ٤_ نمودار تغییرات فرکانس به ازای زمان حین تخریب PVC ترسیب شده روی کریستال کوارتز در مقابل اشعه UV.

طبق شکل شماره ۴ مشاهده میشود که نور UV باعث تخریب تدریجی PVC ترسیب شده روی کریستال کوارتز شده و در اثر کاهش جرم نشسته روی کریستال فرکانس رو به افزایش است؛ ولی فرکانس نهایی پس از ۷۰ ساعت قرار گرفتن مقابل نور UV، به فرکانس اولیه (فرکانس کریستال کوارتز قبل از قطره گذاری) کریستال نرسیده است. این امر نشان دهنده ی این است که حتی با گذشت ۷۰ ساعت پس از تابش مستقیم نور UV فقط PVC ترسیب شده در قطره گذاری مرحله ۴ تخریب شده است و هنوز برای تخریب قطرات بعدی بایستی مدت زمان بیشتری تابش UV برقرار شود.در صورت استفاده از مواد پایدار کننده در مقابل UV مثلا انواع مواد آلی و نانوذرات معدنی انتظار می رود که روند تخریب UV و افزایش QCM کندتر صورت گیرد و بنابراین منحنی با شیب آهسته تری افزایش یابد.

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، تخریب پلیمر PVC با روش QCM که یک روش مبتنی بر تغییرات لحظه‌ای جرم بر اساس تغییرات فرکانس (معادله‌ی ساربری) است، مطالعه شد. می‌توان از روش QCM به عنوان یک سنسور جرم حساس برای مطالعات مکانیزمی تخریب و اثر پایدارکننده‌ی مواد مختلف در مقابل اشعه UV استفاده کرد. از این دستگاه می توان برای بررسی اثر پایدارکنندگی انواع مواد برای پلیمر PVC در مقابل UV به عنوان یک سنسور ارزان و راحت استفاده کرد که این آزمایش در ادامه ی کار در دست طراحی و اجرا است.

منابع

[1] Burrows W.R., Vallée M., Wardle D.I., Kerr J.B., Wilson L J., Tarasick D.W., The Canadian operational procedure for forecasting total ozone and UV radiation. *Meteorol.l App1*. (3): 247-265 (1994).

[2] Behl A., Sharma G., Kumar, G.A., Sustainable approach. Utilization of waste PVC in asphalting of roads, *Const. Build. Mater. 54*: 113-117 (2014).

[۳] هتابی، میثاق، مروری بر فرآیند تصـفیه پسـاب شـرکت پتروشـیمی اروند، اولین همایش ملی تصـفیه آب و پسـابهای صنعتی، ماهشهر، ۱۸۱۹۶۴ (۱۳۹۱).

[4] Svoboda R.D. Polymeric plasticizers for higher performance flexible PVC applications, *J. Vinyl Technol. 13*(3): 130-133 (1991).

[5] Lin H., Yang H., Xiao H., Cao S., Huang L., Chen L., Li J., Flame Retardation Modification of Paper-Based PVC Wallcoverings. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 67, p. 06061). EDP Sciences. (2016).

[6] de Oliveira M.C., Cardoso A.S., Viana M.M., Lins V.D., The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review. A review, *Renew. Sustain. Energ. Rev. 81:* 2299-2317 (2018).

[7] Blank S., An introduction to plastics and rubbers in collections. *Stud. Conserv. 35*(2): 53-63 (1990).

[8] Grattan D.W., The oxidative degradation of organic materials and its importance in deterioration of artifacts, *J. Int. Inst. Conserv. Canadian Gr. 4(1):*17-26 (1980).

[9] HAWKIN W.L., Environmental deterioration of polymers' in Polymer Stabilization, ed. W. L. HAWKIN, Wiley Interscience, New York (1971).

[10] Huang Q., Neubig B., Wu Z., Xie L., Ma T., Gan N., Wang J., Analysis of Vibrations of Circular Quartz Crystal Resonators for Sensor Applications, In 2020 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS) Sep 7 (pp. 1-3): IEEE (2020).

[11] Shojaei M., Mirmohseni A., Farbodi M., Application of a quartz crystal nanobalance and principal component analysis for the detection and determination of histidine, *Anal. Bioanal. Chem. 391(8):* 2875-2880 (2008).

Construction of a Simple and Inexpensive Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensor to Study the Solubility of PVC and its Degradation Under UV Radiation

Iraj Ahadzadeh*, Shaghayegh Bordbar Ghazijahani, Vahid Mohammadzadeh, Hamed Nosrati

Research Laboratory for Electrochemical Instrumentation and Energy Systems, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

Due to the widespread application of PVC in everyday life and the effects of mixed UV light emitted by the sun on it, the study of the degradation of this material in the face of light has special property. In this research, an inexpensive quartz crystal microbalance (QCM) sensor was designed and constructed and used to study solubility of PVC in tetrahydrofuran (THF) solvent. Also using the method of drip and PVC casting on quartz crystal and PVC mass change monitoring by tracing change in QCM frequency, degradation of PVC against UV radiation was investigated. The results showed that the designed and constructed QCM sensor is capable to study the degradation process of PVC against UV light and the effect of various UV stabilizers on PVC performance.

Keywords: QCM; PVC; UV Resistance

*Corresponding author: Irajahadzadeh@gmail.com

مقاله ۱۱۰۶

مطالعات تجربی روی عملکرد نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین– اکسید آهن (III،II) به عنوان بازدارنده خوردگی آهن در اسید

زهره مرادی، زهرا یاوری*، فریده پایمزد، علیرضا مدرسی عالم

گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، صندوق پستی ۹۸۱۳۵-۶۷۴، ایران

چکیده: *به دلیل کاربردهای وسیع آهن و آلیاژهای آن، کنترل خوردگی این فلز در محیط‌های اسیدی به کمک بازدارنده‌ها توجه پژوهشگران را جلب کرده است. پلی آنیلین به عنوان یک ترکیب پلیمری آلی با ساختار مزدوج دارای هترواتم‌های الکترونگاتیو، به عنوان پوشش ضد خوردگی کاربرد دارد. از طرف دیگر، اکسید فلزات مختلف می‌توانند به عنوان بازدارنده‌های معدنی جهت جلوگیری از خوردگی مورد استفاده قرار گیرند. در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-Fe_3O_4 سنتز و رفتار ضد خوردگی آن برای آهن در محیط اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات خوردگی با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون تافل، گراویمتری، طیف‌سنجی‌امپدانس‌الکتروشیمیایی، میکروسکوپ های نیروی اتمی و الکترونی روبشی انجام شد. بر اساس نتایج، شیفت پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت در حضور بازدارنده در مقایسه با بلانک دلالت بر به تعویق افتادن واکنش خوردگی دارد. همچنین افت دانسیته جریان در غلظت‌های بالاتر بازدارنده تأیید کرد که پوشانندگی سطح در اثر جذب سطحی کامپوزیت بهبود یافته و در نتیجه سرعت خوردگی کاهش یافت. نتایج تست امپدانس‌الکتروشیمیایی نشان داد وجود بازدارنده موجب بیشتر شدن مقاومت انتقال بار و کم شدن ظرفیت لا یه دوگانه الکتریکی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-Fe_3O_4 مطابق ایزوترم لانگمویر به صورت خود به خودی طی یک فرایند گرماگیر جذب فیزیکی سطح آهن می‌شود.*

واژه‌های کلیدی: *خوردگی، پلی‌آنیلین ، بازدارنده پلیمری، تست پلاریزاسیون تافل*

مقدمه

یکی از روش‌های علمی جهت کنترل خوردگی استفاده از بازدارنده‌های خوردگی می‌باشد. جامع ترین تعریف خوردگی از بین رفتن فلز تحت تاثیر واکنش‌های شیمیایی بین فلز و محیط اطراف آن می‌باشد . واکنش خوردگی به دلیل ماهیت الکتروشیمیایی که دارند شامل دو نیم‌واکنش آندی و کاتدی می‌باشد، آند جایگاه انجام نیم‌واکنش اکسایش و کاتد جایگاه انجام نیم‌واکنش کاهش است. با مرطوب شدن سطح فلز آهن مکان مناسبی جهت تشکیل الکترولیت (جایگاه اتصال یون بین آند و کاتد) مهیا می‌شود و با از بین رفتن هریک از این اتصالات، واکنش خوردگی متوقف می‌شود [۱]. واکنش آندی انجام شده هنگام پدیده خوردگی اکسیداسیون فلز، به صورت $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ می‌باشد.

بازدارنده‌ها مواد آلی یا معدنی می‌باشند که وقتی در غلظت‌های بسیار کم به محیط خورنده اضافه می‌شوند، سرعت خوردگی را کم یا متوقف می‌کنند. در سال‌های اخیر راه‌های حفاظت از خوردگی زیادی ازجمله حفاظت از طریق یک پوشش آلی رسانا و پایدار که با روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز شده باشد، بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. بیشتر پلیمرهای رسانا به روش الکتروشیمیایی با اکسیداسیون آندی تهیه شده‌اند. دبری در معرفی پوشش‌های پلی‌آنیلین برای فولاد ضدزنگ پیش قدم بود [۲]. وی گزارش کرده بود که فولاد پوشش داده شده با

* z_yavari@chem.usb.ac.ir

پلی‌آنیلین برای یک دوره زمانی نسبتاً طولانی در محلول سولفوریک اسید در حالت غیرفعال باقی ماند. تحقیقات انجام شده در زمینه نقش حفاظتی پلی‌آنیلین در برابر خوردگی نشان داده‌اند که پلی‌آنیلین الکتروسنتزشده بر روی فولاد، در محیط خورنده مثل اسیدهای قوی، فلز را در برابر خوردگی محافظت می‌کند. در این حالت لایه پلی‌آنیلین دوپ شده که در تماس با سطح فولاد است، سبب پایدار کردن لایه روئین در مقابل محیط خورنده می‌شود و ساختار پلی آنیلین شامل گروه‌های تکرار شونده فنیلن‌دی‌آمین و گروه‌های کینوئیدی ایمین است. اثر حفاظتی پلیمرهای هادی اولین بار در سال ۱۹۸۵ توسط مک‌دیارمید پیشنهاد شد [۳]. در سال ۱۹۷۴ برای اولین بار دیاز و همکارانش پلی‌پیروپیل را به عنوان پلیمری با خاصیت رسانایی معرفی نمودند، متداول‌ترین پلیمرهای رسانا می‌توان به پلی‌تیوفن، پلی‌آنیلین، پلی‌پرویپل و پلی‌پارافنیلن اشاره نمود. پلی‌آنیلین به دلیل ویژگی‌هایی چون سنتز آسان، قیمت پایین و راندمان بالا نگاه‌ها را به خود جلب نموده است. پلی‌آنیلین اولین بار در سال ۱۸۳۵ میلادی کشف شد و به عنوان رنگ با نام آنیلین سیاه جهت رنگ نمودن کتان استفاده شد. در این پژوهش از نانوکامپوزیت‌پلی‌آنیلین‌اکسیدآهن II و III (Fe_3O_4@PANI) به عنوان بازدارنده خوردگی آهن در محیط اسیدی استفاده شده است.

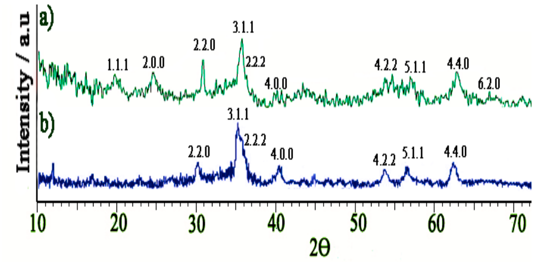
بخش تجربی

ورقه‌های آهن با ابعاد ۱×۱ و ضخامت ۱mm با سمباده مش ۲۰۰۰ پولیش مکانیکی داده شد و با استون چربی‌زدایی شدند و در نهایت با لاک پوشش‌دهی شدند؛ به طوری که فقط سطح معینی از آهن در تماس با محیط خورنده باشد.

در سنتز نانوکامپوزیت از پیش‌سازهای $FeCl_3.6H_2O$ و آنیلین هیدروکلراید استفاده شد. حدود ۱ml آنیلین تقطیر شده، در هاون خرد شد و ۵mmol $FeCl_3.6H_2O$ به آنیلین که در دمای ۳۰°C تنظیم شده بود اضافه شد و به مدت ۱h سابیده شد و حالت مخلوط از پودر به دوغاب تغییر یافت. در نهایت این سیستم با فویل آلومینیوم پوشانده شد و به مدت ۲۴h در همان دمای ۳۰°C قرار گرفت. بعد از گذشت مدت زمان معین با ۳۰ml سود مخلوط شد و با قیف بوخنر صاف گردید. سپس رسوب حاصل به مدت ۱۲h درون آون قرار گرفت و در دمای ۶۰°C خشک شد [۴].

نتایج و بحث

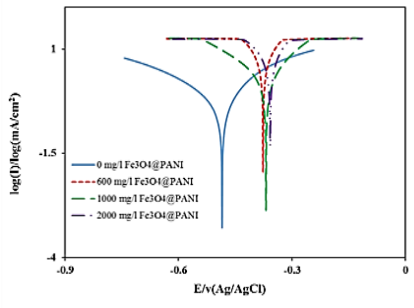
در شکل ۱ الگو پراش اشعه X نمونه سنتز شده نشان داده شده است. پراش‌های دیده شده در 2θ های ۳۱، ۳۵/۷، ۴۳/۴، ۵۳/۵، ۵۷/۱ و ۶۲/۸° به ترتیب مربوط به (۲.۲.۰)، (۳.۱.۱)،(۴.۰.۰)، (۴.۲.۲)، (۵.۱.۱) و (۴.۴.۰) صفحه بلوری .Fe_3O_4 می‌باشد.



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه X (a) Fe_3O_4@PANI و (b) Fe_3O_4

با توجه به نتایج، قله‌های پراش نانوکامپوزیت با ذرات نانو Fe_3O_4 مطابقت خوبی دارند که نشان دهنده تشکیل فاز اکسید آهن است. در نانوکامپوزیت، ذرات مغناطیسی با ساختار اسپینل سنتز شده‌اند.

شکل ۲ منحنی‌های تافل برای نمونه آهن در سولفوریک‌اسید ۰/۵M در غیاب و غلظت‌های مختلف بازدارنده نشان می‌دهد و نتایج استخراج شده در جدول ۱ و گزارش شده است.



شکل۲- منحنی‌های تافل برای نمونه آهن درغلظت‌های مختلف بازدارنده Fe_3O_4@PANI

جدول۱- پارامترهای پلاریزاسیون تافل برای خوردگی آهن در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف Fe_3O_4@PANI در سولفوریک اسید ۰/۵M

θ	I.E.%	Corrosion rate (mpy)	I_{cor} (mA/cm۲)	R_p (Ω)	$β_c$ (V/dec)	$β_a$ (V/dec)	E_{cor} (v)	OCP (V)	غلظت (g/l)	بازدارنده
-	-	۷۵۳/۹۵	۲/۳۰	۱۰/۳۶	۰/۰۷	۰/۰۹	-۰/۴۳	-۰/۴۲۳	۰	Blank
۰/۳۴۷۸	۳۴/۷۸	۶۸۸/۶۹	۱/۵۰	۵/۷۶	۰/۰۴	۰/۰۴	-۰/۳۶۷	-۰/۳۷۲	۶۰۰	Fe_3O_4@ PANI
۰/۵۱۷۳	۵۱/۷۳	۵۱۰/۲۴	۱/۱۱	۱۲/۵۶	۰/۰۶	۰/۰۷	-۰/۳۶۹	-۰/۳۷۴	۱۰۰۰	
۰/۵۳۹۱	۵۳/۹۱	۴۸۳/۷۷	۱/۰۶	۶/۱۵	۰/۰۳	۰/۰۳	-۰/۳۶۲	-۰/۳۷۱	۲۰۰۰	

با توجه به نتایج جدول ۱ جابه‌جایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت در حضور بازدارنده نشان از کند شدن واکنش‌های آندی خوردگی است و جابه‌جایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی در حضور بازدارنده نشان از کند شدن واکنش‌های کاتدی خوردگی می‌باشد [۵].

تست گراویمتری برای نمونه‌های آهن در غیاب و حضور بازدارنده در دمای ۲۰°C به مدت ۲ ساعت انجام شد و نتایج مربوط به آن در جدول ۲ ارزیابی شد.

جدول۲- تست گراویمتری بازدارنده در غلظت‌های متفاوت Fe_3O_4@PANI در دمای ۲۰°C و مدت تماس ۲h

Θ	I.E.%	C.R.×۱۰-۳ (g/cm۲.h)	W(g)	غلظت(g/l)
-	-	۱۴/۲۵	۰/۲۲۸۱	Blank
۰/۲۶۱۲	۲۶/۱۲	۱۰/۳۶	۰/۱۶۵۸	۰/۶
۰/۳۶۴۳	۳۶/۴۳	۹/۰۶	۰/۱۴۵	۱
۰/۴۴۱۴	۴۴/۱۴	۷/۹۶	۰/۱۲۷۴	۲

از طریق رابطه ۱ سرعت خوردگی تعیین گردید [۶].

$$C.R = \frac{W}{A\times t} \qquad (۱)$$

C.R سرعت خوردگی با واحد ($g/cm^2.h$)، W مقدار اتلاف وزن با واحد (g) و A نشان دهنده مساحت سطح در معرض با واحد (cm^2) و t نشان دهنده مدت زمان غوطه وری با واحد (h) می‌باشد.

درصد بازدارندگی نمونه‌ها به کمک رابطه ۲ محاسبه شد.

$$I.E.\% = \frac{W_0 - W}{W_0}\times 100 \qquad (۲)$$

I.E.% نشان دهنده درصد بازدارندگی و W_0 نشان دهنده مقدار اتلاف وزن در غیاب بازدارنده و W نشان دهنده مقدار اتلاف وزن در حضور بازدارنده است. کمیت پوشانندگی (θ) به کمک رابطه زیر محاسبه گردید.

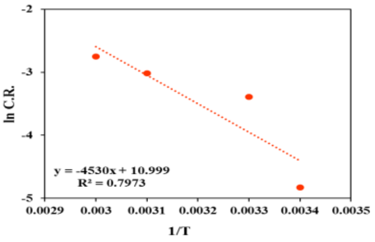
$$\theta = \frac{I.E.\%}{100} \qquad (۳)$$

باتوجه به نتایج برآورد می‌شود که در حضور بازدارنده مقدار اتلاف وزن و سرعت خوردگی نسبت به زمانی که بازدارنده وجود ندارد کاهش می‌یابد، همچنین افزایش غلظت بازدارنده موجب افزایش درصد بازدارندگی و کمیت پوشانندگی و کاهش سرعت خوردگی و کاهش وزن می‌شود. به نظر می‌رسد دانسیته الکترونی سطح فلز بعد جذب سطحی بازدارنده افزایش یافته و پتانسیل فلز تغییر می‌کند [۷]. همچنین، رفتار بازدارندگی کامپوزیت را می‌توان به کاتیون فلزی موجود در اکسید آهن با موقعیت بالاتر در سری الکتروشیمیایی نسبت داد که در سطح پیل گالوانی فرعی ایجاد کرده و مانع خوردگی فلز اصلی می‌شود [۸].

جهت مشخص نمودن اثر دما برخوردگی آهن، تست گراویمتری در دماهای مختلف به مدت تماس ۲ ساعت انجام شد و نتایج آن در جدول ۳ ارزیابی شد. معادله آرنیوس، به کمک رابطه ۴ محاسبه شد [۹].

$$\ln(C.R) = \frac{-E_a}{RT} + LnA \qquad (۴)$$

E_a انرژی فعالسازی با واحد (kJ/mol) و R ثابت عمومی گازها و A ضریب ثابت می‌باشد.

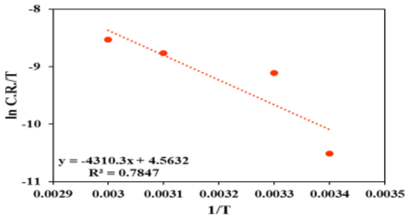


شکل۳- منحنی آرنیوس برای گراویمتری بازدارنده Fe_3O_4@PANI در غلظت ثابت و دماهای گوناگون و مدت تماس ۲ ساعت

معادله آیرینگ به کمک رابطه ۵ به دست می‌آید [۱۰].

$$\ln\left(\frac{C.R}{T}\right) = \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} + ln\frac{K_B}{h} \qquad (۵)$$

$\Delta H^{\#}$ نشان دهنده آنتالپی فعالسازی با واحد (kJ/mol) و R ثابت عمومی گازها و $\Delta S^{\#}$ آنتروپی فعالسازی با واحد (kJ/mol.K) و K_B ثابت بولتزمن و h ثابت پلانک می‌باشد.



شکل ٤- منحنی آیرینگ برای گراویمتری بازدارنده Fe_3O_4@PANI در غلظت ثابت و دماهای گوناگون و مدت تماس 2h

جدول ۳- تست گراویمتری در حضور ۰/۱۲۵ g/l Fe_3O_4@PANI در دماهای متفاوت در مدت تماس ۲ ساعت

T(K)	W(g)	C.R.×۱۰-۳ (g/cm۲·h)
۲۹۳	۰/۱۲۷۴	۷/۹۶
۳۰۳	۰/۵۳۶۹	۳۳/۵۵
۳۱۳	۰/۷۷۹۴	۴۸/۷۱
۳۲۳	۱/۰۲	۶۳/۸۷

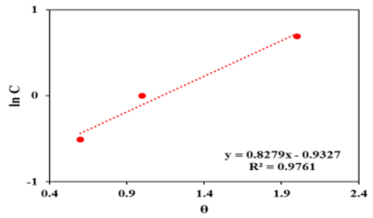
با توجه به نتایج برآورد می‌شود که با افزایش دما، میزان کاهش وزن و سرعت خوردگی افزایش می‌یابد و مقدار E_a، $\Delta H^{\#}$ و $\Delta S^{\#}$ به ترتیب kJ/mol ۳۷/۶۶، kJ/mol ۳۵/۸۳ و kJ/mol.K ۱۵۹/۵۹– است، که دلالت بر جذب فیزیکی بازدارنده دارد. مقدار مثبت $\Delta H^{\#}$ نشان دهنده این است که فرآیند انحلال فلز در حضور بازدارنده، یک فرآیند گرماگیر است و مقدار منفی $\Delta S^{\#}$ نشان دهنده این است که کمپلکس فعال در مرحله تعیین کننده سرعت با کمپلکس فعال در مرحله انحلال فلز مرتبط است.

ایزوترم‌های جذب مدل رفتار مولکول‌ها همچنین مکانیسم عمل در فصل مشترک فلز–الکترولیت را بیان می‌کند و جهت جذب سطحی بازدارنده مقادیر ثابت تعادل (K) و انرژی آزاد گیبس (ΔG_{ads}) طبق رابطه ۶ محاسبه شد.

$$\Delta G_{ads} = -RT\ln(55.5K_{ads}) \quad (۶)$$

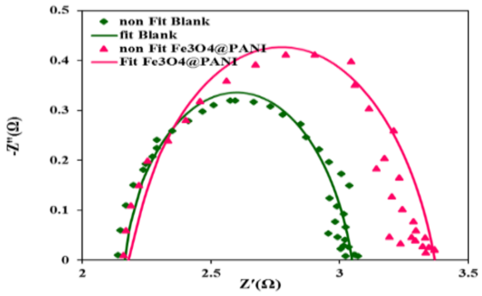
R نشان دهنده ثابت عمومی گازها، T دمای مطلق و ۵۵/۵ غلظت مولی آب می‌باشد. با توجه به شکل، جذب سطحی بازدارنده روی سطح فلز آهن از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می کند که مقدار ΔG_{ads} و K به ترتیب J/mol ۹۲۷۵/۰۷– و $mol^{-1}lit^{-1}$ ۰/۸۱۱۴

بدست آمد که نشان دهنده این است که جذب بازدارنده روی سطح فلز یک فرآیند خودبه‌خودی است.



شکل٥- ایزوترم تست گراویمتری Fe_3O_4@PANI در غلظت‌های مختلف در دمای ۲۰°C و مدت تماس ۲ ساعت

منحنی‌های نایکوئیست برای آهن در محلول اسیدسولفوریک ۰/۱M دارای بازدارنده و محدوده فرکانس ۱۰kHz–۰/۰۱ و دامنه پتانسیل ۱۰mv در شکل ۶ نشان داده شده است.

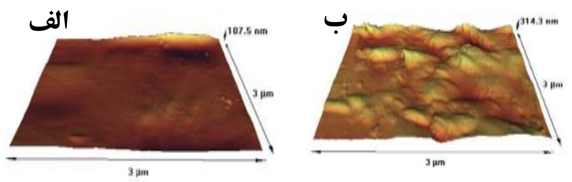


شکل٦- منحنی‌های نایکوئیست برای نمونه‌های آهن در محلول اسیدسولفوریک ۰/۱M

با توجه به نتایج زمانی که بازدارنده خوردگی به محلول اضافه می‌گردد جذب بازدارنده در فلز رخ می‌دهد و این موضوع موجب تغییر در اختلاف پتانسیل بین فلز و محلول به دلیل پخش غیریکنواخت بارهای الکتریکی روی سطح تماس می‌گردد.

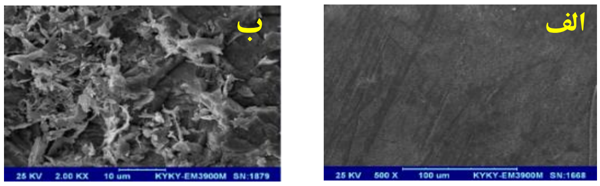
به منظور بررسی جذب سطحی بازدارنده در سطح آهن، از تکنیک AFM استفاده شد. نمونه‌های آهن را به مدت 12h در ۱۰ml آب مقطر حاوی مقدار معینی بازدارنده غوطه ور شد. بعد از اتمام زمان مشخص نمونه را از محلول بیرون آورده و بدون آنکه آبکشی شود، در دمای اتاق خشک گردید و در بسته‌های پلاستیکی حاوی ازت جهت مطالعه میکروسکوپی ارسال شد. شکل ۷ نتیجه بررسی میکروسکوپ AFM از سطح آهن و آهن با نانوکامپوزیت جذب سطحی شده را نشان می دهد. مقایسه دو شکل نشان می دهد، افزایش ارتفاع در حضور نانوکامپوزیت Fe_3O_4@PANI نشان دهنده جذب سطحی ترکیب است.

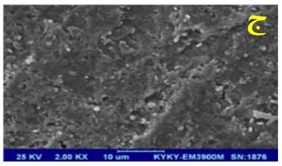
پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان



شکل۷- تصویر AFM از (الف) سطح آهن و (ب) آهن با نانوکامپوزیت Fe_3O_4@PANI جذب سطحی شده

شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آهن، و نیز آهن خورده شده در غیاب و حضور بازدارنده را نمایش می‌دهد.





شکل۸- تصاویر SEM از سطح آهن خورده شده در سولفوریک اسید ۰/۵M در حضور (الف)- آهن خورده نشده، (ب)- Blank و (ج)- Fe_3O_4@ PANI

نمونه آهنی که اصلاً در اسید نبوده است، سطح زبری کمتری دارد و نمونه آهنی که در اسید بدون بازدارنده قرار داشته سطح به شدت خورده شده است. در نتیجه زبری سطح معیاری از میزان خوردگی خواهد بود. نمونه آهنی که در اسید با بازدارنده قرار داشته نسبت به آهن خورده شده سطح صاف‌تر با ناهمواری کمتر دارد. از این رو، نانوکامپوزیت توانسته جلوی خوردگی را تا حد زیادی بگیرد. به نظر می‌رسد هترو اتم نیتروژن موجود در ساختار پلی‌آنیلین، سبب جذب سطحی این ماده روی سطح فلز شده و سایت‌های فعال فرآیند خوردگی را مسدود می‌کند [۱۱].

نتیجه گیری

پلی‌آنیلین به عنوان یک پلیمر ردوکس است که به دلیل ساختار متنوع، پایداری حرارتی و تابشی و هزینه پایین در ضد خوردگی کاربرد دارد. نتایج بر روی نانو کامپوزیت Fe_3O_4@ PANI نشان داد که درصد بازدارندگی با افزایش غلظت کامپوزیت و با کاهش دما، افزایش می‌یابد و به عنوان بازدارنده خوردگی فصل مشترک از نوع مختلط می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-Fe_3O_4 مطابق ایزوترم لانگمویر به صورت خود به خودی طی یک فرایند گرماگیر جذب فیزیکی سطح آهن می‌شود.

منابع

[1] Fontana M.G., Corrosion engineering, *Tata McGraw-Hill Education* (2005).
[2] Heinze J., Electronically conducting polymers. *Top. Curr. Chem. 152:*1-47. (1990).
[3] Tess R.W., Poehlein G.W., Applied Polymer Science, *ACS Publications* (1985.)
[4] Sadegh F., Modarresi-Alam A.R., Noroozifar M., Kerman K. A facile and green synthesis of superparamagnetic Fe_3O_4@ PANI nanocomposite with a core–shell structure to increase of triplet state population and efficiency of the solar cells. Journal of Environmental, *Chem. Eng. Technol.*, *9:*104942. (2021).
[5] Rosliza R., Senin H., Nik W., Electochemical properties and corrosion inhibition of AA6061 in tropical seawater, *Colloids Surf*, *312:*185-189 (2008).
[6] Yavari Z., Nematiyan S., Saraveni H., Noroozifar M., A simple strategy to increase inhibitory activity of chitosan towards iron corrosion in acidic media, Indian *J. Chem. Technol. 27:*227-234 (2020).
[7] Solmaz R., Sahin EA., Döner A., Kardas G., The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* vol. *53:*3231–3240 (2011).
[8] Chaudhry A.U., Mittal V., Mishra B., Nano nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) as anti-corrosion pigment for API 5L X-80 steel: An electrochemical study in acidic and saline media, *Dyes Pigm. 118:*18-26 (2015).
[9] Ayyannan G., Karthikeyan K., Vivekananthan S., Gopiraman M., Rathinavelu A., Chemical and electrochemical investigations of high carbon steel corrosion inhibition in 10% HCl medium, by quinoline chalcones, *Ionics*, *19:*919–932 (2013).
[10] Dehdab M., Yavari Z., Darijani M., Bargahi A., The inhibition of carbon-steel corrosion in seawater by streptomycin and tetracycline antibiotics, An experimental and theoretical study, *Desalination*, *400:*7–17 (2016).
[11] Cheng S., Chen S., Liu T., Chang X., Yin, Y., Carboxymenthyl chitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Mater. Lett. 61:* 3276–3280 (2007).

Experimental Studies on the Performance of Polyaniline-Iron (II, III) Oxide Nanocomposites as an Inhibitors for Iron Corrosion in Acid

Zohreh Moradi, Zahra Yavari *, Farideh Paymozd, Ali Reza Modarresi-Alam

Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, P.O.Box 98135-674,,Iran

Abstract*:*

Due to the wide applications of iron and its alloys, the corrosion control of this metal in acidic environments with the help of inhibitors has attracted the attention of researchers. Polyaniline used as an anti-corrosion coating is an organic polymer compound with a conjugate structure contained electronegative heteroatoms. On the other hand, various metal oxides can be used as the mineral inhibitors to prevent corrosion. In the present study, it was investigated the synthesis of polyaniline-Fe_3O_4 nano-composite and its anticorrosion behavior for iron in acidic medium. Corrosion studies were performed using techniques of Tafel polarization, gravimetry, spectroscopy, electrochemical impedance, atomic force and scanning electron microscopes. According to the results, the shift of the corrosion potential to positive values in the presence of the inhibitor compared to the blank indicates a delay of the corrosion reaction. Also, the decrease in current density at higher inhibitor concentrations confirmed that the surface coverage was improved due to the adsorption of the composite and thus the corrosion rate was reduced. The results of electrochemical impedance test showed that the presence of the inhibitor increases the charge transfer resistance and decreases the capacity of the dual electrical layer. The results show that the polyaniline-Fe_3O_4 nanocomposite adsorbs according to the Langmuir isotherm spontaneously and physically on the iron surface during an endothermic process.

Keywords: Corrosion; Polyaniline; Polymer Inhibitor; Tafel Polarization

Corresponding author: z_yavari@chem.usb.ac.ir

مقاله ۱۱۰۸

پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم نوری بدون فلز مونومرها در محیط آبی

رویا خورشیدی*، رضا نجار

تبریز - بلوار ۲۹ بهمن، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه مبانی شیمی پلیمر، تبریز-ایران- کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱

فاکس: ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱

چکیده: *یکی از کار امد ترین روش های پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده/زنده L/CRP که به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم ATRP می باشد. از مزایای ATRP می توان به سازگاری با طیف گسترده ای از مونومرها، شرایط پلیمریزاسیون ملایم و تولید پلیمرهایی با ساختارهای کنترل شده و وزن مولکولی بالا اشاره کرد. به دنبال رویکردهای جدید برای کاهش غلظت کاتالیزور فلزی و رسیدن به L/CRP مطلوب، اخیراً نشان داده شد که ATRP را می توان تحت شرایط بدون فلز توسط کاتالیست های آلی و با استفاده از استراتژی های فتوشیمیایی انجام داد. سیستم های پلیمریزاسیون القاء شده با نور در مقایسه با سایرروش ها اجازه انجام واکنش های انتخابی به طور موثر در دمای محیط را برای سنتز انواع پلیمرها ارائه می دهند. در این پژوهش مونومر نامحلول در آب استایرن با فرایند ATRP بدون فلز با استفاده از فتوکاتالیست آلی فلوئورن تحت نور مرئی در حلال آب که مشکل استفاده از حلالهای آلی و زیست تخریب پذیر را ندارد پلیمریزه شده و کوپلیمر آن گردید. تاثیر زمان واکنش و شدت نور تابیده شده بر راندمان محصول مورد مطالعه قرار گرفته و با استفاده از انالیزهای طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) و طیف سنجی مادون قرمز (IR) نتایج پژوهش مورد ارزیابی قرارگرفت.*

واژه های کلیدی: *ATRP، L/CRP، فلوئورن، فتوکاتالیست، کوپلیمر*

مقدمه

پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده (CRP) یکی از پیشرفت های مهم در زمینه شیمی پلیمر است که به آن پلیمر شدن رادیکال غیرفعال سازی برگشت‌پذیر (RDRP) نیز گفته می‌شود. این روش اجازه سنتز پلیمرهایی با ویژگی‌هایی از جمله ضریب توزیع وزن مولکولی باریک، پراکندگی مطلوب (Đ) ، ساختار کنترل شده و ... را فراهم می‌نماید [۱]. از متداول‌ترین روش‌های CRP می توان به پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتم (ATRP)، پلیمریزاسیون به واسطه نیتروکسید (NMP)، پلیمریزاسیون انتقال زنجیره افزایشی-جدایشی برگشت پذیر (RAFT) اشاره کرد[۲]. تکامل پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتمی (ATRP) به دلیل تولید ساختارهای پلیمری همه کاره و متناسب سبب افزایش تقاضا برای بهبود این فرایند شده است. استفاده از کاتالیزورهای فلزی درATRP سنتی استفاده از پلیمرها را در بسیاری از کاربردهای خاص محدود می‌کند[۳]. با استفاده از برنامه‌هایی که به آلودگی یون‌های فلزی حساس هستند، روش‌های « سبزتر» به عنوان یک جایگزین قدرتمند برای ATRP سنتی معرفی شده‌اند. تجزیه و تحلیل‌ها نشان دهنده یک تحول عمده در ATRP با سیستم‌های

*najjar@tabrizu.ac.ir

بدون فلز است که دارای پتانسیل قابل توجهی به عنوان روش‌های کاربر پسندتر برای کاربردهای بیولوژیکی و میکروالکترونیکی است [۴]. تحقیقات پیشگامانه گروه‌های مکمیلیان، یوون و استفن سبب پیشرفت‌های بی نظیر در زمینه کاتالیست‌های فتوردوکس شده است. در تجزیه و تحلیل کاتالیست‌های فتوردوکس می‌توان به این موضوع مهم اشاره کرد که وقتی این مولکول‌ها به حالت برانگیخته ارتقاء می‌یابند تبدیل به الکترون دهنده یا الکترون گیرنده قوی‌تری می‌شوند. در واقع با استفاده از نور از این گونه ها برای تقویت انتقال الکترون در واکنش ها استفاده می‌شود. فتوکاتالیست‌هایی که حالت برانگیخته آن‌ها توانایی انتقال بار درون مولکولی (CT) را دارند می‌توانند بیشترین کنترل را بر روی وزن مولکولی و پراکندگی پلیمر داشته باشند [۵]. در واقع استفاده از نور برای فعال سازی مسیرهای واکنش های شیمیایی سبب کنترل دقیق پویایی واکنش می شود. سیستم های پلیمریزاسیون ناشی از نور در مقایسه با سایر روش‌ها از جمله روش‌های حرارتی، شیمیایی، الکتروشیمیایی اجازه انجام واکنش های انتخابی به طور کار امد و موثر در دمای محیط را برای سنتز انواع پلیمرها ارائه می‌دهند. در واقع در این سیستم‌ها انرژی فوتون‌های عرضه شده به گونه‌ای است که تنها توسط مولکول های خاص و به طور انتخابی برداشت می‌شود، در حالی که انرژی گرمایی به صورت کنترل نشده و بی‌رویه در کل مجموعه واکنش منتقل می‌شود. در نتیجه مسیرهای خاص واکنش می توانند به صورت ویژه در سیستم‌های القاء شده با نور فعال شوند که منجربه سنتز پلیمرهایی دقیق‌تر و کارامدتر می‌شود. یکی از پارامترهای مهم در کنترل سینتیک واکنش‌های پلیمریزاسیون و توزیع طول زنجیره، شدت نور می باشد [۶]. ATRP در هر دو محیط همگن و نا همگن انجام می‌شود [۷]. اصلاحات انجام شده در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) امکان استفاده از حلال‌های سازگار با محیط زیست را فراهم می‌کند که این موضوع در صنعت و فرایندهای تجاری اهمیت ویژه‌ای دارد. در واقع استفاده از حلال‌های سازگار با محیط زیست در مقایسه با روش کلاسیک ATRP ویژگی جذاب پیشرفت در این زمینه است که اجرای این روش را در مقیاس وسیع و صنعتی فراهم می آورد[۸].

بخش تجربی

مواد

استایرن (مرک، خلوص ۹۹ درصد)، بنزیل برمید (مرک، خلوص ۹۹ درصد)، هگزامتیلن تترآمین (مرک)، فلوئورن (سیگما آلدریچ)، سدیم دودسیل سولفات (سیگما، خلوص ۹۹درصد) و آب مقطر درATRP بدون فلز استفاده شدند.

روش‌ها

سنتز پلی استایرن

مقدار۰/۹۷۹ گرم (۹/۴ میلی مول) مونومر استایرن،۰/۰۱۹۹ گرم (۰/۱۱۶۹ میلی مول) آغازگر بنزیل برمید،۰/۰۳۱۲ گرم (۰/۱۸۷۸ میلی مول) فتوکاتالیست فلوئورن، ۰/۱۸۲ گرم (۱/۳۱۶میلی مول) الکترون دهنده هگزامتیلن تترآمین، ۲۵ میلی لیتر محلول SDS در آب به عنوان حلال با غلظت ۰/۰۱ مول بر لیتر به یک بالن مجهز به مگنت افزوده شده و به مدت ۱ ساعت توسط گاز نیتروژن اکسیژن زدایی گردید. سپس ظرف واکنش به مدت زمان ۳ روز تحت نور مرئی روی یک همزن درون یک محفظه‌ای قرار داده شد. پس از اتمام زمان مورد نظر با باز کردن درب ظرف، واکنش اتمام یافت. پس از ۲ بار شست وشو با آب وانجام سانتریفیوژ، پلیمر به دست آمده را خشک کرده و توزین نمودیم.

سنتز کوپلیمر پلی متیل متاکریلات-b-پلی استایرن

سنتز کوپلیمر مورد نظر بدین صورت انجام گرفت که مقدار یک میلی لیتر مونومر استایرن (۰/۹۱ گرم، ۸/۷۴ میلی مول)، ۰/۰۳۱۲ گرم (۰/۱۸۷۸ میلی مول) فتوکاتالیست فلوئورن، ۰/۱۸۲ گرم (۱/۳۱۶میلی مول) الکترون دهنده هگزامتیلن تترآمین، ۰/۵ گرم پلی استایرن به عنوان ماکرومولکول آغازگر و ۵ میلی لیتر آنیزول به عنوان حلال به یک بالن ۲۵ میلی لیتری حاوی مگنت

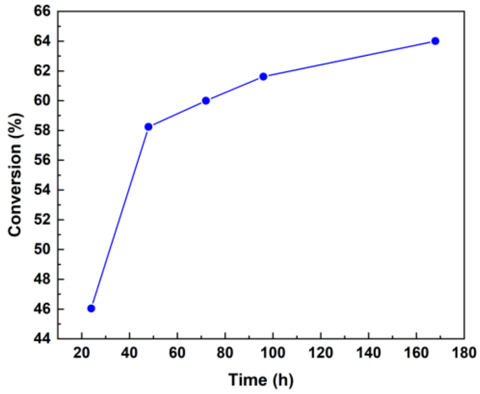
افزوده شد. پس از اکسیژن زدایی توسط گاز نیتروژن به مدت زمان ۱ ساعت، تحت نور مرئی به مدت ۳ روز قرار داده شد و همزمان مخلوط واکنش با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد. پس از سپری شدن مدت زمان معین با باز کردن ظرف واکنش، واکنش متوقف گردید. پس از جدا کردن رسوب به دست آمده به مدت ۲ ساعت در آون خلاء قرار داده شد.

نتایج و بحث

واکنش‌های انجام شده با نسبت‌های متفاوتی مورد بررسی قرار گرفت که نسبت حدودی ۱۰۰: ۱: ۲: ۱۳ (مونومر: آغازگر: فتوکاتالیست: حلال) بهترین بازده را نشان داد.از فتوکاتالیست‌های مختلفی مانند بنزیل، پایرن، بنزوفنون استفاده شد که فلوئورن بازده مطلوب‌تری نشان داد.

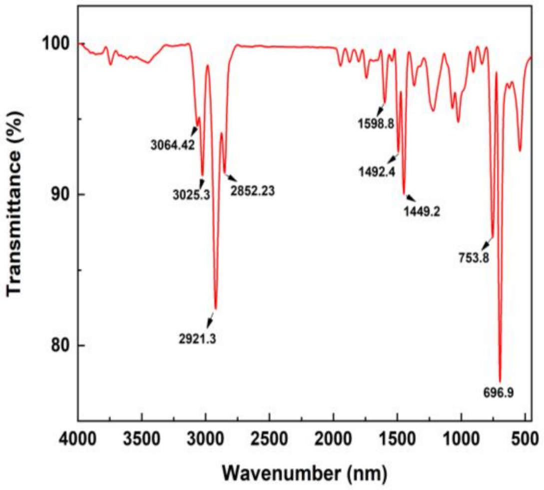
از الکترون دهنده‌های گوناگونی مانند تترااتیلن پنتاآمین و تترامتیل اتیلن دی آمین استفاده شد که نتیجه حاصل از هگزامتیلن تتراآمین مناسب‌تر بود.

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شد واکنش در زمان‌های ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۶۸ ساعت انجام شد و راندمان ها به ترتیب برابر با ۴۶/۰۴، ۵۸/۲۴، ۶۰، ۶۱/۶۲ و ۶۴ درصد به دست آمد که نشان دهنده یک روند صعودی با گذشت زمان بود.



شکل ۱- تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان

با توجه به شکل ۲ در طیف مادون قرمز، C=C کششی حلقه در ناحیه ۱۴۴۹، ۱۴۹۲، ۱۵۹۸ cm^{-1} و C-H کششی حلقه در ناحیه ۳۰۲۵ و ۳۰۶۴ cm^{-1}، C-H خمشی خارج از صفحه در ناحیه ۹۶۹ و ۷۵۳ cm^{-1} جذب نشان دادند. هم‌چنین جذب ها در ناحیه۲۸۵۲ و ۲۹۲۱ cm^{-1} نشان دهنده متیلن‌ها است.



شکل۲- طیف مادون قرمز پلی استایرن

در طیف ^{1}H NMR کوپلیمر سنتز شده، پیک شاخص در ناحیه ۳/۸۱ ppm نشان دهنده OCH_3 مربوط به متیل متاکریلات و پیک ها در ناحیه ۷/۱۰ -۷/۵۰ ppm مربوط به حلقه‌ی استایرن می باشد. ۱/۹۵ ppm مربوط به متیل و ۲/۰۶ ppmمربوط به متیلن متیل متاکریلات می باشد. هم‌چنین پیک‌های ۱/۶۷-۲/۰۶ ppm و ۱/۲۶-۱/۴۳ ppm مربوط به C-H استایرن می‌باشد.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی فرایند ATRP بدون فلز مونومر نامحلول در آب استایرن با استفاده از فتوکاتالیست فلوئورن و آغازگر بنزیل برمید تحت تابش نور مرئی در آب به عنوان حلال سبز و جایگزین مناسب برای حلال‌های آلی و زیست پذیر انجام شد که منجربه سنتز پلی استایرن گردید. این واکنش تحت شرایط مختلف از جمله نوع لامپ مورد استفاده، مدت زمان واکنش،

نسبت واکنشگر های مختلف درگیر در واکنش در پلیمریزه کردن این مونومرها انجام شد. نتایج واکنش از نظر زنده بودن و بازدهی واکنش بررسی شد. از عوامل تاثیر گذار بر موفقیت این سنتز، انتخاب فتوکتالیست مناسب، مدت زمان واکنش،اکسیژن زدایی مطلوب، انتخاب منبع نوری مناسب اشاره کرد. برای اثبات زنده بودن واکنش، کوپلیمر دسته‌ای با استفاده از پلیمر تهیه شده به عنوان ماکرومولکول آغازگر، با موفقیت سنتز گردید.

منابع

[1] Parkatzidis K.,Wang H.S.,Truong N.P, Anastasaki A., Recent Developments and Future Challenges in Controlled Radical Polymerization: A 2020 Update, *Chem*, *6(7):*1575–1588 (2020).
[2] Buss B.L., Miyake G.M., Photoinduced Controlled Radical Polymerizations Performed in Flow: Methods, Products, and Opportunities, *Chem. Mater. 30 (12)*: 3931–3942 (2018).
[3] Pritish S. Aklujkar, Adarsh. Rao. R, Developments in the Components of Metal- Free Photoinitiated Organocatalyzed- Atom Transfer Radical Polymerization (O- ATRP), *ChemistrySelect*, 5(47):14884–14899 (2020).
[4] Discekici E.H., Anastasaki A., Read de Alaniz J., Hawker C.J., Evolution and Future Directions of Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, *51(19):* 7421–7434 (2018).
[5] Koyama D., Dale H.J.A., Orr-Ewing A.J., Ultrafast Observation of a Photoredox Reaction Mechanism: Photoinitiation in Organocatalyzed Atom-Transfer Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, *140(4)*: 1285–1293 (2018).
[6] Corrigan N., Yeow J., Judzewitsch P., Xu J., Boyer C., Seeing the Light: Advancing Materials Chemistry through Photopolymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *58(16):* 5170–5189 (2019).
[7] Yeow J., Chapman R., Gormley A.J., Boyer C., Up in the air: oxygen tolerance in controlled/living radical polymerisation, *Chem. Soc. Rev.*, *47 (12)*: 4357–4387 (2018).
[8] Bian C., Zhou Y.N., Guo J.K., Luo Z.H., Aqueous Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experiments and Model-Based Approach for Mechanistic Understanding, *Macromolecules*, *51(6):* 2367–2376 (2018).

Metal-free Atom Transfer Radical Photopolymerization and Copolymerization in Aqueous Media

Roya Khorshidi, Reza Najjar *

Polymer Research Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, 5166616471, Tabriz, Iran, Fax: 041-33340191

Abstract*:*

One of the most widely used methods of controlled/live radical polymerization that has been widely studied is atom transfer radical polymerization (ATRP). The advantages of ATRP include compatibility with a wide range of monomers, gentle polymerization conditions, and the production of polymers with controlled structures and high molecular weight. Following new approaches to reduce the concentration of metal catalysts and achieve optimal CRP, it has recently been shown that ATRP can be performed under metal-free conditions by organic catalysts using photochemical strategies. Light-induced polymerization systems, in comparison with other methods, allow selective reactions to be carried out effectively at ambient temperature for the synthesis of a variety of polymers. In this study, styrene monomer was polymerized and copolymerized by metal-free ATRP process using photocatalyst to fluorescein under visible light in aqueous solvent which does not have the problem of using organic and biodegradable solvents. The effect of reaction time and light intensity on the product efficiency was studied and the results were evaluated using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Infrared Spectroscopy (IR) analyses**.**

Keywords: ATRP, L/CRP, fluorine, photocatalyst, copolymer

*Corresponding author: najjar@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۱۰۹

اثر مورفولوژی اکسید روی بر خواص فتوکاتالیزوری هتروساختار کربن نیترید– اکسید روی

پیام ویسی*، میرسعید سید دراجی، محمد حسین رسولی فرد

زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی

چکیده: *در دنیای امروز، استفاده از انرژی های تجدید پذیر و زیست سازگار به یکی از چالش های اساسی پیش روی بشر تبدیل شده است. همچنین کمبود منابع آبی موجب شده که بشر به دنبال بازیابی منابع آبی آلوده شده برای مصرف مجدد باشد. فرایندی که اخیرا بسیار مورد توجه محققان است، فرایند فتوکاتالیزوری می باشد. در این مطالعه به منظور برداشت نور مرئی جهت تصفیه پساب رنگی متیلن بلو فتوکاتالیزور هتروساختار کربن نیترید-اکسید روی با دو روش مختلف و دو مورفولوژی متفاوت سنتز شدند. به منظور شناسایی این هتروساختارها از آنالیز های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. همچنین به منظور بررسی خاصیت فتوکاتالیستی، آزمایش تخریب فتوکاتالیزوری در حضور نور مرئی انجام شد. نتایج نشان داد که هتروساختار ۲، دارای خاصیت فتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به هتروساختار ۱ است. همچنین سینتیک فرایند فتوکاتالیستی بررسی شد و نتایج نشان داد که سرعت فرایند فتوکاتالیستی برای هتروساختار۲ بالاتر است. در نتیجه هتروساختار۲ به عنوان فتوکاتالیست کارامد تر انتخاب گردید.*

واژه های کلیدی: *هتروساختار، فتوکاتالیست، کربن نیترید گرافیتی، اکسید روی*

مقدمه

در طی دهه های گذشته، مشکلات محیط زیست همچون آلودگی هوا و آب مانعی برای توسعه اقتصادی و سلامت انسان شده است، از این رو پژوهش هایی اصولی و کاربردی در زمینه تصفیه آلودگی ها در حال انجام است. برای تصفیه آب های آلوده از کاتالیست های بر پایه نیمه رساناهای اکسیدی به دلیل بهره وری بالا در تبدیل آلودگی های مضر آلی به محصولات غیر سمی توسط فرایند اکسیداسیون استفاده می شود. نیمه رساناهایی همچون اکسید روی ZnO و اکسید تیتانیم TiO_2 به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب، ظرفیت اکسیداسیون بالا، سطوح خود تمیزشوندگی، مصارف آرایشی و بهداشتی و در دسترس بودن آن ها کاربرد وسیعی در زمینه فوتوکاتالیستی داشته اند. در این بینZnO به دلیل نسبت حجم به سطح بالا و همچنین خواص نوری، فوتوشیمیایی، کاتالیستی، عمر کاری طولانی و قیمت مناسب تر نسبت به TiO_2 مورد توجه محققین بوده است. ZnO نیمه رسانا نوع n با انرژی گپ معادل ۳/۳ الکترون ولت و انرژی پیوند معادل ۷۹ میلی الکترون ولت است. یکی از مشکلات عمده نیمه رساناها از جمله ZnO، نرخ بالای بازترکیبی الکترون–حفره است که باعث کاهش نرخ فوتوکاتالیستی می شود. تلاش های زیادی برای طراحی و تولید فتوکاتالیست هایی که دارای فعالیت

*vaisipayam@gmail.com

نوری بیشتر و شکاف انرژی کوچکتر که قادر به برانگیخته شدن در معرض نور مرئی هستند، صورت گرفته است.

کربن نیترید گرافیتی، $g\text{-}C_3N_4$ نیمه رسانای غیر فلزی، غیر سمی با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و باند گپ مناسب (۲/۷ الکترون ولت) بوده که استفاده از آن در فرآیندهای اکسایش پیشرفته به شدت مورد توجه قرار گرفته است.کربن نیترید گرافیتی از مواد پلیمری می باشد که در آن اتم-های کربن و نیتروژن توسط پیوند *π* مزدوج به هم متصل شده اند. این ماده از واحدهای ساختاری *tri-s-triazine* تشکیل شده است. ویژگی های منحصر به فرد این ماده از جمله سهولت سنتز (پلیمریزاسیون تراکمی اوره یا ملامین)، پایداری در محیط های بسیار اسیدی و بازی و باند گپ مناسب سبب شده است که تحقیقات بسیاری بر روی خواص فوتوکاتالیستی آن برای تولید هیدروژن و اکسیژن از آب و همچنین تخریب آلاینده ها صورت گیرد[۱ و ۲].

در این مطالعه، نانوذرات اکسید روی در حضور صفحات کربن نیترید گرافیتی سنتز شدند. ساختار کریستالی اکسید روی و کربن نیترید گرافیتی تهیه شده، به وسیله طیف پراش پرتوی ایکس بررسی گردید و مورفولوژی سطح نمونه با میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه گردید. سپس آزمایش فوتوکاتالیستی در نور مرئی بر روی نمونه انجام شد.

بخش تجربی

نمک نیترات روی، ملامین، آمونیوم هیدروکسید، CTAB و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین در این مطالعه از آب دیونیزه به منظور سنتز استفاده شد.

ابتدا برای آماده سازی کربن نیترید گرافیتی، ۵ گرم ملامین را داخل کروزه ریخته و در کوره الکتریکی به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه ی سانتیگراد حرارت داده شد. سپس کربن نیترید به دست آمده به شکل توده ای خرد شد و بپودری شد. برای سنتز اکسید روی با دو مورفولوژی متفاوت از دو روش سنتز هیدروترمال در حضور کربن نیترید گرافیتی استفاده شد.

در روش اول کربن نیترید و نمک نیترات با نسبت ۱:۱ استفاده شدند. ابتدا کربن نیترید در مقدار معینی آب دیونیزه توسط همزن التراسونیک به صورت کاملا یکنواخت سوسپانسه شد، سپس نمک نیترات روی به آن اضافه شد و پی اچ محلول به کمک افزودن آمونیوم هیدروکسید تحت هم زن مغناطیسی بر روی ۸ تنظیم شد. سپس به آن ۲۰ میلی لیتر محلول حاوی ۰/۰۰۵ گرم CTAB اضافه شد و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. سپس محلول به اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. پس از آن رسوب حاصله چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد و به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس به منظور بهبود فعالیت در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

در روش دوم نیز کربن نیترید و نمک نیترات با نسبت ۱:۱ استفاده شدند. ابتدا کربن نیترید در مقدار معینی محلول سود ۰/۲ مولار توسط همزن التراسونیک به صورت کاملا یکنواخت سوسپانسه شد، سپس نمک نیترات روی به آن اضافه شد و ۲۰ دقیقه تحت هم زن مغناطیسی همزده شد. سپس محلول به اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. پس از آن رسوب حاصله چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد و به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس به منظور بهبود فعالیت در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

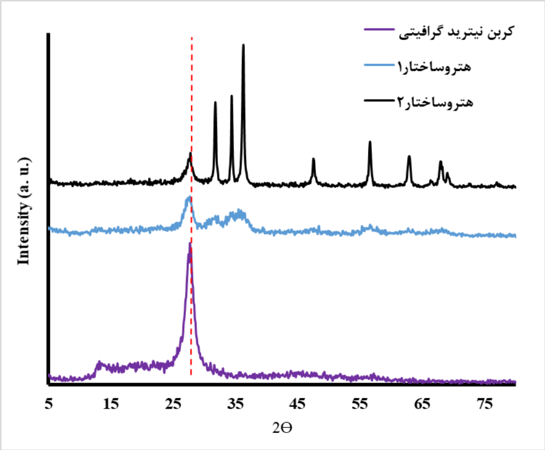
آزمایش فوتوکاتالیستی بر روی ۵۰ میلی لیتر محلول رنگزای متیلن بلو با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر تحت نور مرئی انجام شد و هر ۳۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد[۳]. مقدار جذب نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتراندازه گیری شد. همچنین سینتیک واکنش فتوکاتالیستی هم مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

به منظور بررسی ساختار و مورفولوژی هتروساختارهای سنتز شده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد و همچنین خاصیت تخریب فتوکاتالیستی بر روی رنگزای متیلن بلو بررسی شد.

الگوی پراش پرتو ایکس

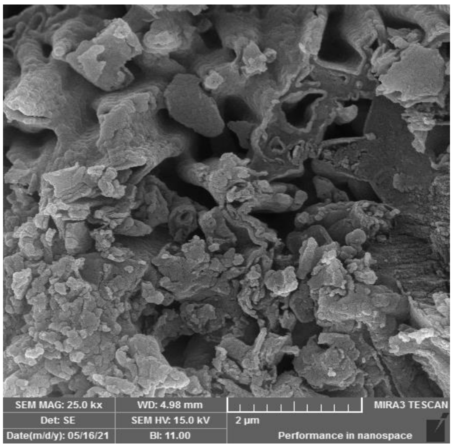
الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به کربن نیترید گرافیتی و اکسید های روی سنتز شده با روش اول و دوم در شکل ۱ آمده است. همانطور که در شکل نشان داده شده است، پیک های پراش مربوط به کربن نیترید گرافیتی در زوایای ۱۳/۴ و ۲۷/۷ نشاندهنده ساختار لایه ای تشکیل شده است که با کارهای قبلی مطابقت دارد[۴]. همچنین الگوی پراش اکسید روی به ترتیب با شماره کارت مرجع (JCPDS 65-3411) همخوانی داشته و صحت سنتز انجام شده را تایید می کند.



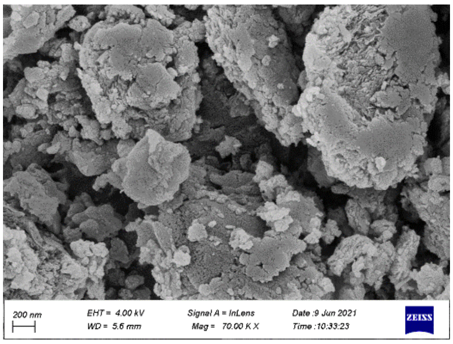
شکل ۱-الگوی پراش پرتو ایکس

میکروسکوپ الکترونی روبشی

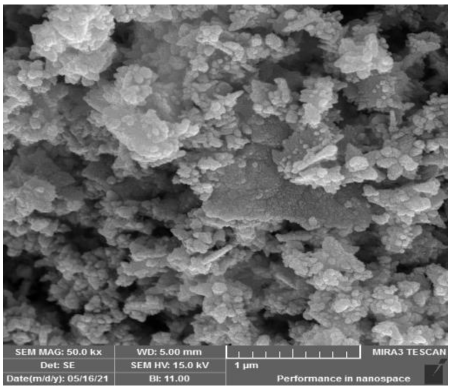
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های کربن نیترید گرافیتی و هتروساختارهای تهیه شده به روش اول و دوم در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲ الف مشخص است ساختار کربن نیترید گرافیتی به صورت صفحه های با ضخامت در حد ۱۰۰ نانومتر هستند. همچنین مورفولوژی هتروساختارهای تهیه شده به روش اول و دوم به ترتیب در شکل های ۲ ب و ۲ پ قابل مشاهده است و نشاندهنده تشکیل نانوساختار های اکسید روی بر روی صفحات کربن نیترید گرافیتی به دو روش است.



شکل ۲-الف-تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کربن نیترید گرافیتی



شکل ۲-ب-تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هتروساختار۱



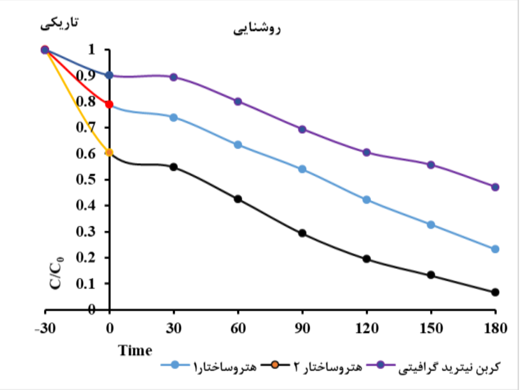
شکل ۲-پ-تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هتروساختار۲

آزمایش تخریب فتوکاتالیستی

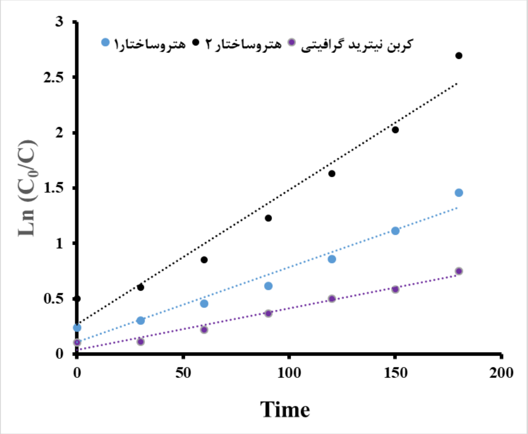
آزمایش تخریب فتوکاتالیستی برای ۵۰ میلی لیتر رنگزای متیلن بلو با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. ابتدا فتوکاتالیست ها به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شدند به منظور رسیدن فتوکاتالیست به تعادل جذب واجذب سپس به منظور تخریب رنگزای متیلن بلو محلول رنگی ۱۸۰ دقیقه تحت

تابش نور مرئی تحت همزن مغناطیسی با دور معین قرار گرفت. نتایج به صورت شکل ۳ نشان داده شده است. از نتایج بدست آمده می توان دریافت که هتروساختار ۲ نسبت به هتروساختار ۱ و کربن نیترید گرافیتی دارای خاصیت فتوکاتالیزوری بالاتری است.

نتایج حاصل از بررسی مدل سنتیکی فتوکاتالیستی لانگمویر-هیشنفوود که در شکل ۴ و جدول ۱ آمده است، نشان می دهد که نتایج تجربی برای نمونه ها تطابق خوبی با مدل سینتیکی لانگمویر- هیشنفوود دارند. ضریب همبستگی خطی برای نمونه های کربن نیترید گرافیتی، هتروساختار نوع ۱ و هتروساختار نوع دو به ترتیب برابر با ۹۹۶۵/.، ۹۷۷۱/. و ۹۷۷۴/. به دست آمد. ثابت سرعت ها نیز به ترتیب برابر ۰/۰۰۳۸، ۰/۰۰۶۸ و ۰/۰۱۲۲ بر دقیقه بودند که نشاندهنده سرعت بالای فعالیت فتوکاتالیستی هتروساختار نوع ۲ است.



شکل ۳-آزمایش تخریب فتوکاتالیستی



شکل ٤- مدل سنتیکی فتوکاتالیستی لانگمویر-هیشنفوود

جدول ۱- داده های مدل سینتیکی فتوکاتالیستی لانگمویر-هیشنفوود

نمونه	K_{app} (min^{-1})	R^2
کربن نیترید گرافیتی	۰/۰۰٤۹	۰/۹۹٦٥
هتروساختار ۱	۰/۰۰٦۸	۰/۹٥۷٤
هتروساختار ۲	۰/۰۱۲۲	۰/۹٥۷۱

نتیجه گیری

نمونه های کربن نیترید گرافیتی، هتروساختار ۱ و هتروساختار ۲ طبق روش های ذکر شده در بخش تجربی سنتز شدند. صحت تشکیل ساختار آن ها به وسیله آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید شد. نتایج حاصل از آزمایش فتوکاتالیزوری برتری فتوکاتالیستی هتروساختار ۲ را نسبت به کربن نیترید گرافیتی و هتروساختار۱ نشان داد. مدل سینتیکی لانگمویر-هیشنفوود توصیف مناسبی برای سینتیک فرایند فتوکاتالیستی در نمونه ها هست با توجه به ضرایب همبستگی خطی بدست آمده. در نهایت هتروساختار۲ با روش سنتز ذکر شده دارای توانایی بالاتری نسبت به هتروساختار۱ است.

تقدیر و تشکر

با تشکر و قدردانی از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور که حمایت مالی لازم جهت پیشبرد پروژه و شرکت در پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران انجمن شیمی ایران را فراهم کردند.

منابع

[1] Zhang, X., Wang, Y., Hou, F., Li, H., Yang, Y., Zhang, X., .Wang, Y. Effects of Ag loading on structural and photocatalytic properties of flower-like ZnO microspheres. *Applied Surface Science*, 391: 476-483 (2017).

[2] Kumar, S., Kumar, A., Kumar, A., Balaji, R., Krishnan, V. Highly efficient visible light active 2D-

2D nanocomposites of N- ZnO- g- C3N4 for photocatalytic degradation of diverse industrial pollutants. *Chemistry Select*, 3(6): 1919-1932 (2018).

[3] Veisi, P., Dorraji, M. S. S., Rasoulifard, M. H., Ghaffari, S., Choobar, A. K. Synergistic photocatalytic-adsorption removal effect of NiFe2O4-Zn-Al mixed metal oxide composite under visible-light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 414, 113268 (2021).

[4] Li, X., Li, M., Yang, J., Li, X., Hu, T., Wang, J., ... Kong, L. Synergistic effect of efficient adsorption g-C3N4/ZnO composite for photocatalytic property. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(3), 441-446 (2014).

Morphology Effect of Zinc Oxide on the Photocatalytic Properties of g-C_3N_4-ZnO

Payam Veisi *, Mir Saeed Seyed Dorraji, Mohammad Hossein Rasoulifard

Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract*:*

In today's world, the use of renewable and biodegradable energy has become one of the fundamental challenges facing humanity. Also, the scarcity of water resources has caused humans to seek to recover polluted water resources for reuse. A process that has recently attracted the attention of researchers is the photocatalytic process. In this study, in order to capture visible light for the treatment of methylene blue colored effluent, heterostructured carbon nitride-zinc oxide photocatalyst was synthesized by two methods and two different morphologies. In order to identify these heterostructures, X-ray diffraction analyzes and scanning electron microscopy were used. In order to investigate the photocatalytic properties, photocatalytic degradation test was performed in the presence of visible light. The results showed that heterostructure 2 has a higher photocatalytic property than heterostructure 1. The kinetics of the photocatalytic process were also investigated and the results showed that the speed of the photocatalytic process is higher for heterostructure 2. As a result, Heterostructure 2 was selected as a more efficient photocatalyst.

Keywords: Heterostructure; Photocatalyst; g-C_3N_4; Zinc oxide

*Corresponding author: vaisipayam@gmail.com

مقاله ۱۱۱۰

اثر نسبت بارگذاری اکسید روی در خواص فتوکاتالیستی کربن نیترید گرافیتی

پیام ویسی*، میرسعید سید دراجی، محمد حسین رسولی فرد

زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی

چکیده: *امروزه رشد چشمگیر صنعتی، افزایش جمعیت و همچنین کمبود منابع آبی به یک چالش جدی پیشروی بشر تبدیل شده است. فرایند فتوکاتالیزوری یکی از فرایندهای مور توجه محققان در زمینه تصفیه پساب می باشد. در این مطالعه به منظور بررسی اثر نسبت بار گذاری نانوذرات اکسید روی بر کربن نیترید گرافیتی، نمونه های کامپوزیتی اکسید روی-کربن نیترید گرافیتی با نسبت های بارگذاری ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ سنتز شدند. به منظور شناسایی نمونه ها از آنالیز های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. همچنین به منظور بررسی خاصیت فتوکاتالیستی، آنالیز طیف سنجی بازتابی پخشی و آزمایش تخریب فتوکاتالیزوری در حضور نور مرئی انجام شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت ۱ به ۱، دارای خاصیت فتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به نمونه های ۱ به ۲ و ۱ به ۳ است. در نتیجه کامپوزیت ۱ به ۱ به عنوان فتوکاتالیست بهینه انتخاب گردید.*

واژه های کلیدی: *فتوکاتالیست، کربن نیترید گرافیتی، اکسید روی، شکاف انرژی*

مقدمه

در سال های گذشته، مسئله آلودگی آب تبدیل به یک چالش جدی برای حیات و سلامت انسان شده است، بر این اساس بازیابی منابع آبی بسیار ضروری است. به منظور تصفیه آب های آلوده شده از فتوکاتالیست های مبتنی بر پایه نیمه رساناهای اکسیدی به دلیل بازده مناسب در تخریب آلودگی ها و تبدیل آلودگی های مضر آلی به محصولات کم خطر به وسیله فرایند اکسیداسیون استفاده می شود. نیمه رساناهایی چون اکسید روی ZnO به دلیل پایدار بودن فیزیکی و شیمیایی مطلوب، ظرفیت اکسیداسیون بالا، استفاده در سطوح خود تمیزشونده، دارا بودن مصارف آرایشی و بهداشتی و در دسترس بودن آن ها کاربرد گسترده ای در زمینه فوتوکاتالیستی داشته اند. در این میان ZnO به دلیل نسبت سطح به حجم مناسب و همچنین خواص نوری، فوتوشیمیایی، فتوکاتالیستی، کارکرد طولانی و قیمت به صرفه تر نسبت به TiO_2 مورد توجه پژوهشگران بوده است. ZnO نیمه رسانا نوع n با شکاف انرژی برابر با 3.3eV و انرژی پیوند معادل 79meV است. یکی از مهم ترین مشکلات نیمه رساناها از جمله ZnO میزان بالای بازترکیبی الکترون- حفره است که باعث کاهش سرعت فوتوکاتالیستی می شود. تحقیقات گسترده ای برای طراحی و تولید فتوکاتالیست های دارای فعالیت نوری بالا تر و شکاف انرژی کوچکتر که توانایی برانگیخته شدن در نور مرئی را دارا هستند، صورت گرفته است.

کربن نیترید گرافیتی، g-C_3N_4 نیمه رسانای نافلز، غیر سمی با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و باند گپ مناسب (۲/۷ الکترون ولت) بوده که استفاده از آن در فرآیندهای اکسایش پیشرفته به شدت مورد توجه قرار گرفته است. کربن نیترید گرافیتی از مواد

پلیمری می باشد که در آن اتم-های کربن و نیتروژن توسط پیوند *n* مزدوج به هم متصل شده اند. این ماده از واحدهای ساختاری *tri-s-triazine* تشکیل شده است. ویژگی های منحصر به فرد این ماده از جمله سنتز آسان (پلیمریزاسیون تراکمی اوره یا ملامین)، پایداری در محیط های اسیدی و بازی و شکاف انرژی مناسب سبب شده است که تحقیقات زیادی بر روی خواص فوتوکاتالیستی آن برای تولید هیدروژن و اکسیژن از آب و همچنین تخریب آلاینده ها صورت گیرد[۱ و ۲].

در این مطالعه، نمونه های نانوذرات اکسید روی با نسبت های بارگذاری ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ بر روی صفحات کربن نیترید گرافیتی سنتز شدند. ساختار کریستالی اکسید روی و کربن نیترید گرافیتی تهیه شده، به وسیله طیف پراش پرتوی ایکس بررسی گردید و مورفولوژی سطح نمونه بهینه با میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه گردید. سپس به منظور بررسی خواص فتوکاتالیزوری، آنالیز طیف سنجی پخشی و آزمایش فتوکاتالیستی در نور مرئی بر روی نمونه انجام شد.

بخش تجربی

نمک استات روی، ملامین، پتاسیم هیدروکسید و متانول از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین در این مطالعه از آب دیونیزه به منظور سنتز استفاده شد.

ابتدا برای آماده سازی کربن نیترید گرافیتی، ۵ گرم ملامین را داخل کروزه ریخته و در کوره الکتریکی به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه ی سانتیگراد حرارت داده شد. سپس کربن نیترید گرافیتی تهیه شده به شکل توده ای خرد شد و به صورت پودر درآمد. برای سنتز اکسید روی از روش سنتز هم رسوبی در حضور کربن نیترید گرافیتی استفاده شد.

در این روش کربن نیترید گرافیتی و نمک استات روی با نسبت 1:1 استفاده شدند. ابتدا کربن نیترید در مقدار معینی متانول توسط همزن التراسونیک به صورت کاملا یکنواخت سوسپانسه شد، سپس نمک استات روی به آن اضافه شد و پی اچ محلول به کمک افزودن پتاسیم هیدروکسید تحت هم زن مغناطیسی بر روی ۱۲ تنظیم شد. سپس رسوب بدست آمده چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۵۵ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس به منظور بهبود فعالیت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد. نمونه های دیگر هم به همین روش سنتز شدند با این تفاوت که در آن ها نسبت نمک استات روی به کربن نیترید گرافیتی به ترتیب ۱ به ۲ و ۱ به ۳ استفاده شد.

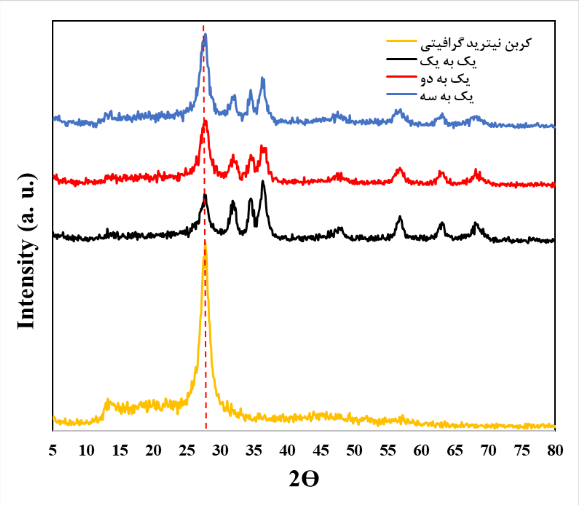
آزمایش فتوکاتالیستی بر روی ۵۰ میلی لیتر محلول رنگزای متیلن بلو با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر تحت نور مرئی انجام شد و هر ۳۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد[۳]. مقدار جذب نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. همچنین سینتیک واکنش فتوکاتالیستی هم مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

به منظور بررسی ساختار و مورفولوژی هتروساختارهای سنتز شده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد و همچنین به منظور بررسی خاصیت تخریب فتوکاتالیستی بر روی رنگزای متیلن بلو از آنالیز طیف سنجی بازتابی پخشی و آزمایش فتوکاتالیستی در حضور نور مرئی بهره گرفته شد.

الگوی پراش پرتو ایکس

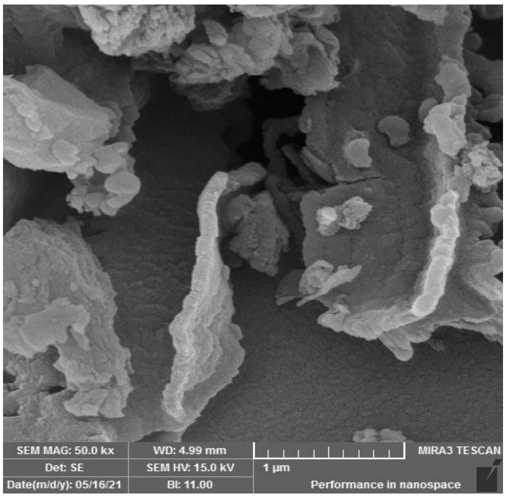
الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به کربن نیترید گرافیتی و اکسید های روی سنتز شده با نسبت های بارگذاری مختلف در شکل ۱ آمده است. همانطور که در شکل نشان داده شده است، پیک های پراش مربوط به کربن نیترید گرافیتی در زوایای ۱۳/۴ و ۲۷/۷ ساختار لایه ای تشکیل شده را تایید می کند که با کارهای گذشته مطابقت دارد[۴]. الگوی پراش اکسید روی برای هر سه نمونه کامپوزیتی با شماره کارت مرجع (JCPDS 65-3411) همخوانی داشته و صحت سنتز انجام شده را تایید می کند. همچنین در شکل می توان افزایش شدت پیک های اکسید روی را نسبت به کربن نیترید گرافیتی از ۱ به ۳ تا ۱ به ۱ مشاهده کرد.



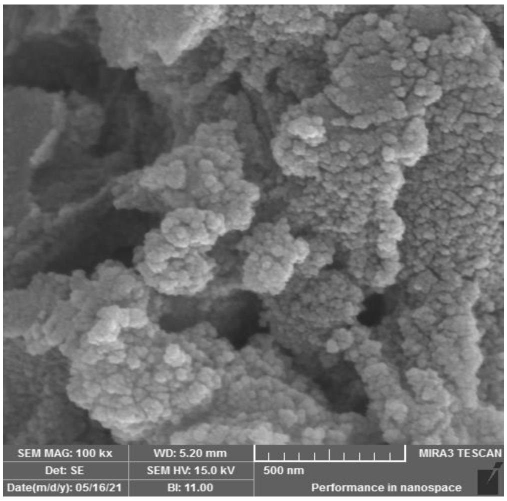
شکل ۱-الگوی پراش پرتو ایکس

میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های کربن نیترید گرافیتی و کامپوزیت بهینه با نسبت بارگذاری ۱ به ۱ تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲ الف مشخص است ساختار کربن نیترید گرافیتی به صورت صفحه های با ضخامت در حد ۱۰۰ نانومتر هستند. همچنین مورفولوژی کامپوزیت تهیه شده با نسبت ۱ به ۱ در شکل ۲ ب قابل مشاهده است و نشان می دهد ذرات اکسید روی بر روی صفحات کربن نیترید گرافیتی به درستی بارگذاری شده است.



شکل ۲-الف-تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کربن نیترید گرافیتی

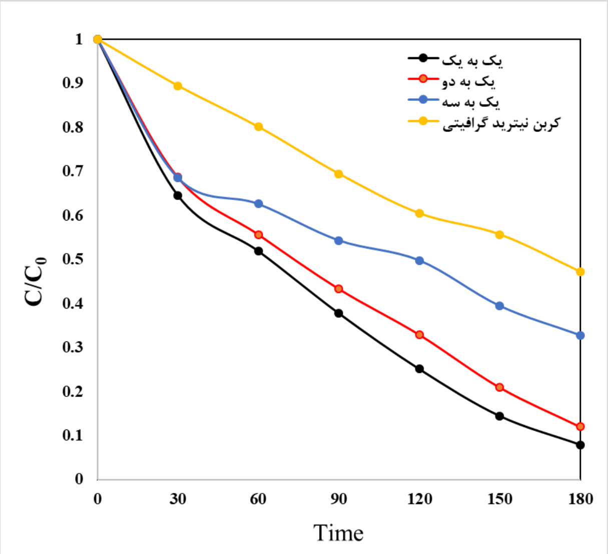


شکل ۲-ب-تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۱ به ۱

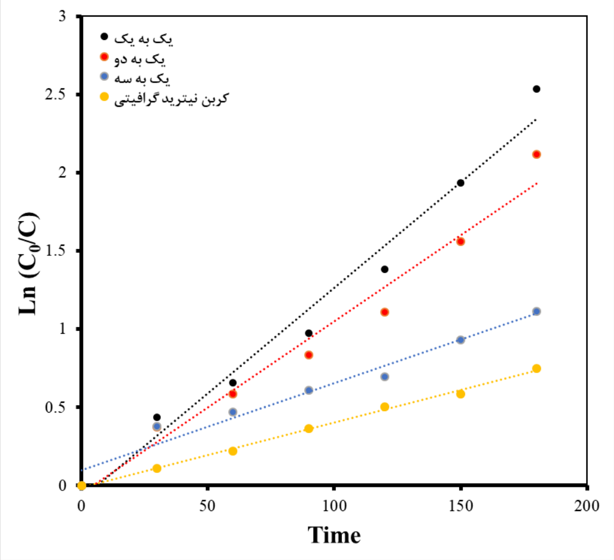
آزمایش تخریب فتوکاتالیستی

آزمایش تخریب فتوکاتالیستی برای ۵۰ میلی لیتر رنگزای متیلن بلو با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. ابتدا فتوکاتالیست ها به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شدند به منظور رسیدن فتوکاتالیست به تعادل جذب واجذب، سپس به منظور تخریب محلول رنگی متیلن بلو ۱۸۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی تحت همزن مغناطیسی با دور معین قرار گرفت. نتایج به صورت شکل ۳ نشان داده شده است. از نتایج بدست آمده می توان دریافت که نمونه با نسبت ۱ به ۱ دارای خاصیت فتوکاتالیزوری بالاتری است.

نتایج حاصل از بررسی مدل سنتیکی فتوکاتالیستی لانگمویر-هیشنفوود که در شکل ۴ و جدول ۱ آمده است، نشان می دهد که نتایج تجربی برای نمونه ها به خوبی با مدل سینتیکی لانگمویر-هیشنفوود مطابقت دارند. ضریب همبستگی خطی برای نمونه های کربن نیترید گرافیتی، ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ به ترتیب برابر با ۹۹۶۵./، ۹۷۶۶./، ۹۷۳۰./ و ۰/۹۶۴۳ به دست آمد. ثابت سرعت ها نیز به ترتیب برابر ۰/۰۰۴۱، ۰/۰۱۳۵، ۰/۰۱۱۰ و ۰/۰۰۵۶ بر دقیقه بودند که نشاندهنده سرعت بالای فعالیت فتوکاتالیستی نمونه ۱ به ۱ است.



شکل ۳-آزمایش تخریب فتوکاتالیستی



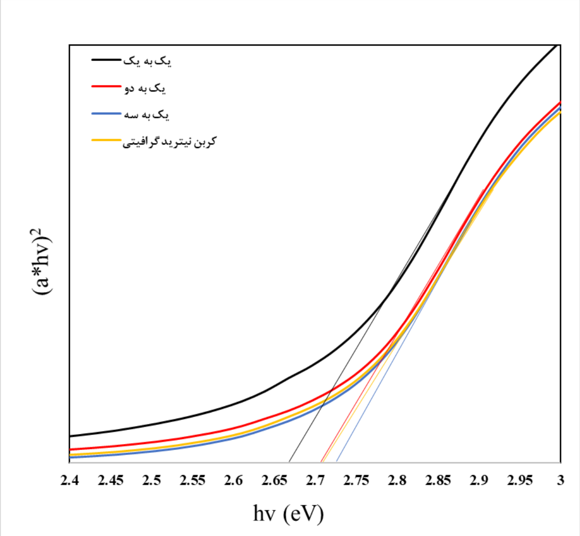
شکل ٤- مدل سنتیکی فتوکاتالیستی لانگمویر-هیشنفوود

جدول ۱- داده های مدل سینتیکی فتوکاتالیستی لانگمویر-هیشنفوود

نمونه	K_{app} (min^{-1})	R^2
کربن نیترید گرافیتی	0.0041	0.9965
۱ به ۱	0.0135	0.9766
۱ به ۲	0.011	0.973
۱ به ۳	0.0056	0.9643

طیف سنجی بازتابی پخشی

طیف سنجی بازتابی پخشی اطلاعات مفیدی در ارتباط با برهمکنش مواد فتوکاتالیزوری با نور بدست می دهد. نمودار تاک مربوط به نمونه های کربن نیترید گرافیتی، ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ در شکل ۵ آمده است. مقادیر شکاف انرژی مربوط به نمونه ها از رسم نمودار $(a*hv)^2$ در مقابل hv (eV) بدست می آید و مقادیر آن به ترتیب برابر با ۲/۷، ۲/۶۷، ۲/۷۱ و ۲/۷۳ الکترون ولت است. نتایج نشان می دهد که کوچک شدن مقادیر شکاف انرژی موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به ترتیب در کامپوزیت های ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ می شود.



شکل ۱ نمودار تاک (مقادیر شکاف انرژی)

نتیجه گیری

نمونه های کربن نیترید گرافیتی، ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ طبق روش های ذکر شده در بخش تجربی سنتز شدند. به منظور تایید تشکیل ساختار آن ها از آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی بازتابی پخشی نشان داد که برای کامپوزیت های۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ مقدار شکاف انرژی بزرگ تر شده و فعالیت فتوکاتالیستی به ترتیب از نمونه ۱ به ۱ تا ۱ به ۳ کاهش می یابد. همچنین آزمایش فتوکاتالیزوری برتری فتوکاتالیستی نمونه ۱ به ۱ را نسبت به دیگر نمونه ها نشان داد. مدل سینتیکی لانگمویر-

هیشنفوود با توجه به ضرایب همبستگی خطی بدست آمده توصیف مناسبی برای سینتیک فرایند فتوکاتالیستی در نمونه ها است. سرعت فرایند فتوکاتالیستی هم با توجه به ثابت های سرعت برای کامپوزیت ۱ به ۱ بالاترین مقدار را دارد. در نتیجه فتوکاتالیست کامپوزیتی ۱ به ۱ دارای فعالیت بالاتری نسبت به نمونه های ۱ به ۲ و ۱ به ۳ است.

تقدیر و تشکر

با تشکر و قدردانی از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور که حمایت مالی لازم جهت پیشبرد پروژه و شرکت در پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران انجمن شیمی ایران را فراهم کردند.

منابع

[1] Zhang X, Wang Y, Hou F, Li H, Yang Y, Zhang X, Yang Y, Wang Y. Effects of Ag loading on structural and photocatalytic properties of flower-like ZnO microspheres, *Applied Surface Science* 391: 476-483 (2017).

[2] Liu W, Wang M, Xu C, Chen S. Facile synthesis of g-C3N4/ZnO composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties, *Chemical Engineering Journal* 209: 386-393 (2012).

[3] Veisi P, Dorraji MS, Rasoulifard MH, Ghaffari S, Choobar AK. Synergistic photocatalytic-adsorption removal effect of NiFe2O4-Zn-Al mixed metal oxide composite under visible-light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 414: 113268 (2021).

[4] Li X, Li M, Yang J, Li X, Hu T, Wang J, Sui Y, Wu X, Kong L. Synergistic effect of efficient adsorption g-C3N4/ZnO composite for photocatalytic property, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75: 441-446 (2014).

Effect of Zinc Oxide Loading Ratio on the Photocatalytic Properties of g-C_3N_4

Payam Veisi *, **Mir Saeed Seyed Dorraji, Mohammad Hossein Rasoulifard**

Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract*:*

Today, high industrial growth, population growth, as well as water scarcity have become serious challenges for humans. The photocatalytic process is one of the most important processes of researchers in the field of wastewater treatment. In this study, in order to investigate the effect of the charge ratio of zinc oxide nanoparticles on graphite nitride carbon, composite samples of graphite nitric oxide-carbon nitride with load ratios of 1: 1, 1: 2, and 1: 3 were synthesized. X-Ray Diffraction analyzes and Scanning Electron Microscopy was used to identify the samples. Also, in order to investigate the photocatalytic properties, Differential Reflectance Spectroscopy analysis and photocatalytic degradation test were performed in the presence of visible light. The results showed that the 1: 1 composite has a higher photocatalytic property than the 1: 2 and 1: 3 samples. As a result, 1: 1 composite was selected as the optimal photocatalyst.

Keywords: Photocatalyst; g-C_3N_4; Zinc oxide; Band gap

*Corresponding author: vaisipayam@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۱۲

سنتز نانوکامپوزیت آکریلیک اسید -آمینوسالسیلیک اسید -گرافن کوانتوم دات جهت شناسایی فلزات سنگین در محلول های آبی

مجید غدیری، محمد صادق امینی فضل*، مهدی برزگرزاده

آزمایشگاه پیشرفته تحقیقات مواد پلیمری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در طی سال های اخیر دانشمندان روش های مختلفی برای تشخیص و شناسایی آلاینده ها و فلزات سنگین ارائه کرده اند. متداول ترین روش هایی که امروزه برای شناسایی فلزات سنگین در محیط زیست به کار می رود، روش هایی مانند اسپکتروسکوپی جذب اتمی و اسپکتروسکوپی جرمی پلاسما، استفاده ازکیت های الکتریکی و استفاده از حسگرها می باشد. در این پروژه پژوهشی ابتدا ژل آکریلیک اسید به روش پلیمریزاسیون رادیکالی درحضور آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر و متیلن بیس آکریل آمید به عنوان شبکه ساز سنتز شد سپس پلیمر آکریلیک اسید با آمینواسید در حضور سدیم هیدروکسید واکنش داده شد و در مرحله آخر به منظور تغییر خواص نوری نانوکامپوزیت آکریلیک اسید-آمینواسید به آن گرافن کوانتوم دات اضافه شد تا نانو حسگر نوری بر پایه ژل کوانتوم دات برای شناسایی فلزات سنگین بدست آید. در این پژوهش به منظور بررسی ساختار شیمیایی و تشکیل پیوندها از طیف سنجی تبدیل فوریه قرمز (FTIR)، از دستگاه فلورسانس برای شناسایی فلزات سنگین استفاده شد.*

واژه های کلیدی: *۱-گرافن کوانتوم دات، ۲-شناسایی فلزات سنگین، ۳-آمینوسالسیلیک اسید، ۴-پلی آکریلیک اسید، ۵-نانوحسگر*

مقدمه

فلزات سنگین که سرب، جیوه، کادمیوم، نیکل و آرسنیک و مولیبدن را شامل میگردد از فلزات سمی پرخطر پیرامون ما می باشند. همگام با رشد صنعتی و اقتصادی و تولید انواع مختلف ترکیبات و مواد شیمیایی و غیره که بشر برای رفاه و آسایش خود با استفاده از منابع طبیعی به دست آورده، به طور ناخواسته، انواع فلزات سنگین و سمی را به طبیعت وارد میکند که هم برای محیط زیست و هم برای خود انسان مشکلات وخطرات به همراه دارد[۱].

در سال های اخیر، روش های مختلفی مانند اسپکتروسکوپی جذب اتمی برای شناسایی و تشخیص فلزات سنگین و همچنین روش بیولوژیکی و اکسیداسیون برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است که اکثر این فرایندها به دلیل هزینه نسبتا بالا، عدم شناسایی خوب و همچنین استفاده از تجهیزات گران قیمت و زمان بر بودن، دارای محدودیت های خاص خود می باشند. با پیشرفت علم امروزه با پدیدار شدن حسگر های نوری و استفاده از آن ها با توجه به کارامد بودن و هزینه پایین برای شناسایی فلزات سنگین گام بزرگی در این زمینه برداشته شده است و روشی کارامد شناخته شده است [۲]. گرافن کوانتوم دات ها یک نوع جذاب از نانوکربن ها هستند که نانوذرات شبه کروی گسسته با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر را تشکیل میدهند[۳]. آنها دارای چند ویژگی

* ms.amini@tabrizu.ac.ir

مطلوب هستند مانند انتشار نور وابسته به اندازه و طول موج، سهولت تولید، زیست سازگاری و مواد اولیه ارزان و فراوان هستند[۴] دلیل اصلی گسترش گرافن کوانتوم دات ها که اخیرا توجهات بسیاری را به خود جلب نموده اند، فلوئورسانس بسیار قوی آنها میباشد به همین دلیل به آنها کربنهای فلوئورسنت نیز اطلاق می شود[۵]. خصوصیات منحصر به فرد گرافن کوانتوم دات ها باعث شده است که از آنها در زمینه هایی مانند تصویربرداری زیستی [۶] و حسگرهای نوری[۷] استفاده شود و ویژگی های زیست سازگاری آنها را قادر می سازد تا به طور موثر در نانوحسگر ها برای شناسایی فلزات سنگین استفاده شود[۸]. به همین دلیل در این کار پژوهشی از گرافن کوانتوم دات به عنوان حسگر نوری برای شناسایی فلزات سنگین استفاده شد. اما مشکل بزرگی که گرافن کوانتوم دات ها دارند ناپایدار هستندکه به دلیل ناپایداری و عملکرد کوانتومی ضعیف آن از نانوکامپوزیت بر پایه آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید برای رفع این مشکل استفاده شد.

بخش تجربی

سنتز گرافن کوانتوم دات (GQD)

گرافن کوانتوم دات را به روش پایین به بالا با پیرولیز کردن سیتریک اسید تهیه گردید. ابتدا ۴ گرم سیتریک اسید در یک بشر ۵۰ میلی لیتری قرار داده شد سپس در داخل کوره تا دمای ۲۰۰ °C حرارت داده شد و بعد از گذشت ۴۵ دقیقه سیتریک اسید جامد(پودر)کاملا ذوب شده و محلول نارنجی رنگی بدست آمده که به صورت قطره قطره به داخل ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر NaOH اضافه شد .سپس با استفاده از دستگاه روتاری حلال نمونه گرفته شد و با استفاده از دستگاه فریز درای خشک شد[۹].

سنتز ژل آکریلیک اسید (AA)

در یک بالن دو دهانه ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد رفلاکس، مونومر آکریلیک اسید(۲/۱۶ گرم، ۲۸ میلی مول) ، عامل اتصال عرضی N,N – متیلن بیس آکریل آمید(۰/۱۳گرم) و آغازگر آمونیوم پر سولفات (۰/۷ گرم) در ۱۰ میلی لیتر آب حل شد. در ادامه مخلوط واکنش در دمای ۸۵- ۹۵ °C حرارت داده شد.پس از مدت زمان کوتاهی محلول زرد شده و به یکباره به صورت ژله ای در می آید.

سنتز نانوکامپوزیت آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید (-AA ASA)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ابتدا آمینوسالسیلیک اسید(۰/۳ گرم) در حضور سدیم هیدروکسید (۰/۳ گرم) همراه با ۱۰ میلی لیتر آب اضافه شد سپس به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت تا نانو ذرات به خوبی در محیط پخش شوند.سپس آکریلیک اسید(۰/۱ گرم) سنتز شده به ظرف واکنش اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۵-۹۵ °C تحت گاز نیتروژن و عاری از گاز اکسیژن هم زده شد.

سنتز نانوکامپوزیت آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید با گرافن کوانتوم دات (AA-ASA-GQD)

ابتدا به یک بالن ۵۰ میلی لیتری گرافن کوانتوم دات (۰/۱ گرم) همراه با ۱۰ میلی لیتر آب اضافه شد سپس ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت.در بشری دیگر نانوکامپوزیت آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید(۰/۱ گرم) سنتز شده در حضور سدیم هیدروکسید همراه با ۱۰ میلی لیتر آب اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت تا ذرات به خوبی در محیط پراکنده شوند سپس به ظرف واکنش حاوی گرافن کوانتوم دات اضافه گردید و به مدت مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۵- ۹۵ °C تحت گاز نیتروژن و عاری از گاز اکسیژن هم زده شد.

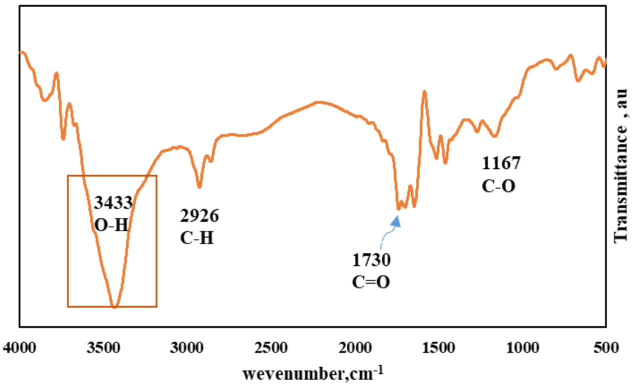
فرایند تعیین یون های فلزات سنگین

محلول آزمایش حاوی ۱۶۰۰ میکرولیتر آب دیونیزه، ۲۰۰ میکرولیتر کامپوزیت(۴ میلی گرم بر میلی لیتر) و ۲۰۰ میکرولیتر از هر محلول یون فلزی (۱۰۰۰ ppm) در طول موج تهییج ۲۷۲ نانومتر فلورسانس اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

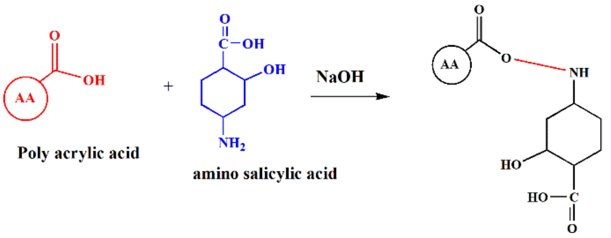
آنالیز FT-IR

شکل ۱ طیف آکریلیک اسید را نشان می دهد .در این طیف پیک ناحیه $1167\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی C-O ، پیک ناحیه $1459\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی CH_2 ، پیک cm^{-1} ۱۷۳۰ مربوط به کربونیل اسیدی می باشد پیک در ناحیه cm^{-1} ۲۹۲۶ مربوط به ارتعاش کششی C-H در زنجیر اصلی پلیمر می باشد و همچنین پیک پهن $3433\ cm^{-1}$ مربوط به حضور O-H اسیدی می باشد.

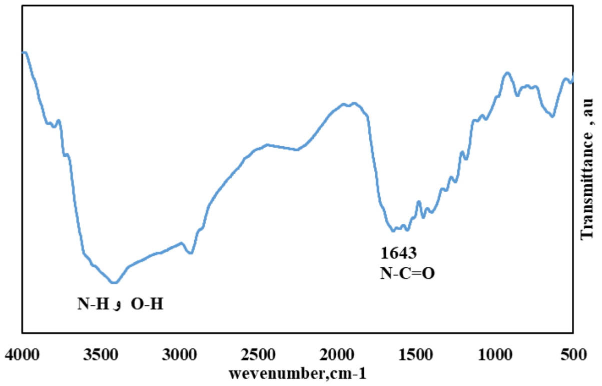


شکل ۱- طیف FT-IR آکریلیک اسید

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود گروه آمیدی آمینوسالسیلیک اسید در حضور سدیم هیدروکسید فعال شده و به گروه کربوکسیلیک اسید حمله کرده و گروه کربونیل آمیدی تشکیل می دهند از آنجایی که در منابع مشخص شده محدوده ارتعاشات کششی مربوط به گروه کربونیل آمیدی cm^{-1} ۱۶۳۰- ۱۶۹۰ است پس در شکل ۳ پیک شارپ در ناحیه cm^{-1} ۱۶۴۳ مربوط به گروه کروبونیل آمیدی می باشد و همچنین پیک O-H در ناحیه cm^{-1} ۳۴۲۴ با پیک N-H هم پوشانی می کند.

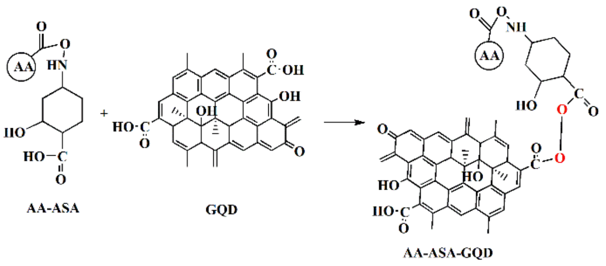


شکل ۲- واکنش آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید

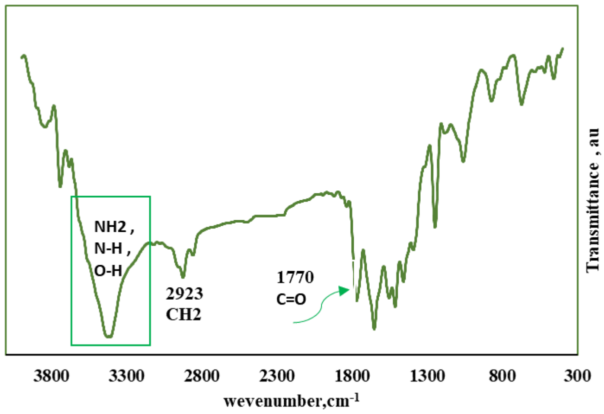


شکل ۳- طیف FT-IR آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود به دلیل واکنش گروه O-H روی ساختار گرافن کوانتوم دات با گروه کربوکسیلیک اسید روی ساختار آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید گروه جدید استری ایجاد می شود که طبق شکل ۵ پیک کربونیل استری در ناحیه $1770\ cm^{-1}$ ظاهر می شود و همچنین شدت پیک C-H در ناحیه cm^{-1} ۲۹۲۳ بیشتر می شود که نشان دهنده موفقیت آمیز بودن تشکیل نانوکامپوزیت آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید با گرافن کوانتوم دات می باشد.



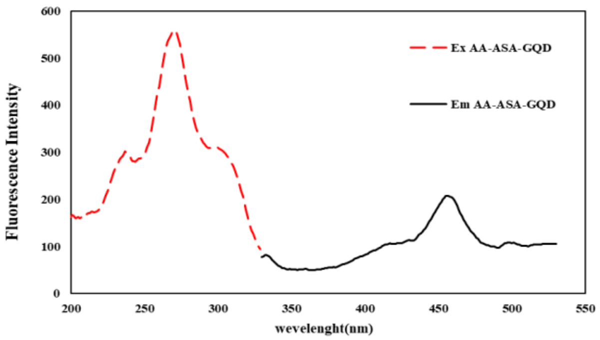
شکل ٤- واکنش نانو کامپوزیت آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک اسید با گرافن کوانتوم دات



شکل ۵ - طیف FT-IR آکریلیک اسید-آمینوسالسیلیک با گرافن کوانتوم دات

طیف تهییج و نشر فلورسانس نانوکامپوزیت AA-ASA-GQD

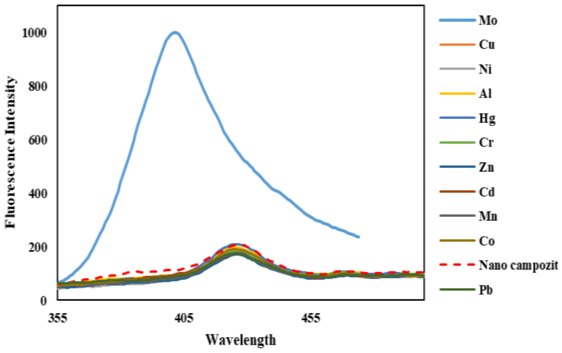
همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود پیک تهییج نانو کامپوزیت AA-ASA-GQD در طول موج ۲۷۲ نانومتر به دست آمده است که با تنظیم دستگاه در طول موج تهییج ۲۷۲ نانومتر طیف نشر فلورسانس در طول موج ۴۵۸ نانومتر اندازه گیری شد.



شکل ٦- طیف تهییج و نشر فلورسانس نانوکامپوزیت AA-ASA-GQD

آنالیز شناسایی با فلورسانس(PL)

برای آنالیز میزان حساسیت نانوکامپوزیت AA-ASA-GQD به عنوان حسگر، ۱۰ فلز سنگین مختلف مانند مس، نیکل، آلومینیوم، جیوه، کروم، روی، کادمیم، منگنز، کبالت، سرب و مولیبدن مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی این آنالیز از هر کدام از فلزات سنگین به اندازه ۲۰۰ میکرولیتر (۱۰۰۰ ppm) به همراه ۱۶۰۰ میکرولیتر آب دیونیزه در حضور ۲۰۰ میکرولیتر نانوکامپوزیت (۴ میلی گرم بر لیتر) تهیه شده استفاده شده است که بعد از گذشت ۱۵ دقیقه شدت نشر فلورسانس آنها بررسی شده است. طبق شکل ۷ نانوکامپوزیت تهیه شده در حضور فلز مولیبدن اشباع شده و شدت نشر به مراتب بیشتری (۵ برابر) نسبت به سایر فلزات بررسی شده از خود نشان داد. می توان نتیجه گرفت که با اصلاح نانوکامپوزیت AA-ASA با GQD سایت های فعال جدیدی روی نانوکامپوزیت تهیه شده ایجاد می شود که با فلز مولیبدن به خوبی واکنش می دهند.

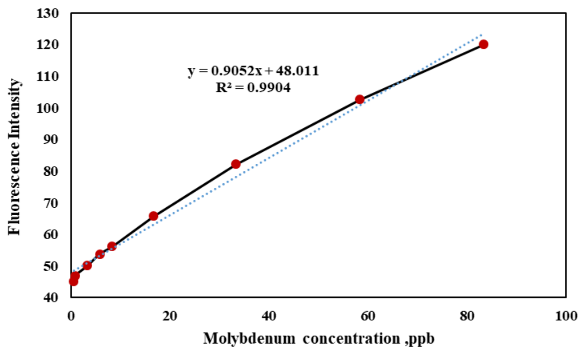


شکل ۷- نمودار شناسایی فلزات سنگین در حضور ۲۰۰ میکرولیتر(٤ میلی گرم بر لیتر) نانوکامپوزیت

مقایسه حساسیت و حد تشخیص نانو کامپوزیت در حضور غلظتهای مختلف مولیبدن

در این بخش اثر غلظت های مختلف فلز مولیبدن در افزایش شدت فلورسانس بررسی شده است. ابتدا غلظت های مختلف از فلز مولیبدن در محدوده ۴۸ ppb تا ۱۲۰ ppb تهیه شد سپس مقدار ۲۰۰ میکرولیتر از کامپوزیت تهیه شده به هر کدام از نمونه های تهیه شده با غلظت مشخص اضافه شد و بعد از گذشت ۱۵ دقیقه شدت فلورسانس هر یک از نمونه ها اندازه گیری شد . همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود با بررسی نمودار کالیبراسیون می توان نتیجه گرفت با افزایش غلظت فلز مولیبدن شدت نشر فلورسانس افزایش می یابد و طبق نمودار کالیبراسیون رنج خطی خوبی در محدوده ۴۸ ppb تا ۱۲۰ ppb با حد تشخیص ۵۸ ppb و پاسخ خطی (R^2=0.9904) از خود نشان می دهد که میتوان اظهار داشت نانوکامپوزیت تهیه شده برای شناسایی فلز مولیبدن

از دقت خوبی برخوردار می باشد و قدرت تشخیص و حساسیت بالاتری در غلظت های مختلف مولیبدن را دارا می باشد.



شکل ۸- نمودار کالیبراسیون غلظت مولیبدن در حضور نانوکامپوزیت

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی ما یک حسگر نوری ساده و زیست تخریب پذیر و زیست سازگار تهیه کردیم در این راستا ابتدا ژل آکریلیک اسید به روش پلیمریزاسیون رادیکالی درحضور آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر و متیلن بیس آکریل آمید به عنوان شبکه ساز سنتز شد سپس پلیمر آکریلیک اسید با آمینواسید در حضور سدیم هیدروکسید واکنش شیمیایی داده شد و در مرحله آخر به منظور تغییر خواص نوری نانوکامپوزیت آکریلیک اسید-آمینواسید به آن گرافن کوانتوم دات اضافه شد. تهیه موفقیت آمیز نانوکامپوزیت توسط تکنینک FT-IR تایید شد. به دلیل بر همکنش فلز مولیبدن با گروه های عاملی نانوکامپوزیت شدت فلورسانس در حضور مولیبدن بیشتر می شود و فلز مولیبدن در محدوده ی غلظتی ppb ۴۸ تا ppb ۱۲۰ با حد تشخیصppb ۵۸ و پاسخ خطی (R^2=0.9904) بسیار خوب در حضور نانوکامپوزیت از خود نشان داد. در نتیجه از این نانوکامپوزیت می توان برای شناسایی فلز مولیبدن استفاده کرد.

منابع

[1] M.K. Kumawat, M. Thakur, R.B. Gurung, R. Srivastava, Graphene quantum dots from mangifera indica: application in near-infrared bioimaging and intracellular nanothermometry, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2017).

[2] X. Liu, W. Na ,H. Liu, X. Su, Fluorescence turn-off-on probe based on polypyrrole/graphene quantum composites for selective and sensitive detection of paracetamol and ascorbic acid, *Biosensors and Bioelectronics*,(2017).

[3] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *science*,(2008).

[4] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale research letters*,(2014).

[5] A. Valizadeh, H. Mikaeili, M. Samiei, S.M. Farkhani, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, S. Davaran, Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity, *Nanoscale research letters*,(2012).

[6] Y.-H. Li, L. Zhang, J. Huang, R.-P. Liang, J.-D. Qiu, Fluorescent graphene quantum dots with a boronic acid appended bipyridinium salt to sense monosaccharides in aqueous solution, *Chemical communications*,(2013).

[7] N.T.N. Anh, A.D. Chowdhury, R.-a. Doong, Highly sensitive and selective detection of mercury ions using N, S-codoped graphene quantum dots and its paper strip based sensing application in wastewater, *Sensors and Actuators B: Chemical*,(2017).

[8] Z. Zeng, S. Chen, T.T.Y. Tan, F.-X. Xiao, Graphene quantum dots (GQDs) and its derivatives for multifarious photocatalysis and photoelectrocatalysis, *Catalysis Today*,(2018).

[9] Dong, Y., et al., Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*, (2012).

Synthesis of Acrylic Acid-Aminosalicylic Acid-Graphene Quantum Dot Nanocomposites for the Detection of Heavy Metals in Aqueous Solutions

Majid Ghadiri, Mohammad Sadegh Amini Fazl *, Mehdi Barzegarzadeh

Advanced Laboratory of Polymeric Materials Research, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

In recent years, scientists' enormous efforts have been dedicated to developing analytical methods for the detection of heavy metal ions. The most common techniques, e.g., atomic absorption spectroscopy, plasma mass, electronic kits are still suffering from the time-consuming process, expensive instruments, and intensive labor. optical sensors are used to overcome these problems. The present work, polyacrylic acid(AA) gel was synthesized by radical polymerization in the presence of ammonium persulfate as an initiator and methylene bisacrylamide as a crosslinker. Then aminosalicylic acid was attached chemically to the surface of AA. Next, polyacrylic aside-aminosalicylic acid-graphene quantum dot (AA-ASA-GQD) was prepared via chemical bond graphene quantum dot on the surface of the AA-ASA. The chemical properties and optical properties of the prepared materials were examined by FT-IR and fluorescence(PL) techniques, respectively.

Keywords: Graphene quantum dot; Heavy metal detection; Aminosalicylic; Polyacrylic acid; Nanosensor

*Corresponding author: ms.amini@tabrizu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۱۴

اکسید مختلط نیکل مس به عنوان تقویت کننده فعالیت الکتروکاتالیستی فلزات نجیب برای الکترواکسایش اتیلن گلیکول

هانیه امیرانی پور، فریبا کائدی، زهرا یاوری*، حمیده سراوانی

گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، صندوق پستی ۹۸۱۳۵-۶۷۴، ایران

چکیده: *امروزه تأمین انرژی توسط پیل‌های سوختی پلیمری، منوط به برطرف شدن محدودیت سنتیک واکنش رخ داده در آن‌ها می‌باشد. ارائه یک کاتالیست با کارایی و طول عمر بالا، می‌تواند راه را برای تجاری سازی این منبع انرژی تهسیل سازد. فلزات نجیب مانند پالادیوم و پلاتین، اجزای اصلی کاتالیستی در الکترودآند این پیل‌ها می‌باشند. در مطالعه حاضر، تلاش شده است تا با کمک تقویت کننده اکسیدی طول عمر و رفع مسمومیت کاتالیست دو فلزی پالادیوم و پلاتین بهبود یابد. به این منظور، اکسید متخلخل دوتایی نیکل مس (NCO) به وسیله سنتز احتراق محلول تهیه شد. بررسی پراش پرتو X اثبات کرد که اکسید دارای دو فاز $Ni_{0.80}Cu_{0/20}O$ و Cu_2O می‌باشد. در ادامه، ذرات پالادیوم و پلاتین از طریق روش الحاق مرطوب روی سطح NCO قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه سنتز شده، ساختاری یکنواخت با اندازه ذرات ۵۰ nm را نشان داد. مطالعات الکتروشیمیایی رفتار دو الکتروکاتالیست پالادیوم پلاتین (PdPt) و پالادیوم پلاتین -اکسید دوتایی نیکل مس (PdPt-NCO) با بارگزاری یکسان فلز نجیب نسبت به اکسیداسیون اتیلن گلیکول در محیط قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که حضور اکسید فلز NCO باعث بهبود عملکرد پالادیوم و پلاتین و توزیع بهتر ذرات فلز نجیب کمک کرده است.*

واژه های کلیدی: *اتیلن گلیکول، پیل سوختی پلیمری، الکترواکسیداسیون، پالادیوم*

مقدمه

سلول‌های سوختی، مبدل‌های انرژی هستند که با عملکرد بالا به طور پیوسته انرژی شیمیایی یک سوخت و یک اکسیدان را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند [۱]. پیل‌های سوختی پلیمری از نظر کارکرد و طراحی از جذاب‌ترین انواع پیل‌های سوختی شمرده می‌شوند. از مزایای اصلی آن می‌توان به مشکلات خوردگی کم و دانسیته جریان بالا اشاره کرد [۲]. در بین سوخت‌های مختلفی که در پیل‌های سوختی استفاده می‌شود، اتیلن گلیکول به دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی مانند سمیت کم و نقطه جوش بالا یک سوخت تجدیدپذیر امیدوار کننده محسوب می‌شود [۳]. از معروف‌ترین کاتالیست‌هایی که در پیل‌های سوختی استفاده می‌شود، پالادیوم و پلاتین نام دارد و حداکثر سطح را در اختیار سوخت و اکسیژن قرار داده و سرعت واکنش‌های مربوط به الکترواکسیداسیون سوخت‌ها را افزایش می‌دهند. به طور کلی استفاده از پالادیوم و پلاتین به عنوان کاتالیزور در پیل‌های سوختی مشکلاتی مانند قیمت بالا و فراوانی بسیار کم را دارند همچنین مسموم شدن سطح کاتالیست توسط گونه‌های حدواسط مانند کربن مونوکسید تشکیل شده در حین

* z_yavari@chem.usb.ac.ir

واکنش اکسایش اتیلن گلیکول باید در نظر بگیریم [۴]. به منظور رفع و جلوگیری از مسمومیت سطح فلز نجیب، استفاده از اکسیدهای مختلط در مقیاس نانو و استفاده همزمان با فلز نجیب سبب کاهش بارگزاری فلز نجیب و در نتیجه کاهش هزینه‌ها می‌شود. این فلزات دارای چند عدد اکسیداسیون پایدار می‌باشند. جابجایی بین این حالات اکسایش، سبب تولید یک زنجیره ردوکس می‌شود. از سوی دیگر، وجود یون‌های اکسید در ساختار اکسیدها به تعداد زیاد به اکسایش حد واسطها کمک کرده و مانع از اشغال سطح کاتالیزور می‌شود [۵]. در این کار تحقیقاتی، هدف یافتن کاتالیزور مناسب با قیمت پایین، بازدهی بالا و مسمومیت کم جهت به کارگیری در پیل سوختی پلیمری می‌باشد. به همین منظور در این کار اکسید متخلخل دوتایی نیکل و مس (NCO) سنتز و به عنوان تقویت کننده استفاده شد.

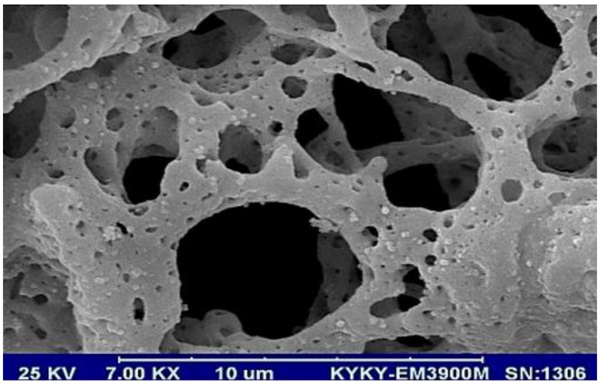
بخش تجربی

برای تهیه نانو ذرات (NCO) به روش سنتز احتراقی ابتدا ۱ mmol (۰/۳۲۶ g) مس (II) نیترات ۶ آبه ($Cu(NO_3)_2.6H_2O$، مرک) و نیکل (II) نیتراته ۹ آبه ($Ni(NO_3)_2.9H_2O$، مرک) در ۲۰ ml آب مقطر حل کرده و به محلول آبی فوق ۲ mmol مخلوط گلایسین (مرک، $C_2H_5NO_2$) و سیتریک اسید (مرک، $C_6H_8O_7$) اضافه شد، در ادامه نمونه‌ها در دمای □ ۷۰ به مدت ۱ h حرارت داده شد. با تبخیر آب نمونه‌ها یک ژل سبز آبی حاصل گردید، پس از به دست آمدن ژل دما تا □ ۲۰۰ برای انجام احتراق افزایش یافت. محصول حاصله فومی متخلخل و به رنگ سیاه بود و به کمک دستگاه سانترفیوژ جمع‌آوری و با آب دو بار تقطیر شسته شد و در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۲ h خشک شد.

برای سنتز (PdPt-NCO) مقدار ۳ mg از اکسید مختلط نیکل مس (NCO) با ۲۰ µl از محلول پالادیوم و ۲۰ µl از محلول پلاتین از قبل حاضر شده (۰/۲۵ g H_2PdCl_2 و H_2PtCl_6 در ۰/۵ ml □۳۷ HCl تجاری) به همراه ۳ ml آب دو بار تقطیر اضافه شد، و به مدت ۲۴ h هم زده شد. در ادامه ۱۰۰ µl از محلول تازه تهیه شده $NaBH_4$ (۲۰۰ µl آب دو بار تقطیر+ ۰/۰۲ gr $NaBH_4$) با سرعت یکنواخت و سریع به منظور احیا به مخلوط درون روتاری اضافه شد. جهت تکمیل احیا واکنش به مدت ۱ h ساعت دیگر در روتاری هم زده شد. سپس، مادر آب را خارج کرده و ماده داخل لوله با ۱ ml محلول کیتوزان به عنوان عامل چسبنده جهت اصلاح الکترود استفاده شد. به منظور اصلاح الکترود ۱۰ µl از سوسپانسیون PdPt-NCO بر روی الکترود کربن شیشه‌ای فعال شده در سولفوریک اسید قرارداده شد. پس از خشک شدن در دمای اتاق، الکترود اصلاح شده PdPt-NCO بدست آمد. الکترود اصلاح شده با PdPt همانند روش فوق آماده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, EM ۳۹۰۰ KYKY) نانو ذرات NCO آورده شده است. این تصویر حاکی از آن است، پودر حاصل با توجه به تخلخل زیاد و مورفولوژی نا منظمی که دارد می‌تواند مساحت سطح زیادی را برای ذرات کاتالیستی Pd و Pt ایجاد کند.



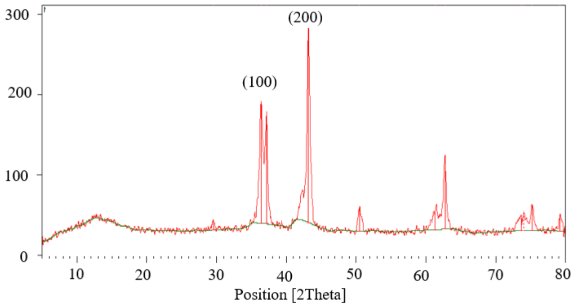
شکل ۱- تصویر SEM نانو ذرات NCO

شکل ۲، الگوی نمونه سنتز شده NCO را نشان می‌دهد. این نمونه از دو فاز ($Ni_{0/8}Cu_{0/20}O-Cu_2O$) تشکیل شده است. فاز $Ni_{0/8}Cu_{0/20}O$ با شماره کارت ۰۱-۰۷۸-۰۶۴۷ و فاز Cu_2O با شماره کارت ۰۱-۰۷۸-۲۰۷۶ تطابق دارد. هر دو فاز دارای سیستم بلوری مکعبی هستند. در فاز $Ni_{0/80}Cu_{0/20}O$ پراش با بالاترین شدت دارای اندیس میلر (۲۰۰) با فاصله بین صفحات ۲/۰۹ است. در فاز Cu_2O پراش با بالاترین شدت دارای اندیس میلر (۱۱۱) با فاصله بین صفحات ۲/۴۶ می‌باشد. با نتایج حاصله از الگوی XRD

و با استفاده (رابطه ۱) معادله دبای شرر اندازه متوسط نانو ذرات محاسبه شد.

$$D = \frac{0/9\,\lambda}{\beta\, cos\,\theta} \qquad \text{(رابطه ۱)}$$

در این رابطه λ طول موج پرتو X تابیده شده که برابر (۵۱/۵۴ Å) و β پهنای تفرق مشاهده شده در نصف ارتفاع (FWHM) و θ زاویه براگ می‌باشد. به این ترتیب اندازه متوسط نانو ذرات (D) برای نمونه ۳۷/۲۹ nm محاسبه گردید.

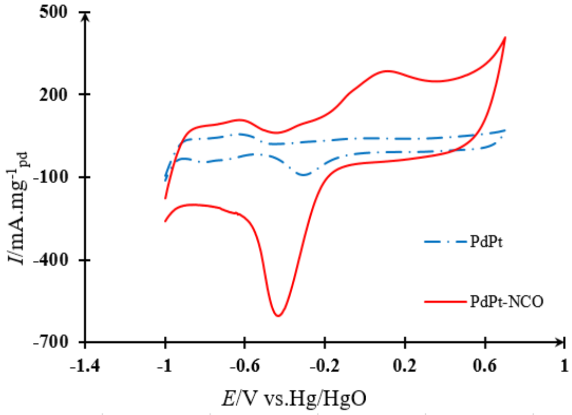


شکل ۲ – الگوی XRD نانو ذرات NCO

شکل ۳، رفتار الکتروشیمیایی الکترودها در محیط قلیایی را نشان می‌دهد. میزان مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی (EAS) برای نانو ذرات پالادیوم در الکترودهای اصلاح شده از طریق (رابطه ۲) بدست آمد [۶].

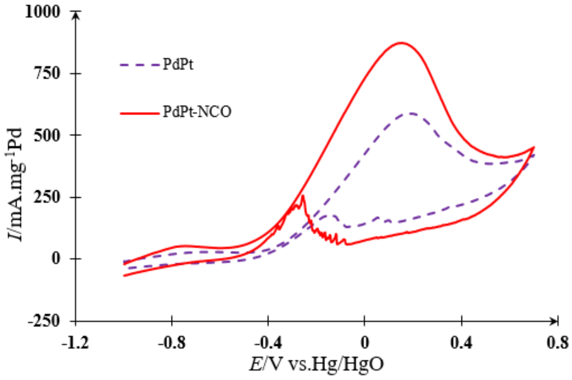
$$EAS = \frac{Q_H}{k \times L} \qquad \text{(رابطه ۲)}$$

در این رابطه Q_H میزان بار منتقل شده در اثر جذب و واجذب هیدروژن محاسبه شده از طریق انتگرال گیری سطح زیر پیک های مربوطه است [۷]. k ضریب تبدیل بار به سطح و مقدار آن ۰/۴۲۰ $mC.cm^{-2}$ می‌باشد، که معنای آن مقدار بار لازم برای اکسایش تک لایه از مولکول هیدروژن در سطح فلز نجیب است L میزان بارگزاری پالادیوم که مقدار آن ۰/۰۰۶۸ $mg.cm^{-2}$ است. مقدار EAS برای کاتالیست‌های PdPt، PdPt-NCO به ترتیب ۱۲۹۲/۷ و ۳۹۴۰/۱۲ m^2g^{-1} به دست آمد. الکترود اصلاح شده با PdPt-NCO سطح فعال الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به PdPt تک دارد که آن به دلیل داشتن ساختار حفره‌ای NCO و تخلخل زیاد باعث افزایش مساحت شده و عملکرد بهتری داشته است.



شکل ۳– ولتامتری چرخه‌ای دو الکتروکاتالیست در محلول M ۰/۵ سود

شکل ۴، منحنی‌های ولتامتری برای اکسیداسیون اتیلن گلیکول در سطح کاتالیست‌های PdPt و PdPt-NCO در محلول M ۰/۵ سود و M ۰/۵۵ اتیلن گلیکول نشان داده شده است.

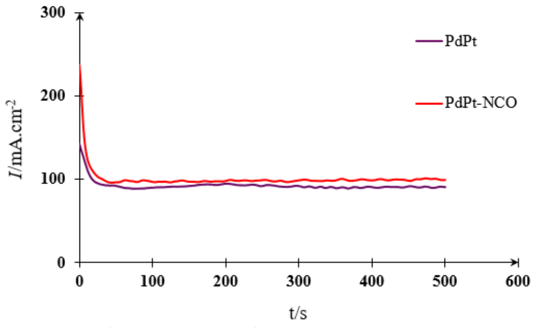


شکل ٤ – نمودار ولتامتری اکسیداسیون اتیلن گلیکول در سطح دو کاتالیست در محلول M ۰/۵ سود با M ۰/۵۵ اتیلن گلیکول

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، اکسایش اتیلن گلیکول بر سطح الکترود اصلاح شده دارای دو پیک می‌باشد. وجود پیک در روبش آندی (رفت) فعالیت کاتالیزوری الکترودهای اصلاح شده را برای اکسایش اتیلن گلیکول نشان می‌دهد. در روبش کاتدی (برگشت) پیک مشاهده شده متعلق به اکسایش حد واسطهای تولید شده درحین فرایند اکسیداسیون الکل است [۸]. برای کاتالیست PdPt پیک اول در روبش رفت با جریان (I_f) ۱۲۶/۸۲۷ $mA.mg^{-1}{}_{Pd}$ در پتانسیل (E_f) ۰/۱۸۹ V vs. Hg/HgO

و در روبش برگشت پیکی با جریان ۳۹/۱۶۵۴ $mA.mg^{-1}{}_{Pd}$ (I_b) در پتانسیل (E_b) ۰/۱۴۸- V vs. Hg/HgO مشاهده شد. پتانسیل آستانه (E_{onset}) برای اکسایش این سوخت ۰/۹۵ V vs. Hg/HgO می‌باشد. برای کاتالیست PdPt-NCO در روبش رفت پیک اول با جریان (I_f) ۲۲۳/۹۵۶ $mA.mg^{-1}{}_{Pd}$ و در پتانسیل (E_f) V vs. Hg/HgO ۰/۲۹۰ ظاهر شده است. در روبش برگشت با جریان (I_b) ۱۲۲/۳۵۲ $mA.mg^{-1}{}_{Pd}$ و پتانسیل (E_b) V vs. Hg/HgO ۰/۱۶۲ مشاهده شد. پتانسیل آستانه (E_{onset}) برای اکسایش این سوخت ۰/۹۶۲- V vs. Hg/HgO می‌باشد. دانسیته جریان بالا در روبش آندی (I_f) نشان از بهبود اکسایش سوخت می‌باشد، که بیشترین مقدار آن مربوط به کاتالیست PdPt-NCO است [۹]. همان طور که در شکل مشخص است، با به کارگیری تقویت کننده NCO برای نانوکاتالیست پالادیوم و پلاتین علاوه بر افزایش مقدار دانسیته جریان که به دلیل افزایش سایت‌های فعال می‌باشد، مقدار پتانسیل پیک و پتانسیل آستانه نیز به سمت مقادیر منفی انتقال یافته است.

به منظور مقایسه بیشتر الکترودها روش کولومتری پتانسیل کنترل شده به کار گرفته شد (شکل ۵). در این روش مساحت زیر کرنوآمپوگرام‌ها در طی فرایند اکسایش اتیلن گلیکول مقدار بار مبادله شده در سطح الکترودها را مشخص می‌کند. کرنوآمپوگرام‌های اکسیداسیون اتیلن گلیکول در سطح کاتالیست‌های PdPt و PdPt-NCO و در محلول ۰/۵ M سود و ۰/۵۵ M اتیلن گلیکول در پتانسیل اعمالی ۰/۲ V را نشان می‌دهد. تغییرات جریان طی مدت زمان ۵۰۰ s برای الکترودها ثبت شد.



شکل ۵- منحنی‌های کولومتری برای دو کاتالیست در محلول M ۰/۵ سود و M ۰/۵۵ اتیلن گلیکول در پتانسیل V ۰/۲ در مدت زمان s ۵۰۰

همانطور که در شکل ۵ مشخص است در زمان شروع جریان ۱۴۰/۲۹ و ۲۳۳/۷۸ $mA.cm^{-2}$ به ترتیب برای کاتالیست‌های PdPt و PdPt-NCO است؛ که با گذشت زمان افت شدید جریان دیده می‌شود که بعد از گذشت ۵۰۰ s جریان در $mA.cm^{-2}$ ۶۷/۴۵ برای PdPt و ۹۴/۶۰ $mA.cm^{-2}$ برای PdPt-NCO ثابت می‌شود؛ که این مقدار کاهش جریان به دلیل کاهش در تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای جذب سوخت می‌باشد. که این عامل به تشکیل حد واسط‌های مسموم کننده کاتالیست نسبت داده می‌شود. دانسیته جریان بالا در الکتروکاتالیست دارای NCO به دلیل بیشتر بودن سایت‌های فعال در دسترس در PdPt-NCO نسبت به PdPt می‌باشد. با توجه به شکل ۵ سطح زیر منحنی الکترود اصلاح شده با PdPt-NCO نسبت به PdPt بیشتر است، که به دلیل زیاد بودن الکترون مبادله شده در سطح الکترود می‌باشد. باتوجه به نتایج به دست آمده و با کمک (رابطه ۳) پارامتر TON به دست آمد:

$$TON = \frac{J \times N_A}{n \times F \times m_{pd}} \quad \text{(رابطه ۳)}$$

در این معادله N_A عدد آووگادرو، J دانسیته جریان در حالت ثابت شده، n تعداد الکترون‌های مبادله شده در اکسیداسیون ۱ M سوخت، m_{Pd} میانگین دانسیته اتمی در سطح کاتالیست و F ثابت فارادی می‌باشد. پارامتر TON، بیانگر تعداد مولکول‌های سوخت که در یک ثانیه در سطح کاتالیست اکسید می‌باشد. در ادامه پارامتر TOF، نشان دهنده تعدادمولکول‌های اکسید شده‌ی اتیلن گلیکول بر سطح کاتالیست در واحد زمان است که به کمک (رابطه ۴) زیر محاسبه گردید. مقادیر دو پارامتر در جدول ۱ قابل مشاهده می‌باشد.

$$TOF = \frac{TON}{t} \quad \text{(رابطه ۴)}$$

جدول ۱- نتایج استخراج شده از مطالعه کولومتری پتانسیل ثابت

کاتالیست	J ($mA.cm^{-2}$)	TON(s^{-1})	TOF×10^{-3}
PdPt	۶۷/۴۵	۳۰/۸۲	۶۴/۳۰
PdPt-NCO	۹۴/۶۰	۳۹/۰۸	۷۸/۱۶

نتیجه گیری

در ساختار اکسیدها به تعداد زیاد اکسیژن وجود دارد، که می‌تواند در اکسایش حد واسطها کمک کند و سبب شود محصولات اکسایش، سریع‌تر سطح کاتالیست را ترک نمایند و در افزایش کارایی کاتالیزور مؤثر باشد. بررسی و ارزیابی سطح فعال الکتروشیمیایی نشان داد میزان جذب و واجذب هیدروژن برای کاتالیست PdPt-NCO افزایش داشته و در حضور تقویت کننده اکسیدی مساحت سطح بیشتری در اختیار نانو ذرات پالادیوم و پلاتین قرار گرفته است. این افزایش سطح فعال به دلیل ساختار اسفنجی و متخلخل نانو ذرات اکسیدی سنتز شده می‌باشد. افزایش مقادیر دو فاکتور TON و TOF در الکتروکاتالیست PdPt-NCO به دلیل ایجاد گونه‌های هیدروکسیل و واکنش آن‌ها با کربن مونوکسید در سطح کاتالیست PdPt-NCO است. نتایج به دست آمده نشان داد، میزان دانسیته جریان و بار تبادلی در واکنش اکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکترود دارای تقویت کننده، افزایش و در مقابل مقاومت سطح الکترود کاهش یافته است.

تقدیر و تشکر

با تشکر از حمایت‌های مالی دانشگاه سیستان و بلوچستان

منابع

[1] Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M., Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen. Energy*, *35:* 9349-9384 (2010).

[2] Sousa J.R., Gonzalez E.R., Mathernatical modeling of polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources*, *147:* 32-45 (2005).

[3] Baronia R., Goel J., Baijnath K.V., Basu S., Singhal SK., Electro-oxidation of ethylene glycol on Pt-Co metal synergy for direct ethylene glycol fuel cells: reduced graphene oxide imparting a notable surface of action, *Int. J. Hydrogen Energy*, *44:* 10023–32 (2019).

[4] Antolini E., Lopes T., Gonzalez E.R., An Overview of Platinum-Based Catalysts as Methanol-Resistant Oxygen Reduction Materials for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Alloys Compd. 461:* 253-262 (2008).

[5] Kaedi F., Yavari Z., Abbasian A.R., Asmaei M., Kerman K., Noroozifar M., Synergistic influence of mesoporous spinel nickel ferrite on the electrocatalytic activity of nano-structured palladium, *RSC Adv. 11:* 11813-11820 (2021).

[6] Sunil V., Kumar M., Satyanarayanal K., Yugender Goud K., Vengatajalabathy Gobi, Pd nanoparticles-embedded carbon nanotube interface for electrocatalytic oxidation of methanol toward DMFC applications, *Clean. Technol. Environ. Policy. 20:* 759-768 (2018).

[7] Kaedi F., Yavari Z., Noroozifar M., Saravani H., Promoted electrocatalytic ability of the Pd on doped Pt in NiO-MgO solid solution toward methanol and ethanol oxidation, *J. Electroanal. Chem. 827:* 204-212 (2018).

[8] Xu Zh., Rao L., Song H., Yan Zh., Zhang L., Yang Sh., E. ethanol electro- oxidation on CeO_2- modified Pt/Ni catalysts in alkaline solution Chinese, *J. Catal. 38:* 305-312 (2017).

[9] Nodehi Z., Rafati A.A., Ghaffarinejad A., Palladium-silver polyaniline composite as an efficient catalyst for ethanol oxidation, *Appl. Catal. General*, *554:* 24-34 (2018).

Nickel-Copper Mixed Oxide as a Promoter of the Electrocatalytic Activity of Noble Metals towards Electrooxidation of Ethylene Glycol

Hanieh Amirani poor, Fariba Kaedi, Zahra Yavari*, Hamideh Saravani

Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, P.O.Box 98135-647, Iran

Abstract*:*

Today, the supply of energy by polymer fuel cells depends on the removal of the limitation of the reaction kinetics in them. Providing a catalyst with significant efficiency and durability can facilitate the commercialization of this energy source. Noble metals such as palladium and platinum are the main catalytic components in the anode electrode of these cells. In the present study, it is tried to improve durability, efficiency and poisoning removal of Pd-Pt bimetallic catalyst with the help of oxide promoter. For this purpose, the porous nickel-copper mixed oxide (NCO) was prepared by solution combustion synthesis. X-ray diffraction analysis proved that the oxide has two phases of $Ni_{0.80}Cu_{0.20}O$ and Cu_2O. Subsequently, Pd and Pt particles were placed on the surfaces NCO as the porous oxide promoter by wet incorporation method. Scanning electron microscopy of the synthesized sample showed a uniform structure with a particle size of 50 nm. Electrochemical studies were compared the behavior and activity of electro-catalysts: Palladium-Platinum (PdPt), Palladium-Platinum-Nickel Copper Oxide (PdPt-NCO) with same loading of noble metals towards oxidation of ethylene glycol in alkaline medium. Studies have shown that the presence of NCO metal oxide has improved the performance of palladium and platinum and better distribution of noble metal particles.

Keywords: Ethylene glycol; Polymer fuel cell; Electrooxidation; Palladium

*Corresponding author: z_yavari@chem.usb.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۱۵

ساخت نانوکامپوزیت زیستی با استفاده از نشاسته و نانوکریستال سلولز جهت بسته-بندی موادغذایی

عظمت شیدائی*[۱]، مریم نیکزاد[۱]، مجید پیروی[۱]

۱- گروه فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایران.

چکیده: *در پژوهش حاضر نانوسلولز از کاه‌برنج خام استخراج شد و نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز به روش ریخته‌گری حلال تهیه شد. جهت تولید نانوسلولز از کاه‌برنج از روش آبکافت اسیدی به همراه امواج فراصوت استفاده شد. تغییرات ساختاری کاه‌برنج طی مراحل مختلف پیش‌تیماری، سفیدگری توسط آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ارزیابی گردید و با نتایج این آنالیزها برای نانوکریستال سلولزی تولید شده مقایسه گردید. هم‌چنین خواص ریزساختاری و مورفولوژی نانوکریستال سلولز، توسط آنالیز (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD ساختار بلوری سلولز استخراج شده از کاه‌برنج را تأیید نمود و شاخص بلورینگی نمونه‌ی به‌دست آمده ۷۳٪ محاسبه شد. نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR و ظهور پیک جذب در $888\ cm^{-1}$ تا $990\ cm^{-1}$ بیانگر حضور پیوندهای گلیکوزیدی در ساختار سلولز را تأیید نمود. هم‌چنین تصاویر میکروسکوپ (TEM) ساختار میله‌ای را در ابعاد نانومتری نشان داد. از نانوسلولز استخراج شده از کاه‌برنج، به‌عنوان تقویت‌کننده خواص مکانیکی فیلم نشاسته به نسبت ۵٪ استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز آزمون‌های فیزیکی، مکانیکی کامپوزیت سلولز بر پایه نشاسته و گلیسرول نشان داد خواص نانوکامپوزیت با افزودن نانوسلولز نسبت به فیلم کنترل (نشاسته‌ی خالص) افزایش یافته است.*

واژه های کلیدی: *نانوسلولز، کاه‌برنج، خواص مکانیکی، نانوکامپوزیت، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز.*

مقدمه

امروزه در بسته‌بندی مواد غذایی از مواد پلاستیکی، نفتی، شیشه، فلزات و کاغذ استفاده می‌شود. کاربرد این مواد در بسته-بندی معایب متعددی را به دنبال دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به مهاجرت ترکیبات استفاده شده در فرمول‌بندی بسته‌بندی به ماده غذایی، ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی و مشکلات بازیافت آن‌ها اشاره کرد [۱]. دوام و تجزیه‌پذیری مواد بسته‌بندی دو مبحث متناقض هستند که اولی برای پایداری بسته‌بندی و حفاظت آن طی عمر مفید محصول مناسب بوده و دومی در واقع تجزیه سریع آن در محیط زیست است. قابل بازیافت نبودن مواد پلاستیکی برای بسته‌بندی محصولات غذایی، وابستگی پلیمرهای مصنوعی متنوع به سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت نفت و در نتیجه مشکلات زیست‌محیطی ایجاد شده توسط این مواد، سبب افزایش تقاضا برای به‌کارگیری مواد طبیعی، تجدیدپذیر، قابل بازیافت و زیست‌تخریب‌پذیر شده است. زیست‌پلیمرها مواد

*Azamsheyda73@gmail.com

پلیمری به‌دست آمده از منابع زیست‌تجدیدپذیر هستند. زیست-پلیمرها بر حسب منبع و فرآیند تولید به سه دسته تقسیم می‌شوند. دسته اول، پلیمرهایی که به‌طور مستقیم از مواد طبیعی استخراج می‌شوند، مانند پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها. دسته دوم، مواد پلیمری که توسط سنتز شیمیایی مونومرهای بر پایه مواد تجدیدپذیر (مانند پلی‌لاکتیک اسید) یا مونومرهای بر پایه مواد نفتی (مانند پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌بوتیلن آدیپات ترفتالات) تولید می‌شوند. دسته سوم، شامل مواد پلیمری که به وسیله میکروارگانیزم‌ها و باکتری به‌صورت ژنتیکی اصلاح شده (برای مثال پلی‌هیدروکسی آلکانوات) بدست آمده‌اند [۲]. پژوهش‌های زیادی در زمینه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر انجام شده است. از بین این ترکیبات، نشاسته به دلایلی مانند زیست‌تخریب‌پذیری زیاد، فراوانی در طبیعت، قیمت ارزان و سهولت آماده‌سازی فیلم-های آن، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. با وجود مزایای زیادی که نشاسته در مقایسه با سایر زیست‌پلیمرها دارد، استفاده از آن با چند چالش اصلی روبرو است که نیاز به اصلاح و بهبود دارد. از جمله آن‌ها می‌توان به ترد و شکننده بودن، نفوذپذیری زیاد به بخار آب و گازها، دمای انتقال شیشه‌ای کم و پایداری گرمایی ضعیف اشاره نمود [۳]. برای غلبه بر این مشکلات و اصلاح خواص آن می‌توان از راهکارهایی همچون اضافه نمودن نرم‌کننده‌های مناسب، ترکیب با سایر پلیمرها و افزودن نانوذرات در سطوح مناسب برای تولید انواع نانوکامپوزیت‌ها بر پایه نشاسته استفاده کرد [۴، ۵]. نانوفناوری یک روش مهم برای غلبه بر معایب و مشکلات استفاده از زیست-پلیمرها در بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد که امکانات جدیدی برای بهبود خواص مواد بسته‌بندی بر پایه این ترکیبات فراهم نموده است [۶]. پلیمرهای تقویت شده با استفاده از نانوذرات، نانوکامپوزیت نامیده می‌شوند که اخیراً استفاده از آن‌ها در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی توسعه یافته است [۷]. نانوکامپوزیت‌های زیستی از یک زیست‌پلیمر با نانوذرات (حداقل یک بعد در محدوده نانومتر) تشکیل شده‌اند که بهبود قابل‌توجهی در خواص مکانیکی، ممانعت‌کنندگی و ضدمیکروبی مواد بسته‌بندی ایجاد می‌کنند [۸]. در میان نانوذرات مختلف، نانوسلولز به‌عنوان عامل نانوپرکننده یا بهبوددهنده در نانوکامپوزیت‌های زیستی در کاربردهای بسته‌بندی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ویژگی-های مهم نانومواد سلولزی، منابع تجدیدپذیر و بسیار فراوان آن-ها و هم‌چنین زیست‌تجزیه‌پذیر بودن و قابلیت بازیافت محصولات حاوی این ترکیبات است. به‌علت مشخصه ممانعت-کنندگی نانوسلولز در برابر ورود اکسیژن و رطوبت و داشتن کیفیتی بهتر و یا حداقل مشابه کیفیت سایر محصولات پلیمری با داشتن مزیت زیست‌تجزیه‌پذیر بودن، از آن در صنعت بسته-بندی مواد غذایی استفاده شده است. با توجه به اینکه کاه‌برنج یکی از ضایعات کشاورزی است که در کشور ما به میزان قابل‌توجهی تولید می‌شود، استخراج نانوسلولز از آن به‌عنوان ماده‌ای با ارزش افزوده مورد توجه این تحقیق قرار گرفت. کار حاضر بر روی استخراج سلولز از کاه‌برنج متمرکز شده است و خواص فیزیکی و ریزساختاری نانوسلولز استخراج شده از کاه-برنج را تحت مراحل مختلف مورد بررسی قرار داده است. شاخص بلورینگی سلولز بوسیله آنالیز XRD و ساختار شیمیایی آن توسط طیف‌سنجی FTIR مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه اثر نانوکریستال سلولزی به‌عنوان عامل تقویت‌کننده بر نانوکامپوزیت زیستی نشاسته بررسی گردید. جهت انجام این بررسی ویژگی‌های نظیر خواص مکانیکی و فیزیکی و مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت ارزیابی شد.

بخش تجربی

مواد

کاه‌برنج (طارم) از مزارع کشاورزی استان مازندران گردآوری گردید. اسید سولفوریک، نشاسته سیب‌زمینی (رطوبت نسبی ۱۸-۲۱ درصد)، سدیم‌کلریت و سدیم‌هیدروکسید از نمایندگی شرکت مرک آلمان خریداری شد. استیک اسید و گلیسرول از شرکت شارلو (اسپانیا) تهیه شد.

روش‌ها

استخراج نانوکریستال سلولز

ابتدا کاه‌برنج خام جمع‌آوری شده و با آب مقطر شسته شد. پس از آن در دمای ۵۰ درجه خشک، آسیاب و با استفاده از الک لرزان با مش‌هایی در مقیاس ۴۰-۲۰ مش‌بندی شدند. سپس کاه برنج توسط محلول سدیم‌هیدروکسید ۴ درصد وزنی تحت پیش-تیماری قلیایی قرار گرفت. عملیات سفیدگری با استفاده از محلول سدیم‌کلریت ۱/۷ درصد وزنی و محلول بافر استات‌سدیم و آب‌مقطر انجام شد. به‌منظور تولید نانوکریستال سلولزی کاه‌برنج پیش‌تیماری شده، توسط اسیدسولفوریک تحت دمای ۴۵ درجه به‌مدت ۴۵ دقیقه آبکافت گردید. سپس به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۹۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. در انتها سوسپانسیون حاصل، به مدت ۱۵دقیقه تحت امواج فراصوت (۴۰۰ وات) قرار گرفت [۹]. درنهایت نمونه‌ی حاصل جهت بررسی تغییرات فیزیکی و شیمیایی طی مراحل مختلف، تحت آنالیز قرار گرفت.

تهیه نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز

آماده‌سازی و ساخت نانوکامپوزیت زیست پلیمری بر پایه نشاسته با استفاده از پلاستی‌سایزر گلیسرول در سطح ۳۰ درصد و هم‌چنین نانوکریستال سلولز در سطح ۵ درصد وزنی با روش ریخته‌گری حلال (Solvent-Casting) تهیه شدند [۱۰]. از فیلم نشاسته‌ی خالص به‌عنوان فیلم کنترل استفاده شد.

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

آنالیز پراش پرتو ایکس برای تعیین نوع فازها و ساختار بلوری کاه‌برنج طی مراحل پیش‌تیماری و سفیدگری انجام شد. هم‌چنین ساختار بلوری نانوکریستال سلولزی تولید شده نیز توسط این آنالیز بررسی گردید. برای انجام آزمون پراش پرتو ایکس، از دستگاه XRD مدل (PW1730، PHILIPS، هلند) استفاده شد. شاخص بلورینگی نمونه‌های سنتز شده، با استفاده از معادله‌ی سگال مطابق رابطه‌ی (۱) محاسبه گردید [۱۱].

$$Crl(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (۱)$$

که در این رابطه Crl شاخص بلورینگی، I_{002} شدت طول‌موج در $2\theta = 22°$ و I_{am} شدت طول موج در $2\theta = 18°$ می‌باشد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

جهت بررسی تغییرات ساختار شیمیایی کاه‌برنج طی مراحل مختلف و تبدیل به نانوکریستال سلولزی از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز یکی از پرکاربردترین روش‌ها در شناسایی کیفی مولکول‌های مختلف و شناسایی گروه‌های عاملی در ساختار یک گونه می‌باشد، استفاده شد. طیف FTIR با استفاده از دستگاه FTIR اسپکتروفتومتر (AVATAR، ساخت آمریکا) در گسترهٔ ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} تعیین گردید.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

بررسی ریزساختار نانوکریستال سلولزی تولید شده، به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام پذیرفت. تصویربرداری از نمونه توسط دستگاه TEM (CM120، ساخت هلند) با حداکثر ولتاژ ۱۰۰ kV و در بزرگنمائی‌های مختلفی انجام گرفت.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌های تولیدی به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام پذیرفت. به‌منظور بررسی تأثیر افزودن نانوذرات سلولز بر روی ریز ساختار نانوکامپوزیت تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نانوکامپوزیت‌ها نیز تهیه گردید. تصویربرداری توسط دستگاه SEM (MIRA III، ساخت جمهوری چک) انجام گرفت.

اندازه‌گیری ضخامت

برای تعیین ضخامت نانوکامپوزیت‌ها از میکرومتر دستی (آلتون، چین) با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر استفاده شد. در حداقل ۵ نقطهٔ مختلف ضخامت نانوکامپوزیت اندازه‌گیری شد.

رطوبت

پس از آنکه نانوکامپوزیت‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۵ درصد به تعادل رطوبتی رسیدند. میزان رطوبت آن‌ها بر اساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از نانوکامپوزیت طی خشک کردن در آون تحت دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. سپس محتوای رطوبت نانوکامپوزیت‌ها به‌وسیله‌ی رابطه‌ی (۲) محاسبه گردید.

$$\text{درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب} = \frac{\text{وزن رطوبت خروجی}}{\text{وزن نمونه‌ی مرطوب}} \times ۱۰۰ \qquad (۲)$$

اندازه‌گیری خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها

آزمایشات کشش با استفاده از دستگاه Instron universal testing machine (Model 200, HIWA, Iran) انجام گرفت. به این منظور ابتدا قطعات فیلم به ابعاد ۱۰×۲ سانتی‌متر بریده شد و ضخامت آن‌ها در ۱۰ نقطه در امتداد فیلم اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌ها در دسیکاتور محتوی محلول اشباع کلرید سدیم (رطوبت نسبی ۷۵ درصد) به‌مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند تا از نظر میزان رطوبت تعدیل گردند. برای انجام آزمایشات فاصله بین دو فک قبل از شروع آزمون ۵۰ میلی‌متر، سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ mm/min و سلول بار ۵۰ نیوتن تنظیم شد. استحکام کششی با استفاده از رابطه (۳) تعیین شد:

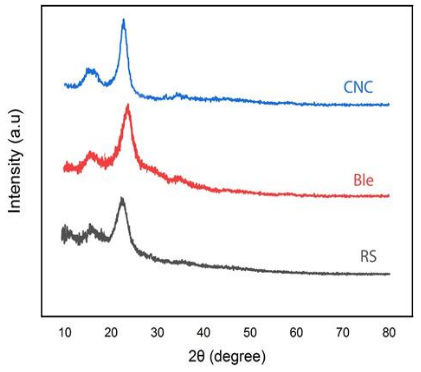
(۳)

سطح مقطع / بیشینه نیروی وارد شده به فیلم (نیوتن) = استحکام کششی
عرضی اولیه فیلم (متر مربع)

نتایج و بحث

آنالیز XRD

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به کاه‌برنج خام، سفید شده و نانوسلولز استخراج شده در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در الگوی پراش مربوط به هر سه نمونه، پیک‌هایی در زوایای °۱۶/۲، °۲۲/۵ و °۳۴/۵ ظاهر شده است که با الگوی ارائه شده برای نانوسلولز مطابقت می‌نماید. هم‌چنین درصد بلورینگی نمونه‌ها بر اساس رابطه‌ی سگال و همکاران محاسبه و نتایج آن در جدول (۱) گزارش شده است. با توجه به این نتایج، مقدار شاخص بلورینگی در کاه‌برنج سفید شده برابر ۶۴ درصد است که نسبت به مقدار این شاخص در کاه برنج خام (۴۵ درصد) افزایش یافته است. این افزایش را می‌توان به از بین رفتن یا حذف لیگنین و همی‌سلولز در طول عملیات سفیدگری نسبت داد. هم‌چنین به‌دلیل حذف مقدار زیادی از سلولز آمورف بعد از آبکافت اسیدی و امواج فراصوت، مقدار شاخص بلورینگی نمونه CNC نیز افزایش یافت [۱۲].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های کاه‌برنج خام (RS)، سفید شده (Ble) و نانوسلولز (CNC).

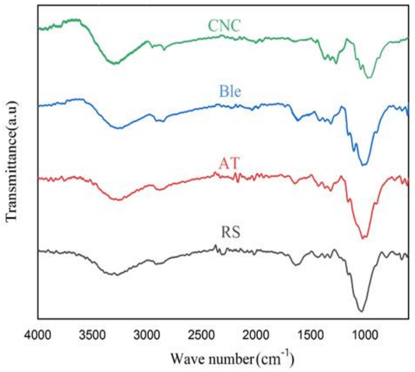
جدول ۱- شاخص بلورینگی محاسبه شده برای نمونه‌های کاه‌برنج خام (RS)، سفید شده (Ble) و نانوسلولز (CNC).

ردیف	نام نمونه	درصد بلورینگی (٪)
۱	کاه‌برنج خام (RS)	۴۵
۲	سفید شده (Ble)	۶۴
۳	نانوسلولز (CNC)	۷۳

طیف‌سنجی FTIR

نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های کاه‌برنج خام (RS)، پیش‌تیماری شده (AT)، سفید شده (Ble) و نانوسلولز (CNC) در شکل (۲)

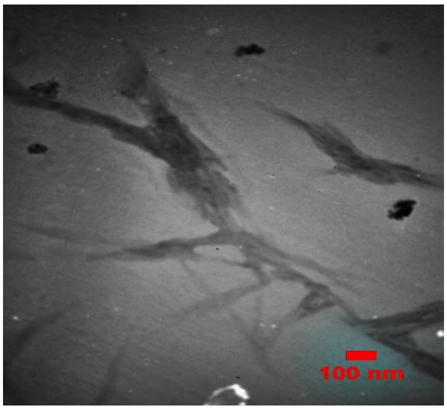
نشان داده شده است. پیک موجود در ناحیه $1642\ cm^{-1}$ مربوط به پیوند کششی حلقه آروماتیک لیگنین می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت این پیک در نمونه‌ی پیش‌تیماری شده کاهش یافته است که این امر بیانگر حذف بخشی از لیگنین در ساختار ماده می‌باشد. اما این پیک در نمونه‌ی آبکافت شده حذف شده است که نشان از حذف کامل لیگنین دارد. پیک‌های جذب مشاهده شده در $1155\ cm^{-1}$، مربوط به پیوند C-O-C است که می‌توان آن را به پیوندی بین واحدهای گلوکز نسبت داد که نشان‌دهنده‌ی ساختار سلولز است و پس از عملیات سفیدگری در نمونه مورد نظر شدت این پیک افزایش یافته است. علاوه بر این، پیک دیده شده در ناحیه $888\ cm^{-1}$ تا $990\ cm^{-1}$ اختصاص به ساختار سلولز دارد که بیانگر حضور پیوندهای گلیکوزیدی بین مونوساکاریدها می‌باشد. شدت این پیک پس از پیش‌تیماری و در نمونه‌ی آبکافت شده، بیشتر شده است که بیانگر حضور پیوندهای گلیکوزیدی است [۱۳]. حذف سیلیس از کاه‌برنج خام پس از جداسازی نیز می‌تواند به‌دلیل از بین رفتن پیک در $798\ cm^{-1}$ باشد [۱۴]. تغییرات در طیف FTIR از کاه‌برنج خام و ماده به‌دست آمده پس از آبکافت، به‌وضوح نشان می‌دهد که CNC با موفقیت به‌روش آبکافت اسیدی از کاه برنج خام سنتز شده است.



شکل ۲- طیف FTIR نمونه‌های کاه‌برنج خام (RS)، پیش‌تیماری شده (AT)، سفید شده (Ble) و نانوسلولز CNC.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

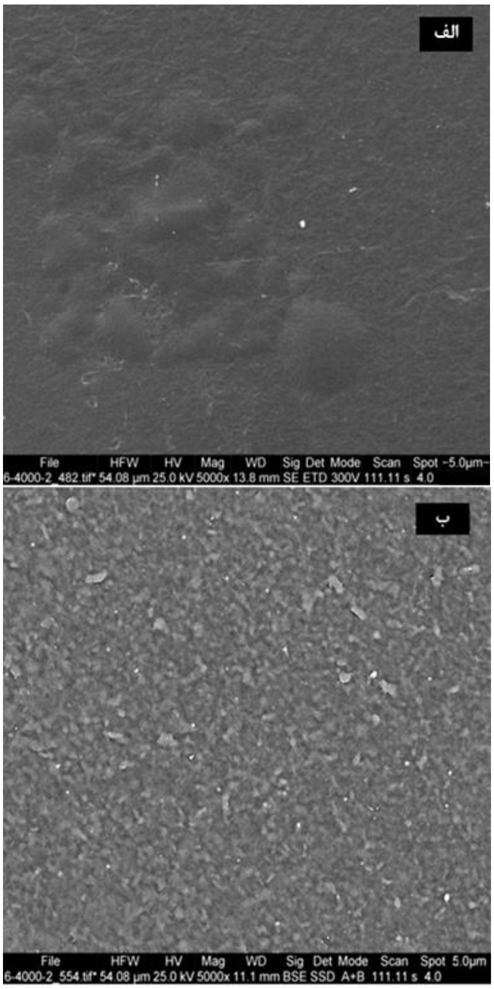
تصویر میکروسکوپ الکترونی TEM در شکل (۳) بیانگر تشکیل نانوکریستال‌های سلولز حاصل از استخراج کاه‌برنج خام با پهنای حدود ۱۰۰ nm است. نتیجه فوق تأییدکننده ساختار میله‌ای نانوسلولز سنتز شده است [۱۵].



شکل ۳- تصویر TEM نانوکریستال سلولز (CNC) به‌دست آمده از کاه‌برنج.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر آنالیز SEM که در آن‌ها ریزساختار فیلم نشاسته‌ی خالص و نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز مورد بررسی قرار گرفته است، در شکل (۴) نشان داده شده است. در تصویر مربوط به فیلم نشاسته‌ی خالص شکل (۴-الف)، سطح نسبتاً صاف و پیوسته‌ای مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی تعامل مطلوب بین نشاسته و نرم‌کننده (گلیسرول) است. اما تصویر نانوکامپوزیت شکل (۴-ب) حاکی از آن است که اختلاط نانوسلولز به‌طور قابل‌توجهی ساختار نانوکامپوزیت را در مقایسه با فیلم نشاسته‌ی خالص تغییر داده است. از مقایسه‌ی تصاویر می‌توان دریافت که نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز نسبت به فیلم نشاسته‌ی خالص دارای سطح زبرتری می باشند که این ناشی از حضور CNC و هم‌چنین چسبندگی مناسب بین CNC و ماتریس می‌باشد [۱۶].



شکل ٤- تصاویر SEM از (الف) فیلم نشاسته خالص و (ب) نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز

خواص مکانیکی و فیزیکی

تأثیر افزودن نانوکریستال سلولز بر ضخامت، درصد رطوبت و آزمون کشش نانوکامپوزیت نشاسته سنتز شده بررسی گردید که نتایج آن در جدول (۲) گزارش شده است. همان‌طورکه نتایج نشان می‌دهد ضخامت فیلم نشاسته در اثر افزودن نانوکریستال سلولز از ۰/۱۶۱ میلی‌متر به ۰/۱۷۲ میلی‌متر افزایش یافت. این امر به‌دلیل قرار گرفتن نانوذرات در میان فضاهای خالی شبکه و ایجاد ساختار ناهمگن می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل برای رطوبت می‌توان دریافت که فیلم نشاسته‌ی خالص در مقایسه با نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز حاوی رطوبت بیشتری بود. این پدیده را می‌توان به ماهیت آب‌دوست بودن نشاسته ارتباط داد. مقدار استحکام کششی برای نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز ۲۷/۶ Mpa اندازه‌گیری شد که تفاوت چشم‌گیری نسبت به استحکام کششی فیلم نشاسته‌ی خالص (۱۴/۸ Mpa) داشت. ترکیب نانوکریستال سلولز با نشاسته که با ایجاد پیوند قدرتمند هیدروژنی بین ماتریس و نانوکریستال سلولز همراه است سبب افزایش استحکام کششی نانوکامپوزیت نشاسته/نانوسلولز می‌شود [۱۰].

جدول ۲- اثر نانوکریستال سلولز بر ویژگی‌های نانوکامپوزیت نشاسته

نانوکامپوزیت	ضخامت (میلی‌متر)	رطوبت (٪)	استحکام کششی (Mpa)
نشاسته خالص	۰/۱٦۱	۱۵/۲۹	١٤/۸
نشاسته/نانوسلولز	۰/۱۷۲	۱۲/۷۰	۲۷/٦

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکریستال سلولز پس از تیمارهای متفاوت سنتز و تغییرات ساختاری آن با روش‌های XRD، FTIR و TEM مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. همچنین نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد با استفاده از نانوکریستال سلولز به‌عنوان تقویت‌کننده پلیمر نشاسته می‌توان خصوصیات فیزیکی و مکانیکی پلیمر حاصل را بهبود بخشید. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از این است که نمای سطحی بهبود یافته و میزان ترک‌ها کم شده است. به این ترتیب افزودن نانوسلولز موجب بهبود ساختار و در نتیجه بهبود خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها می‌شود. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته/نانوسلولز دارای ویژگی‌های مطلوبی جهت کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد.

تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به جهت تخصیص پژوهانه به شماره BNUT/964115028/1400 تقدیر و تشکر می‌شود.

منابع

[1] Noorbakhsh-Soltani S., Zerafat M., Sabbaghi S.J.C.p. A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications, *Carbohyd. Polym. 189*: 48-55 (2018).

[2] Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M. Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trend. Food Sci. Technol.*, *19*(12): 634-643 (2008).

[3] Li M., Tian X., Jin R., Li, D. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers, *Indust. Crops Product.*, *123*: 654-660 (2018).

[4] Abdollahi M., Damirchi S., Shafafi M., Rezaei M., Ariaii P. Carboxymethyl cellulose-agar biocomposite film activated with summer savory essential oil as an antimicrobial agent, *Int. J. Biologic. Macromol. 126*: 561 568 (2019).

[5] Zhang G., Wu F., Ma T., Zhang B., Manyande A., Du H. Preparation and characterization of cellulose nanofibers isolated from lettuce peel, *Cellulose Chem. Technol.*, *53*(7-8): 677-684 (2019).

[6] Peelman N., Ragaert P., De Meulenaer B., Adons D., Peeters R., Cardon L., Devlieghere F. Application of bioplastics for food packaging, *Trend Food Sci. Technol. 32*(2): 128-141 (2013).

[7] Wesley S.J., Raja P., Raj A.A., Tiroutchelvamae D. Review on-nanotechnology applications in food packaging and safety, *Int. J. Eng. Res.*, *3*(11): 645-651 (2014).

[8] Youssef A.M., El-Sayed S.M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook, *Carbohyd. Polym.*, *193*: 19-27 (2018).

[9] Perumal A.B., Sellamuthu P.S., Nambiar R.B., Sadiku E.R. Development of polyvinyl alcohol/chitosan bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals isolated from rice straw, *Appl. Surf. Sci.*, *449*: 591-602 (2018).

[10] de Souza Coelho C.C., Silva R.B.S., Carvalho C.W.P., Rossi A.L., Teixeira J.A., Freitas-Silva O., Cabral, L.M.C. Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films, *Int. J. . Biologic. Macromol.*, *159*: 1048-1061 (2020).

[11] Du C., Li H., Li B., Liu M., Zhan H. Characteristics and properties of cellulose nanofibers prepared by TEMPO oxidation of corn husk. *BioResourc.*, *11*(2): 5276-5284 (2016).

[12] Perumal A.B., Sellamuthu P.S., Nambiar R.B., Sadiku E.R., Phiri G., Jayaramudu J. Effects of multiscale rice straw (Oryza sativa) as reinforcing filler in montmorillonite-polyvinyl alcohol biocomposite packaging film for enhancing the storability of postharvest mango fruit (Mangifera indica L.), *Appl. Clay Sci. 158*: 1-10 (2018).

[13] Chen X., Yu J., Zhang Z., Lu C. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw, *Carbohyd. Polym. 85*(1): 245-250 (2011).

[14] Lu P., Hsieh Y.L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw, *Carbohyd. Polym.*, *87*(1): 564-573 (2012).

[15] Collazo-Bigliardi S., Ortega-Toro R., Boix A.C. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk, *Carbohyd. Polym.*, *191*: 205-215 (2018).

[16] Fazeli M., Keley M., Biazar E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers, *Int. J. of Biologic. Macromol.*, *116*: 272-280 (2018).

Fabrication of Bionanocomposites Using Starch and Cellulose Nanocrystals for Food Packaging

Azemat Sheydaee *, Maryam Nikzad, Majid Peyravi

Separation Processes group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

Abstract*:*

In the present study, nanocellulose were extracted from raw rice straw and starch / nanocellulose nanocomposites were prepared by solvent casting. The product obtained from the extraction of each sample at each step was characterized using X-ray diffraction (XRD) analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Also, the microstructural properties and morphology of cellulose nanocrystals obtained from the extraction of raw rice straw by TEM analysis were investigated. In this project, the crystal structure of cellulose extracted from rice straw can be justified according to XRD analysis and the crystallinity index of the samples in the final stage is calculated to be 73%. The results of FTIR spectroscopy show that the adsorption peak at 888 cm^{-1} to 990 cm^{-1} is related to glycosidic bonds, which indicates the detection of cellulose structure. Also, microscope (TEM) images show the structure of the rod in nanometer dimensions. Then, due to the high potentials of nanocellulose extracted from rice straw, it was prepared by casting method to enhance the mechanical properties in the starch matrix by 5%. The results of physical and mechanical tests of cellulose-based starch and glycerol composites show that the properties of nanocomposites have been increased by adding nanocellulose to the control film (pure starch).

Keywords: Nanocellulose; Rice straw; Mechanical properties; Nanocomposite; Fourier transform infrared spectroscopy

---

*Corresponding author: azamsheyda73@gmail.com

مقاله ۱۱۱۶

مطالعه حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای اسید قرمز ۱۴ از محلولهای آبی توسط کامپوزیت دوتایی کادمیوم سولفید/کربن نیترید گرافیتی

علی مهری‌زاد*

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

چکیده: *ترکیبات رنگزا، بویژه رنگزاهای آزو از جمله ترکیبات آلی هستند که امکان حضور آنها در پساب‌های خروجی صنایع نساجی و رنگسازی وجود دارد و از این طریق موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند. در این مطالعه مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای اسید قرمز ۱۴ (AR14) از محیط‌های آبی بوسیله نانوکامپوزیت کادمیوم سولفید/کربن نیترید گرافیتی ($CdS/g-C_3N_4$) با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ صورت گرفت. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه AR14 برابر ۶ mgL^{-1}، مقدار $CdS/g-C_3N_4$ برابر ۰/۷۵ gL^{-1}، pH برابر ۸ و مدت زمان تابش‌دهی برابر ۴۸ دقیقه) و تحت تابش نور مرئی (۳۰۰ Wm^{-2}) بیش از ۸۰٪ از ماده‌ی رنگزا حذف شد.*

واژه های کلیدی: *کادمیوم سولفید، کربن نیترید گرافیتی، اسید قرمز ۱۴، فوتوکاتالیزور، طراحی آزمایش.*

مقدمه

حفاظت از محیط‌زیست بویژه از طریق جلوگیری از ورود آلاینده‌های آلی و معدنی به آن از جمله مسائل بسیار مهم و چالش برانگیز است. ترکیبات رنگزا، بویژه رنگزاهای آزو نظیر اسید قرمز ۱۴ (AR14) از جمله ترکیبات آلی هستند که امکان حضور آنها در پساب‌های خروجی صنایع نساجی و رنگسازی وجود دارد [۱]. راهکارهای مختلفی نظیر روش‌های بیولوژکی و فیزیکوشیمیایی (جذب سطحی، فیلتراسیون و ...) به منظور کاهش بار آلودگی ناشی از چنین ترکیباتی پیشنهاد شده است که غالب این روش‌ها به دلیل عدم تجزیه کامل آلاینده‌ها، همچنین کارایی پائین و هزینه بالا مقرون به‌صرفه نبوده‌اند [۲-۴]. در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به ویژه فرآیند فوتوکاتالیزوری، به دلیل توانایی برجسته آنها در تخریب کامل ترکیبات آلی به محصولات بی‌ضرر به عنوان فن‌آوری‌های جایگزین امیدوارکننده در نظر گرفته شده‌اند. در این چشم انداز، انتخاب یک نیمه‌رسانای مناسب و کم هزینه بسیار قابل اهمیت است. همچنین، با توجه به اینکه بخش اعظم نور خورشید شامل نور ناحیه مرئی است (تقریباً ۴۳ الی ۴۵ درصد)، لذا بکار گماردن نیمه‌رساناهایی که تحت نور مرئی تهییج می‌شوند از نظر کاربردی مهم است [۵].از میان نیمه-رسانای مختلف فعال تحت نور مرئی، استفاده از کادمیوم سولفید (CdS) و کربن نیترید گرافیتی ($g-C_3N_4$) به دلیل تهیه آسان و شکاف انرژی مناسب به وفور گزارش شده است [۶]. با این حال، سرعت بازترکیبی الکترون و حفره و مساحت سطح پائین، فعالیت فوتوکاتالیزوری انفرادی هر یک از آنها را با محدودیت همراه کرده است. به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیزوری چنین نیمه-رساناهای بالقوه‌ای، برخی از استراتژی‌های هم افزایی، نظیر اتصال

*mehrizad@iaut.ac.ir

دو نیمه‌رسانا با یکدیگر به عنوان پیشرفت‌های اصلی در این زمینه شناخته شده است.

در این مطالعه در نظر است از ترکیب دو نیمه رسانای CdS و $g\text{-}C_3N_4$ (کامپوزیت $CdS/g\text{-}C_3N_4$) در نقش فوتوکاتالیزور در حذف رنگزای آزوی AR14 استفاده شود.

بخش تجربی

تمامی آزمایشها در درون یک کریستالیزور بر روی همزن مغناطیسی در حضور ml ۱۰۰ از محلول رنگزا با غلظت و pH مناسب به همراه مقدار معینی از کامپوزیت انجام گرفت. تابش دهی با استفاده از لامپ هالوژن ۳۰۰ وات (اسرام) که در قسمت بالای یک محفظه چوبی نصب شده بود انجام گرفت. پس از مدت زمانهای معین، از محلول نمونه برداری شد و پس از عمل سانتریفیوژ مقدار جذب محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ماکزیمم رنگزای AR14 (۵۱۴ نانومتر) تعیین شد.

جهت بدست آوردن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ، در بررسی حذف رنگزای AR14 توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فوتوکاتالیزوری در حضور کامپوزیت دوتائی $CdS/g\text{-}C_3N_4$ از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ به کمک نرم افزار Design-Expert استفاده شد. مطالعه از نوع طراحی ترکیب مرکزی بود. در این روش تأثیر چهار متغیر مستقل، شامل غلظت اولیه رنگزا، مقدار کاتالیزور، pH و مدت زمان تابش دهی بر میزان پاسخ (راندمان حذف رنگزا) بررسی شد که حدود و سطوح این متغییرها در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- محدوده و سطوح متغیرها

متغیر	محدوده ها و سطوح				
	α	۱	۰	-۱	-α
[AR14] (mg L^{-1})	۱۰	۸	٦	٤	۲
[Catalyst] (g L^{-1})	۱/۵	۱/۲۵	۱	۰/۷۵	۰/۵
pH	۱۰	۸	٦	٤	۲
Time (min)	٦۰	٤۸	۳٦	۲٤	۱۲

نتایج و بحث

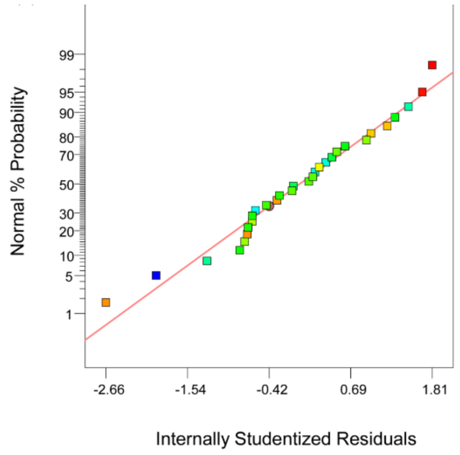
تعداد ۳۰ آزمایش بر اساس پیشنهاد نرم افزار انجام شد که پس از وارد کردن نتایج تجربی در نرم افزار، معادله چند جمله ای کاهش یافته زیر برای پیش بینی مقادیر راندمان حذف رنگزا پیشنهاد شد:

(۱)

$$R(\%) = 36.08 - 2.97[AR14]_0 - 3.190[Catalyst]_0 + 0.26pH + 1.33Time$$

برای تجزیه و تحلیل مدل از روش تحلیل واریانس استفاده شد که بر اساس این تحلیل مشخص شد که معادله (۱) از صحت و دقت مناسبی برخوردار است (مقدار F: ۷۱/۱۴؛ مقدار p: کمتر از ۰/۰۰۰۱؛ مقدار R^2: ۰/۹۱۹۲ و مقدار R^2adj: ۰/۹۰۶۳).

همچنین به منظور ارزیابی اعتبار مدل، مقادیر باقیمانده (اختلاف بین پاسخهای تجربی و تئوری) محاسبه شد. در شکل (۱) توزیع مقادیر باقیمانده بر حسب درصد فراوانی حاصل (توزیع نرمال) رسم شده است. خطی بودن منحنی توزیع نرمال برای باقیمانده ها بیانگر صحیح بودن مدل ارائه شده است.



شکل ۱- منحنی توزیع فراوانی نرمال

پس از مطالعات آماری مبنی بر بررسی دقت و صحت مدل ارائه شده توسط روش سطح پاسخ، نمودارهای سه بعدی (سطح پاسخ) ناشی از اثرات متقابل پارامترهای عملیاتی بررسی شد.

همانطور که از شکل۲ (الف) ملاحظه می‌شود، افزایش غلظت اولیه رنگزا و مقدار کاتالیزور منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود، در واقع افزایش غلظت ماده رنگزای AR14 از نفوذ نور به درون محلول جلوگیری می‌کند. همچنین افزایش مقدار نانو-کامپوزیت ($CdS/g\text{-}C_3N_4$) منجر به پراکندگی نور تابیده شده از لامپ می‌شود. بنابراین جفت الکترون- حفره و ایجاد مراکز فعال کاهش می‌یابد که این امر باعث کاهش راندمان حذف می‌شود [۵].

با توجه به شکل ۲(ب) راندمان حذف رنگزا با افزایش pH محیط به مقدار جزئی افزایش می یابد. در واقع در pH های قلیایی برهمکنشهای جاذبه الکترواستاتیکی قوی بین ماده رنگزای یونیزه شده و یونهای هیدورکسیل موجود بر روی سطح کاتالیزور اتفاق افتاده و با افزایش میزان حمله رادیکالهای هیدروکسیل موجب افزایش راندمان حذف می‌شوند [۱].

همچنین از شکل ۲ (ب) معلوم می شود که مدت زمان تابش-دهی، پارامتر کلیدی در حذف فتوکاتالیزوری رنگزای AR14 است. در واقع تولید جفتهای الکترون- حفره و در نتیجه آن تولید رادیکالهای هیدروکسیل با افزایش مدت زمان تابش دهی افزایش یافته و لذا حمله بیشتر رادیکالهای هیدروکسیل منجر به افزایش راندمان حذف رنگزا می شود. مکانیزم این فرآیند مطابق واکنشهای زیر ارائه شده است [۶].

$$CdS/g\text{-}C_3N_4 + h\nu \rightarrow CdS/g\text{-}C_3N_4\ (e^-_{CB} + h^+_{VB})$$

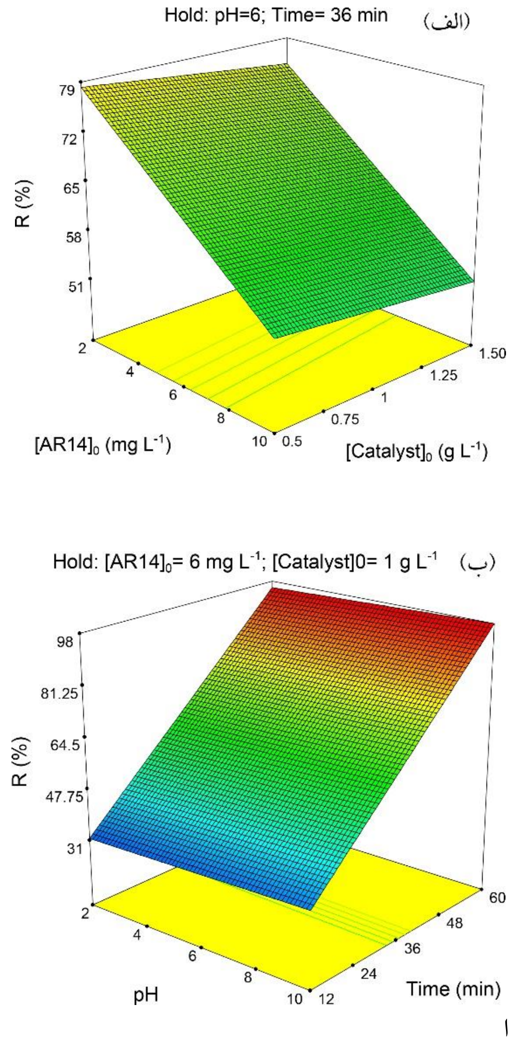
$$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow H^+ + {}^\circ OH$$

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow {}^\circ OH$$

$$e^-_{CB} + O_2 \rightarrow {}^\circ O_2^-$$

$${}^\circ O_2^- + H_2O + H^+ \rightarrow H_2O_2 + OH^-$$

$$H_2O_2 + e^-_{CB} \rightarrow {}^\circ OH + OH^-$$



شکل ۲- اثر پارامترهای عملیاتی بر روی فرآیند فوتوکاتالیزوری الف) غلظت اولیه AR14 و مقدار$CdS/g\text{-}C_3N_4$ ب)pH و مدت زمان

در پایان تحقیق، بهینه سازی فرآیند بوسیله روش سطح پاسخ انجام شد. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه AR14 برابر mgL^{-1} ۶، مقدار CdS/C_3N_4 برابر gL^{-1} ۰/۷۵، pH برابر ۸ و مدت زمان تابش‌دهی برابر ۴۸ دقیقه) راندمان تئوری برابر ۸۳/۸۵٪ شد. انجام آزمایشهای تجربی تحت شرایط بهینه نیز نشان داد که راندمان حذف برابر ۸۰/۹۶ ٪ می باشد که نزدیکی مقادیرتجربی و تئوری راندمان حذف تأکیدی دوباره بر دقت و صحت می باشد.

نتیجه گیری

در این مطالعه از ترکیب دو نیمه رسانای CdS و $g\text{-}C_3N_4$ (کامپوزیت دوتائی $CdS/g\text{-}C_3N_4$) در نقش فوتوکاتالیزور در حذف رنگزای آزوی AR14 تحت نور مرئی استفاده شد. جهت بدست آوردن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ (راندمان حذف)، از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (از نوع طراحی ترکیب مرکزی) به کمک نرم افزار Design-Expert استفاده شد. بر اساس نتایج معلوم شد که افزایش غلظت اولیه رنگزا و مقدار کاتالیزور منجر به کاهش راندمان حذف می شود، در حالی که افزایش مقدار pH محلول و مدت زمان تابش دهی تأثیر مطلوبی بر راندمان حذف داشت. یافته ها نشان داد که در شرایط بهینه بیش از ۸۰ ٪ از محلول رنگزا حذف شد.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به جهت تأمین تجهیزات آزمایشگاهی در انجام این پژوهش کمال تشکر را دارد.

منابع

[1] Miao J., Lu H.B., Habibi D., Khiadani M.H., Zhang L.C. Photocatalytic degradation of the azo dye acid red 14 in nanosized TiO_2 suspension under simulated solar light. *Clean Soil, Air, Water, 43*(7): 1037-1043 (2015).

[2] Denyer P., Shu L., Jegatheesan V. Evidence of changes in membrane pore characteristics due to filtration of dye bath liquors, *Desalination, 204*: 296–306 (2007).

[3] Lau Y.Y., Wong Y.S., Teng T.T., Morad N., Rafatullah M., Ong S.A. Coagulation-flocculation of azo dye acid Orange 7 with green refined laterite soil, *Chemical Engineering Journal*, 246: 383–390 (2014).

[4] Liu W., Jiang X., Chen X. Synthesis and utilization of a novel carbon nanotubes supported nanocables for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Solid State Chemistry*, *229*: 342–349 (2015).

[5] Bakhtkhosh P., Mehrizad A. Sonochemical synthesis of Sm-doped ZnS nanoparticles for photocatalytic degradation of Direct Blue 14: experimental design by response surface methodology and development of a kinetics model. *Journal of Molecular Liquids*, *240*: 65-73 (2017).

[6] Shao B., Liu X., Liu Z., Zeng G., Zhang W., Liang Q., Gong S. Synthesis and characterization of 2D/0D $g\text{-}C_3N_4$/CdS-nitrogen doped hollow carbon spheres (NHCs) composites with enhanced visible light photodegradation activity for antibiotic. *Chemical Engineering Journal*, *374*: 479-493 (2019).

Study of Photocatalytic Removal of Acid Red 14 Dye from Aqueous Solutions by Cadmium Sulfide/Graphitic Carbon Nitride Binary Composite

Ali Mehrizad*

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

Abstract*:*

Dyes, especially azo dyes, are among the organic compounds that may be present in the effluents of the textile and dyeing industries, thereby causing environmental pollution. In this study, modeling and optimization of photocatalytic removal of Acid red 14 (AR14) dye from aqueous media by CdS/g-C_3N_4 nanocomposite was conducted using response surface methodology (RSM). Under optimum conditions (initial AR14 concentration= 6 mg L^{-1}, CdS/g-C_3N_4 amount= 0.75 g L^{-1}, pH= 8 and irradiation time= 48 min) and exposure of visible light irradiation (300 W m^{-2}), more than 80% of the dye was removed.

Keywords: CdS; g-C_3N_4; Acid red 14; Photocatalyst; Experimental design

*Corresponding author: mehrizad@iaut.ac.ir

مقاله ۱۱۱۸

حذف رنگ مالاشیت گرین به وسیله کربن فعال پوست درخت بید از محلول آبی

نورالدین سید محمدی*[۱]، ناصر صمدی[۲]، بختیار خداویردیلو[۳]

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه ، دانشگاه ارومیه ، ارومیه ، ایران
۲-هیات علمی گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران
۳- گروه شیمی ،دانشگاه فرهنگیان شهید رجایی ارومیه ، ارومیه ، ایران

چکیده: *بهره بردن از جاذب های طبیعی از راهکار های بسیار مناسب برای حذف و زدودن آلاینده گی ها از جمله رنگ های آلاینده از محیط های آبی می باشد، همواره حفظ محیط زیست یکی از اصلی ترین دغدغه های بشریت در طول تاریخ بوده است؛باید توجه کرد که گسترش صنایع در چند دهه ی اخیر باعث آلوده شدن محیط زیست و آب‌های سطحی ،شده است . برای مثال در صنعت نساجی در طی مراحل مختلف از جمله رنگرزی، شستشو، چاپ و... رنگ های شیمیایی به آب ،وارد می شوند ؛به همین علت تصفیه ی آب های خروجی از این صنایع دغدغه و هدف بسیاری از محققین است . هدف ما در این پروژه تحقیقاتی حذف یکی از رنگ های استفاده شده در صنعت (مالاشیت‌گرین) از محیط آبی می باشد تا بتوانیم سلامت و کیفیت آب ورودی از این پساب ها به آب های سطحی را بهبود ببخشیم ؛تا مضرات زیست محیطی ناشی از حل شدن این قبیل رنگ ها را در آب برای مابقی موجوداتی که در آب زندگی می‌کنند ،به حداقل برسانیم. در حذف رنگ مالاشیت‌گرین به وسیله کربن فعال پوست درخت بید مدت زمان بهینه برای حذف رنگ ۳۰ دقیقه تعیین گردید و بالاترین را ندمان جذب در $pH = ۶$ رخ داد. برای این جاذب مدل های ایزوترم لانگمویر، تمکین و فروندلیچ بررسی شد و مشخص شد داده ها از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می کنند و بالاترین ظرفیت جذب ۴۳/۱ میلی گرم بر گرم تعیین گردید. مدل سنتیکی درجه دوم به خوبی روند جذب مالاشیت روی کربن فعال را توصیف کرد، مشاهده گردید با افزایش دما میزان جذب نیز افزایش می یابد و فرآیند جذب گرماگیر است. پارامترهای ترمودینامیکی نیز برای جاذب کربن فعال نشان داد که فرآیند جذب مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال در دماهای بالا مطلوب است. حداکثر درصد حذف مالاشیت‌گرین بر روی جاذب کربن فعال ۹۶/۵٪ بدست آمد.*

واژه های کلیدی: *کربن فعال پوست درخت بید، حذف رنگ، مالاشیت گرین، تصفیه آب*

مقدمه

آب از یک سو نماد زندگی برای موجودات و از سوی دیگر نماد پاکیزگی به شمار می آید. آب از حیاتی‌ترین و مهم‌ترین موادی است که حیات بشر به آن وابسته است. علی رغم این که آب فراوان ترین مایع روی کره‌ی زمین است ولی حدود ۹۷٪ از آب کره ی زمین در دریاها و اقیانوس ها وجود دارد و قابل شرب و استفاده برای بشر نیست و هزینه شیرین سازی آب شور دریاها بسیار بالا بوده و از لحاظ اقتصادی صرفه اقتصادی ندارد، بیشتر آب‌های شیرین روی کره ی زمین در چند کشور متمرکز شده و

*noranmohamadi84@gmail.com

اغلب کشورهای جهان با مشکل کم آبی مواجه هستند، به همین دلیل نسبت دادن واژه ی مایع زندگی بخش به آب، یک اطلاق بسیار به جا به حساب می آید.

توجه به آمارهای ذیل اهمیت آب در جهان هستی را بیش از پیش روشن می‌سازد.

- حدودا یک هشتم جمعیت کره ی زمین به آب آشامیدنی تمیز دسترسی ندارند.
- نزدیک به ۲/۷ میلیارد نفر به آب آشامیدنی پاک برای بهداشت شخصی دسترسی ندارند.
- نزدیک به ۷۳۰ میلیون نفر در ۴۳ کشور دائما با مشکل کمبود آب مواجه هستند.
- سالانه نزدیک به دو میلیون کودک زیر ۵ سال به سبب خوردن آب‌های آشامیدنی ناسالم بیمار می‌شوند و بعد از نوشیدن این آب‌ها، از دنیا می روند و میمیرند.

توجه به آمارهای فوق، ضرورت هایی را برای حفظ و نگهداری منابع آبی جهان ایجاد می کند، که باید همه ی دولت های جهان در ابتدای امر با سیاست های اتخاذی خود فکری به حال آن‌ها بکنند و در ثانی تک تک افرادی که روی این کره ی خاکی هستند باید خود را نسبت به این گوهر نایاب مسئول بدانند.

آب در حالت خالص بدون رنگ بوده و فاقد هر گونه مزه و بو می‌باشد، حلال بسیار خوبی محسوب شده و اکثر مواد معدنی روی کره ی زمین را در خود حل می نماید[۱]. به همین علت پیدا کردن آب صد درصد خالص در طبیعت امری غیرممکن محسوب می‌شود، آب همواره یک سری ناخالصی که شامل ناخالصی های شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد را در داخل خود دارد، اما همه ی این ناخالصی ها برای بشر مضر نبوده و تنها یک سری از مواد شیمیایی که انسان‌ها بعد از بهره برداری ازآب به آن‌ها می افزاید، می تواند آب را از حالت قابل شرب خارج نموده و غیر قابل استفاده نماید.

وجود مواد رنگی شیمیایی در پساب‌ها ،به علت شدت رنگ زیاد مواد رنگزای پایه ، در غلظت های بسیار کم نیز در آب قابل مشاهده هستند. مواد رنگزای مصنوعی و ترکیبی معمولا بر پایه ی فلزکروم و سرطان زا هستند[۲]، وجود این مواد در آب‌ها به علت کاهش نفوذ نور خورشید به آب می تواند برای آبزیان بسیار خطرناک باشد. وجود ترکیبات آروماتیک در این قبیل رنگ ها می تواند صدمات جبران ناپذیری به ارگان های داخلی بدن انسان وارد نماید[۳]. وجود آمین های سمی در مواد رنگزای آزو می تواند پساب‌ها را سمی نماید [۴]. بعضی از رنگزاها در برابر تخریب بسیار مقاوم بوده و می توانند مدت زمان طولانی را در آب‌ها بدون تغییر باقی بمانند از این رو خطرات بسیار جدی را به وجود می آورند. این مواد از نظر تجزیه ی بیولوژیک، بسیار کم تجزیه شده و با ورود به ساختار گیاهان می توانند باعث رنگ گرفتن غیر طبیعی آنها شوند. با توجه به اینکه وجود این مواد در آب ها و ورود آن ها به بدن انسان می تواند باعث بزور جهش های ژنتیکی و ناهنجاری های شدید گردد لذا توجه و اهتمام برای زدودن آن ها از آب های سطحی بسیار حائز اهمیت است [۵].

بخش تجربی

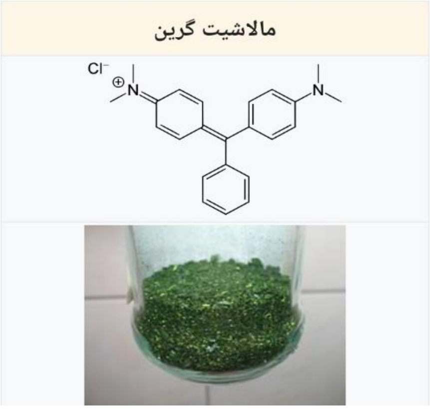
** رنگ کاتیونی مالاشیت گرین ساخت شرکت مرکل آلمان
** دستگاه اسپکتروفتومتری uv-vis ساخت کشور انگلیس
** دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت بهداد
** دستگاه pH متر ساخت کشور سوئیس
** ترازوی دیجیتال
** هیتر و استایرر

پژوهش پیش رو در مقیاس آزمایشگاهی برای بررسی و تجزیه و تحلیل کارایی جاذب کربن فعال سنتز شده از پوست درخت بید برای حذف رنگ مالاشیت‌گرین از محلول آبی در یک سیستم ناپیوسته صورت گرفته است ،جاذب مورد بررسی از جنگل های شمال غرب ایران تهیه گردیده است که در ادامه به دستور العمل تهیه آن اشاره می گردد.

مشخصات رنگ مالاشیت‌گرین

این ترکیب شیمیایی سمی یکی از فرآورده های رنگ آنیلین است. جرم مولی این رنگ کاتیونی و سمی برابر با ۳۶۴/۱۱ گرم بر مول می‌باشد[۶] .

ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل ۱ آورده شده است است[۷] . ۲CLN۲۰H۲۳ C فرمول شیمیایی این رنگ



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگ مالاشیت‌گرین

آماده سازی جاذب و روش آنالیز راندمان حذف

از زمان‌های قدیم تا کنون، مواد حاوی کربن به عنوان مواد جاذب شناخته شده اند[۸]و اولین یافته های علمی به توانایی مواد پخته شده در جذب رنگ ها و بو ها از آب بر می گردد. کربن های فعال شده در طی یک مرحله ی فعال سازی به وسیله تجزیه در اثر حرارت، از مواد کربن دار مختلف به وجود می آیند و شامل توده هایی از میکرو بلورها می باشند. اولین مرحله برای تولید کربن فعال شامل آماده کردن نمونه ای است که ما می خواهیم از آن کربن فعال تولید نمائیم، برای این منظور پوست درخت بید را که قبلا با آب مقطر کامل شستشو داده ایم، در یک کوره گذاشتیم تا آب آن در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت کاملا بخار شده و به صورت کامل خشک گردد. بعد از اطمینان از خشک شدن نمونه، پوست درخت بید مورد نظر را در دمای ۴۰۰ الی ۶۰۰ درجه سانتی گراد در شرایط کاملا بدون اکسیژن به مدت چند ساعت حرارت دادیم، این مرحله، مرحله ی بسیار مهمی در تولید کربن فعال شده می‌باشد، در طول این مرحله که به کربونیزاسیون شهرت دارد، مواد ناخالص از نمونه اصلی جدا می گردد و سبب تجزیه و تخریب آن ها می گردد. خروج مواد از نمونه که حالا به کربن غیرفعال شناخته می‌شود، باعث ایجاد تخلخل هائی در محصول می‌شود. مرحه ی نهائی در تولید کربن فعال، مرحله ی فعال سازی می‌باشد، در طی این مرحله تخلخل های ایجاد شده در مرحله ی قبلی تمیز شده و به میزان سطح تماس بیش از پیش افزوده می‌شود. در نتیجه با توسعه تخلخل های ایجاد شده، نیروی جذب بیشتر می‌شود.

روش های متنوعی برای فعال سازی کربن وجود دارد از جمله این روش ها، استفاده از محلول غلیظ NaOH، یا استفاده از فسفریک اسید می‌باشد[۹]. برای فعال سازی کربن حاصله از پوست درخت بید، از استفاده شد به این منظور در ابتدا محلولNaOHمحلول غلیظی از آن تهیه گردید و کربن در آن ریخته شد، سپس به مدت چند ساعت در همان حالت باقی ماند، در ادامه کار با حرارت دادن ، آب محلول را کاملا گرفته و کربن کاملا خشک و فعال سازی شده، آماده استفاده در مراحل بعدی به منظور جذب رنگ مالاشیت‌گرین سنتز شد.

برای رسیدن به شرایط ایده آل حذف رنگ ،اثر پارامتر هایی نظیر، پی اچ اولیه محلول ،زمان تماس،مقدار جاذب،اندازه ذرات جاذب،دما و دور همزن مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله از محلول های ۱۰۰ میلی لیتری مالاشیت‌گرین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شد، بعد از اعمال جذب توسط جاذب در شرایط مختلف ، میزان رنگ باقی مانده در محلول را به کمک اندازه گیری نمودیم . uv-visدستگاه اسپکتروفتومتر

، سپس درصد حذف رنگ از فرمول ۱ محاسبه گردید :

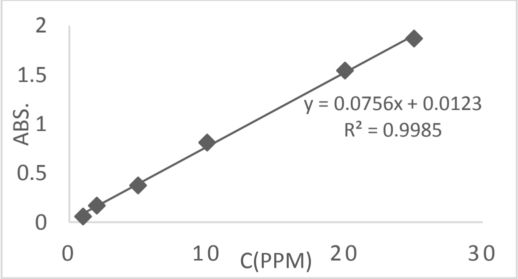
$$\%R = \frac{C0-Ce}{C0} * 100 \quad (۱)$$

در رابطه بالا C_0 غلظت اولیه رنگ محلول و C_e غلظت ثانویه رنگ پس از جذب رنگ به وسیله جاذب می‌باشد و R هم علامت اختصاری راندمان حذف می‌باشد که بر حسب ٪ بیان می‌شود[۶].

منحنی کالیبراسیون مالاشیت‌گرین

برای اندازه گیری غلظت مالاشیت می توان از منحنی کالیبراسیون رنگ مالاشیت‌گرین بهره برد ، بین مقدار جذب رنگ مالاشیت گرین که توسط دستگاه اندازه گیری می‌شود و میزان غلظت رنگ باقی مانده در محلول پس از اعمال جذب یک رابطه خطی وجود دارد.برای رسم منحنی کالیبراسیون مالاشیت‌گرین، ۵ غلظت متفاوت از رنگ مورد نظر تهیه شد و مقدار جذب آن ها توسط اسپکتروفتومتر اندازه گیری گردید.

برای تهیه محلول ها از محلول استاندارد اولیه با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ، استفاده شد و در بالن های ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شدند، بدین منظور تعداد ۵ محلول با غلظت های زیر تهیه و جذب آن ها اندازه گیری شد. داده ها به اکسل منتقل شد و منحنی کالیبراسیون رنگ مالاشیت‌گرین مطابق شکل رسم گردید، از غلظت های ۱،۲،۵، ۱۰، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر برای رسم منحنی کالیبراسیون مالاشیت‌گرین بهره برده شد.



شکل ۲ .منحنی کالیبراسیون مالاشیت‌گرین

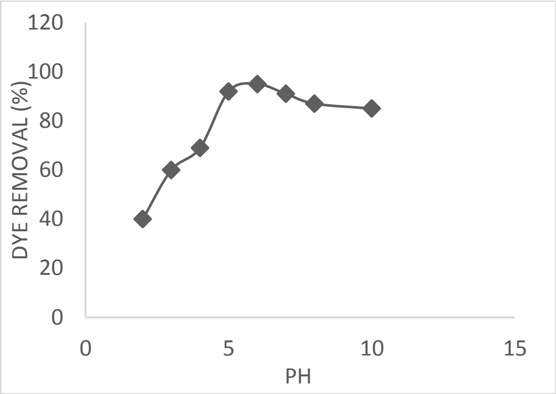
تاثیر pH اولیه محلول بر حذف رنگ

pH محیط جذب، تاثیر قابل توجهی در راندمان حذف آلاینده ها به کمک جاذب‌ها را دارد، اهمیت پارامتر pH محیط هنگامی موثرتر می شود و بیشتر به چشم خواهد آمد، که گونه ی جذب شونده به صورت یونی در محلول حضور داشته باشد، زیرا یون های OH^- و H^+ موجود در محلول می توانند با جذب شدن به سطح جاذب، بار سطحی آن را تغییر دهند و میزان و سرعت جذب را دچار تغییر نمایند.

برای بررسی این پارامتر چند نمونه ی ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت ۱۰ppm از رنگ مالاشیت‌گرین تهیه گردید، سپس به کمک محلول اسید و باز، از قبل تهیه شده، pH محلول ها از pH =۱ تا pH =۱۲ تنظیم گردید. در ادامه به هرکدام از محلول های مذکور به میزان ۰/۲ گرم بر لیتر از کربن فعال تهیه شده اضافه گردید. سپس محلول ها به مدت نیم ساعت در دمای آزمایشگاه روی استایرر همزده شدند، در ادامه به کمک دستگاه سانتریفیوژ جاذب مورد نظر را از محلول رنگی جدا کرده و میزان جذب را توسط دستگاه اسپکتروفتومتری خواندیم.

جدول(۱) : تاثیر pH در حذف رنگ توسط جاذب کربن فعال

pH	Dye removal(%)
۲	۴۰
۳	۶۰
۴	۶۹
۵	۹۲
۶	۹۵
۷	۹۱
۸	۸۷
۱۰	۸۵



شکل(۳): تاثیر pH در حذف رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب کربن فعال

شرایط: ۱۰۰میلی لیتر محلول ۱۰ppm مالاشیت، مقدار جاذب:۰/۲ گرم، زمان تماس :۳۰ دقیقه

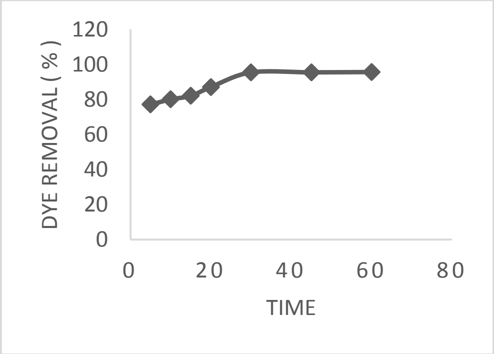
همانگونه که از شکل (۳)پیداست، بیشینه جذب رنگ مالاشیت‌گرین به وسیله ی کربن فعال پوست درخت بید در pH =۶ رخ می‌دهد. در pH های خیلی پایین به نظر می رسد ، میزان H^+ اضافی موجود در محلول می تواند روی ظرفیت جذب رنگ سایت های جذبی، اثرگذاشته در نتیجه از میزان راندمان جذب کمی کاسته خواهد شد، در pH های بالاتر از ۱۲نیز رنگ مالاشیت با تغییر رنگ مواجه خواهد گردید، لذا استفاده از pH های خیلی بالا هم هزینه کار را بالا می بردو از لحاظ اقتصادی صرفه نیست ، هم کارائی لازم را ندارد.

تعیین زمان تماس بهینه برای حذف رنگ مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال

یکی دیگر از عوامل تاثیرگذار بر فرآیند جذب، زمان تماس گونه ی جاذب با جذب شونده می‌باشد، برای پیدا کردن زمان بهینه جذب کربن فعال، ابتدا چند محلول ۱۰۰ میلی لیتری از رنگ مالاشیت‌گرین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید، و pH همه ی آن‌ها به وسیله pH متر در محدوده ی pH =۶ تنظیم شد، سپس هر کدام از محلول ها را پس از گذشت زمان تعیین شده (که برای هر کدام از محلول ها متفاوت بود)، صاف نموده و میزان جذب را توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خواندیم .

جدول (۲)تاثیر زمان تماس در حذف رنگ توسط جاذب کربن فعال

Time (min)	dye removal(%)
۵	۷۷
۱۰	۸۰
۱۵	۸۲
۲۰	۸۷
۳۰	۹۵/۴
۴۵	۹۵/۴۴
۶۰	۹۵/۶



شکل(٤) تاثیر زمان تماس در حذف رنگ مالاشیت توسط کربن فعال

شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ppm مالاشیت، مقدار جاذب:۰/۲ گرم، زمان تماس : مختلف ،pH = ٦

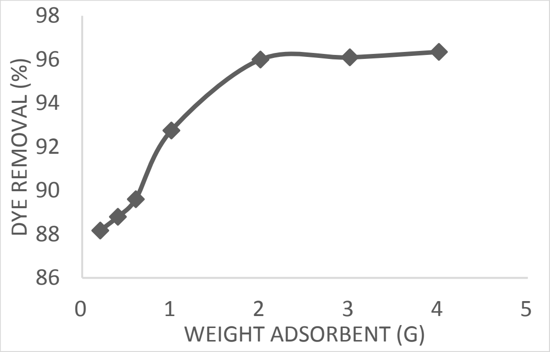
همانگونه که در شکل (۴) دیده می‌شود، با افزایش زمان تماس، درصد حذف رنگ افزایش پیدا کرد و پس از طی مدت زمان ۳۰ دقیقه به اوج خود رسید، پس از این زمان، میزان جذب با تغییر بسیار اندکی مواجه گردیده و عملا می توان گفت که درصد حذف ثابت می ماند. این مسئله را می توان به پرشدن و انباشته شدن سایت های جذب کربن فعال پس از گذشت این مدت زمان نسبت دارد، با توجه به نمودار (۴) مدت زمان بهینه جذب مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال پوست درخت بید، در زمان ۳۰ دقیقه بهینه گردید.

تعیین مقدار بهینه جاذب کربن فعال در حذف رنگ مالاشیت

بری تعیین این پارامتر مهم، که یک عامل اساسی در میزان حذف رنگ مالاشیت‌گرین می‌باشد، یک سری آزمایش در pH =۶ و زمان تماس ۳۰ دقیقه روی چند نمونه ۱۰۰ میلی لیتری از رنگ مالاشیت‌گرین با غلظت ۱۰ppm انجام گردید. به این منظور به هرکدام از محلول ها، مقادیر متفاوتی از کربن فعال پوست درخت بید، افزوده شد. برای اجرای کار مقادیر متفاوتی از کربن فعال (۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۲، ۳) بر حسب گرم بر لیتر از محلول رنگی توسط ترازوی دیجیتال به صورت دقیق وزن شده و به نمونه های ۱۰۰ میلی لیتر تهیه شده افزوده شد. بعد از مدت زمان ۳۰ دقیقه، جاذب به وسیله ی سانتریفیوژ از محلول رنگی جدا شد، سپس میزان جذب رنگ را توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خواندیم، نتایج در شکل۵ نمایش داده شده است.

جدول۳ : تاثیر مقدار جاذب در حذف رنگ توسط کربن فعال

درصد حذف	مقدار جاذب بر حسب گرم بر لیتر
۸۸/۱۶	۰/۲
۸۸/۸	۰/۴
۸۹/۶	۰/۶
۹۲/۷۵	۱
۹۶	۲
۹۶/۱	۳
۹۶/۳۵	۴



شکل۵ : تاثیر مقدار جاذب کربن فعال در حذف رنگ

شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول 10ppm مالاشیت، مقدار جاذب:۰/۲ گرم، زمان تماس : ۳۰ دقیقه ،pH = ٦

برطبق اطلاعات شکل (۵)، با افزایش مقدار جاذب برحسب گرم بر لیتر تا میزان ۲ گرم بر لیتر به میزان جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال ، افزوده می‌شود، علت این امر نیز به افزایش میزان سایت های جذبی در دسترس برای جذب رنگ مالاشیت‌گرین ، برمی‌گردد.

در مقدار ۲ گرم جاذب به ازای هر لیتر از محلول رنگی، میزان جذب به میزان قابل توجهی افزایش یافته است و بعد از این مقدار، افزودن مقدار بیشتر جاذب، تاثیر به سزائی در راندمان جذب نداشته و همانگونه که از منحنی پیداست، شیب خط ملایم می گردد، لذا میزان ۲ گرم بر لیتر از جاذب کربن فعال به عنوان بهینه ترین مقدار برای حذف رنگ مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال اندازه گیری و تعیین شد.

تعیین دمای بهینه حذف رنگ مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال

اگرچه میزان اثر دما بر راندمان حذف رنگ مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال، به اندازه ی سایر پارامترهای ذکر شده نیست، ولی داده های حاصل در تعیین ترمودینامیک جذب بسیار حائز اهمیت می باشند. برای اندازه گیری و تعیین دمای بهینه جذب ابتدا چند محلول ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ مالاشیت تهیه شد، سپس به کمک محلول های استاندارد هیدروکلریک اسید و سود تهیه شده، pH محلول ها در مقدار pH =۶ تنظیم گردید. در ادامه ی روند به هر کدام از محلول ها

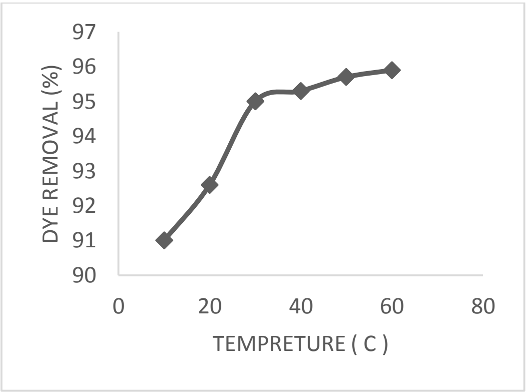
میزان ۰/۲ گرم از جاذب کربن فعال، افزودیم. سپس دمای هر کدام از محلول ها را در مقدار مشخص تنظیم نمودیم.

برای بررسی اثر دما از دمای ۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد استفاده کردیم. دمای محلول ها را به کمک هیتر بالا برده و به کمک دماسنج جیوه ای به صورت دقیق تنظیم کردیم، پس از گذشت مدت زمان بهینه (۳۰ دقیقه) محلول ها را به کمک دستگاه سانتروفیوژ در دور ۳۰۰۰ به مدت ۳ دقیقه سانتروفیوژ نمودیم تا جاذب را از محلول رنگی جدا نمائیم، سپس میزان جذب رنگ را به وسیله ی دستگاه خواندیم .

شکل(۶) ، داده های به دست آمده از این قسمت پژوهش را نشان می‌دهد.

جدول ٤ :تاثیر دمای محلول در حذف رنگ توسط کربن فعال

Tempreture	Dye removal(%)
۱۰	۹۱
۲۰	۹۲/۶
۳۰	۹۵
۴۰	۹۵/۳
۵۰	۹۵/۷
۶۰	۹۵/۹



شکل٦ : تاثیر دما در حذف رنگ توسط جاذب کربن فعال

شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ppm مالاشیت، pH = ٦، زمان تماس :۳۰ دقیقه ،مقدار جاذب ۰/۲ گرم

همانگونه که در شکل (۶) دیده می‌شود، با افزایش دمای محلول به میزان راندمان حذف رنگ افزوده شد، این امر را می توان به افزایش سرعت جابه جایی و تحرک گونه های رنگی در محلول نسبت داد، یا می توان به فعال تر شدن سایت های جذبی کربن فعال در دماهای بالاتر نسبت داد. با توجه به داد های فوق دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه جذب تعیین گردید.

تعیین اثر اندازه ی ذرات کربن فعال در حذف رنگ مالاشیت‌گرین

برای بررسی اثر اندازه ی ذرات کربن فعال در راندمان حذف رنگ مالاشیت‌گرین زیست جاذب های تهیه شده را با استفاده از الک در ۴ سایز، دانه بندی نمودیم، سایز مش های مورد استفاده در این قسمت از پژوهش از قرار زیر است:

شماره مش های مورد استفاده: ۱۸-۲۵-۳۵-۴۵

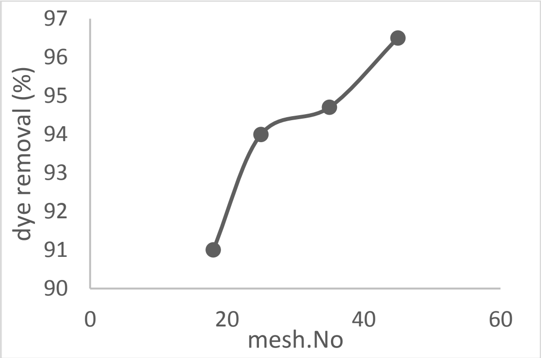
برای انجام آزمایش تعیین اثر اندازه ی ذرات کربن فعال برای حذف رنگ مالاشیت‌گرین، ابتدا ۴ محلول ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت ۱۰ppm از رنگ مالاشیت‌گرین تهیه گردید. سپس pH محلول ها در رنج بهینه pH =۶ تنظیم شد، سپس مقدار ۰/۲ گرم از جاذب های کربن فعال در سایز های متفاوت را جداگانه به هرکدام از محلول های رنگ مالاشیت‌گرین افزودیم، سپس دمای محلول ها را در رنج بهینه تنظیم نموده و مدت زمان ۳۰ دقیقه محلول ها را به کمک همزن و مگنت هم زدیم، پس از گذشت مدت زمان نیم ساعت، محلول ها را سانتریفیوژ نموده و جاذب را از محلول رنگی جدا نمودیم، در ادامه میزان جذب هر کدام از محلول ها را با دستگاه اسپکتروفتومتر خواندیم، طبق داده های به دست آمده متوجه شدیم، هرچقدر اندازه ی ذرات جاذب زیستی کربن فعال، کاهش پیدا می‌کند، به تناسب آن به میزان راندمان حذف رنگ مالاشیت‌گرین نیز، افزوده می‌شود. با ریزتر شدن اندازه ی ذارات جاذب به مساحت سطح در دسترس از جاذب برای جذب گونه جذب شونده افزوده می‌شود، لذا راندمان جذب به تناسب بالا می رود به عبارتی احتمال تماس سطح جاذب و جذب شونده افزایش می یابد، به علاوه تعداد

مکان‌ها و سایت های در دسترس برای جذب نیز بالاتر می رود[۱۰].

نتایج حاصل از این قسمت از پژوهش در جدول (۵)ذکر گردیده است:

جدول ۵ : اثر اندازه ذرات کربن فعال در حذف رنگ

Mesh.NO	Dye removal(%)
۱۸	۹۱
۲۵	۹۴
۳۵	۹۴/۷
۴۵	۹۶/۵



شکل(۷): نمودار اثر اندازه ذرات کربن فعال در حذف رنگ

شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ppm مالاشیت،۶ = pH، زمان تماس :۳۰ دقیقه ،مقدار جاذب ۰/۲گرم ،دمای ۳۰ درجه سانتی گراد

تعیین سرعت بهینه همزن در جذب رنگ به وسیله کربن فعال

برای بررسی اثر سرعت چرخش همزن بر راندمان حذف رنگ مالاشیت‌گرین توسط کربن فعال پوست درخت بید، سرعت چرخش محلول از ۱۰۰ تا ۷۰۰ دور بر دقیقه بررسی گردید. همانگونه که در جدول ۶ وشکل ۸ مشاهده می کنید، بیشینه راندمان جذب در سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه محلول اتفاق می‌افتد. لذا این سرعت (rpm=۱۵۰) به عنوان سرعت بهینه همزن برای حذف رنگ در این قسمت از پژوهش تعیین می گردد. در سرعت های بالاتر از ۱۵۰ دور بر دقیقه، کاهش در راندمان جذب اتفاق می‌افتد، که علت آن را می توان به موارد زیر نسبت داد:

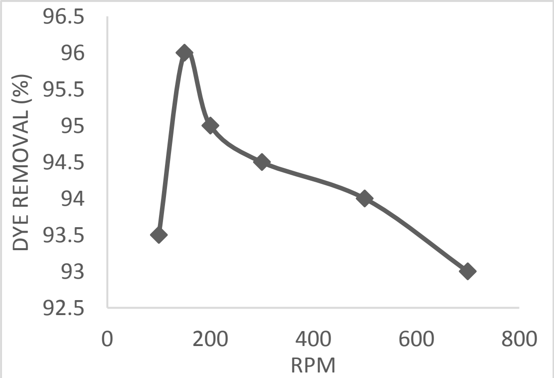
۱)احتمالا با افزایش سرعت همزن محلول، واجذب فیزیکی رخ داده، لذا از میزان جذب رنگ مالاشیت‌گرین کاسته می‌شود.

۲)در سرعت های بالاتر همزن، به علت اینکه فرصت کافی به جذب شونده داده نشده تا به سایت های جذبی، جاذب کربن فعال بچسبد، در نتیجه از راندمان حذف رنگ کاسته می‌شود.

نتایج حاصل از این قسمت پژوهش را در جدول ۶و شکل۸ مشاهده می کنید:

جدول (٦) : تاثیر دور همزن در حذف رنگ توسط کربن فعال

rpm	Dye removal(%)
۱۰۰	۹۳/۵
۱۵۰	۹۶
۲۰۰	۹۵
۳۰۰	۹۴/۵
۵۰۰	۹۴
۷۰۰	۹۳



شکل ۸: نمودار تاثیر دور همزن در حذف رنگ توسط کربن فعال

شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ppm مالاشیت،٦ = pH، زمان تماس:۳۰ دقیقه ،مقدار جاذب ۰/۲گرم ،دمای ۳۰ درجه سانتی گراد

ایزوترم های جذب

نوع و ویژگی های ماده ی جذب شونده، جاذب و شرایط جذب از عوامل بسیار مهمی هستند که مقدار ماده ی جذب شونده ای را که توسط جاذب، جذب می‌شود را تعیین می نمایند[۱۱]. در هنگام جذب بعد از گذشت مقدار زمان تعادلی، میزان جذب در محلول به تعادل می رسد؛ این اتفاق از نظر ترمودینامیکی زمانی رخ می دهد که هم جاذب و هم گونه جذب شونده به کمترین مقدار انرژی آزاد برسند، معمولا میزان ماده جذب شده روی سطح جاذب در واحد جرم جاذب را به صورت تابعی از غلظت به تعادل رسیده ی گونه جذب شونده در دمای ثابت و فاز محلول بیان می نمایند که به آن ایزوترم جذب سطحی گفته می‌شود [۱۲, ۱۳].

جذب سطحی در اثر برهمکنش، ما بین گونه ی جاذب و جذب شونده رخ می دهد، در ادامه سه ایزوترم جذبی لانگمویر، فروندلیچ و تکمین مورد بررسی قرار می گیرند.

ایزوترم لانگمویر

در این نوع ایزوترم فرض بر این است که سطح جاذب به صورت تک لایه، جذب شونده را جذب نماید و اثرات متقابل ذرات جذب شونده در این ایزوترم به گونه ای در نظر گرفته می‌شود، که هیچگونه اثری روی همدیگر ندارند، به عبارت دیگر اثر متقابل ذرات جذب شونده را به کلی حذف می‌کند [۱۴].

رابطه ی ایزوترم لانگمویر که یک رابطه ی برگشت پذیر می‌باشد به صورت زیر می باشد

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (۲)$$

معادله (۲)را می توان مرتب نمود و به صورت زیر در آورد[۱۴].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \qquad (۳)$$

در معادله ی (۳) مقدار q_e برابر است با مقدار میلی گرم ماده ی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب مورد نظر بر حسب میلی گرم بر گرم در شرایط تعادلی، C_e غلظت تعادلی آنالیت بر حسب میلی گرم بر لیتر و q_{max} مقدار ظرفیت نهایی ماده ی جذب شده برای پر کردن ظرفیت تک لایه به ازای واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم) و K_L نیز به ضریب لانگمویر معروف است که مربوط به مقدار انرژی اتصال بوده و واحد آن ($L.mg^{-1}$) می‌باشد. طبق معادله ی فوق الذکر مقدار K_L و q_{max} را می توان با رسم نمودار C_e/q_e بر حسب C_e، محاسبه کرد.

ایزوترم تمکین

اگرچه این ایزوترم نسبت به ایزوترم لانگمویر از شهرت کمتری برخوردار است [۱۵]. این نوع از ایزوترم در مورد سیستم ها و شرایطی کاربرد دارد که سایت های جذبی ناهمگن و غیریکنواخت باشند و با بالا رفتن کسر پوششی، آنتالپی تغییر کند.

به وسیله ی این ایزوترم جذب سطحی قادر خواهیم بود، برهم کنش های میان گونه ی جاذب و جذب شونده، همچنین گرمای جذب سطحی را بررسی و تجزیه و تحلیل نمائیم. در این ایزوترم اثر برخی برهم کنش های مستقیم میان جاذب و جذب شونده نیز در نظر گرفته می‌شود[۱۵].

به طور معمول ایزوترم تمکین به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A C_e) \qquad (٤)$$

معادله ی (٤) را می توان به صورت زیر خطی‌نمود.

$$q_e = B\ln A + B\ln C_e \qquad (۵)$$

در معادله ی (۵) هر کدام از مقادیر به صورت زیر تعریف می شوند:

b = ثابت تمکین و مربوط به گرمای جذب می‌باشد (*j/mol*)

A= ثابت ایزوترم تمکین و واحد آن ($L.g^{-1}$) است.

R= ثابت گازها و مقدار آن $J/mol.K$ ۸/۳۱۴ است.

$T(k)$= دمای مطلق بر حسب درجه کلوین می‌باشد.

در مقادیر شیب و عرض از مبداء نمودار q_e برحسب lnC_e می توان مقادیر A و B را حساب کرد[۱۶].

ایزوترم فروندلیچ

در این ایزوترم جذب ناهمگن و غیریکنواخت است. از یافته های این ایزوترم می توان شدت جذب سطحی و ظرفیت جذب در غلظت واحد را محاسبه نمود.این مدل از جذب سطحی برای جذب روی سطح های غیر یکنواخت که همراه با اثر و برهم کنش مابین مولکول های حل شونده می‌باشد، کاربرد دارد. همچنین در این نوع ایزوترم جذب بیان می گردد که انرژی جذب سطحی به صورت نمایی در طی کامل شدن فرآیند جذب و پر شدن سایت های جذب، بر روی سطح جاذب مورد استفاده ،کاهش می یابد[۱۷]. این معادله برای توصیف سیستم های ناهمگن به کار می رود و فرمول عمومی آن به شکل رابطه ی زیر می‌باشد[۱۸].

$$q_e = kfCe^{1/n} \quad (۶)$$

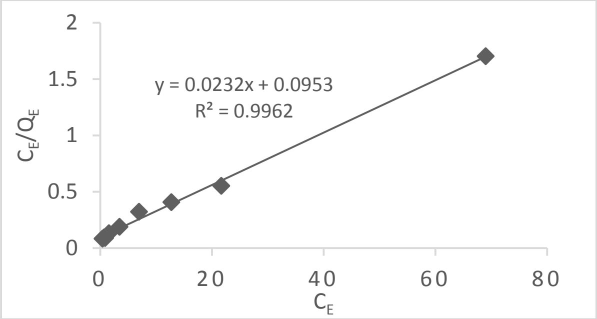
در رابطه ی (۶) q_e و C_e دقیقا مشابه پارامترهایی هستند که در ایزوترم لانگمویر معرفی گردید. و مقدار K_f و n به ترتیب ثابت های مرتبط با خواص گونه ی جذب شونده و جاذب است و ظرفیت جذب و شدت جذب را نشان می دهند.

رابطه ی (۶) را می توان به صورت ذیل ساده کرده و آن را به صورت خطی بیان نمود[۱۹].

$$logq_e = logKf + \frac{1}{n} logCe \quad (۷)$$

با رسم نمودار $logq_e$ بر حسب $logC_e$ خطی به دست می آید که از شیب آن 1/n (شدت جذب) و از عرض از مبداء آن $K_f((mg/g)(l/mg)^{1/n})$ به دست می آید.

بررسی ها نشان می دهد داده ها با ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری دارند، نتایج بررسی ایزوترم های جذب برای جاذب کربن فعال پوست درخت بید در جدول(۷) آورده شده است . همچنین شکل نمودار ایزوترم لانگمویر در شکل(۹) نشان داده شده است



شکل (۹) نمودار ایزوترم لانگمویر

شرایط:۱۰۰میلی لیتر محلول مالاشیت گرین با غلظت های متفاوت ،۶ pH =، مقدار جاذب۰/۲ گرم،

زمان تماس :۳۰ دقیقه ،در دمای بهینه ی۳۰ درجه ی سانتی گراد

جدول(۷) مدل های ایزوترمی برای جذب مالاشیت‌گرین بر روی کربن فعال

نوع ایزوترم	ثابت ها	نتیجه
لانگمویر	R^2	۰/۹۹۶۲
	q_{max}	٤۳/۱
	K_L	۰/۲٤۳
فروندلیچ	R^2	۰/۹٤۲٦
	n	۲/۳٤۳
	K_f	۹/۰٦٥
تمکین	R^2	۰/۹٦۱۲
	A_T	۳/٦٥۸
	B_T	۷/۷۱٦۸

سینتیک جذب

همواره برای دانشمندان سرعت جذب شدن گونه‌ی جذب شونده بر روی جاذب مهم بوده است و تلاش بر این بوده است

که جاذب هایی با قابلیت تهیه راحت و ارزان قیمت ، طراحی نمایند؛ تا بتوانند در کمترین زمان ممکن و بهترین راندمان جذب شونده را از محیط حذف نمایند [۲۰, ۲۱]. در بیشتر موارد معادله های سینتیکی مرتبه اول و دوم برای بررسی و تجزیه و تحلیل سینتیک فرآیند جذب مورد بررسی قرار می گیرند، در معادله ی سینتیک از درجه اول بیشتر مراحل اولیه جذب را مورد مطالعه قرار داده درحالی که معادله سینتیک دوم برای تمام بازه ی زمانی جذب ، مورد استفاده قرار می گیرد. فرمول های معادلات درجه اول و دوم که در این روش استفاده می شوند، در ادامه آورده شده اند:

معادله درجه اول سینتیکی:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K1}{2/303} t \qquad (۹)$$

معادله درجه دوم سینتیکی :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (۱۰)$$

در رابطه ی فوق q_e و q_t به ترتیب مقدار رنگ جذب شده در زمان t و در زمان تعادل می باشند.

K_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت شبه درجه اول و شبه درجه دوم می باشند و واحد آن ها نیز به ترتیب 1/min و gr/mg.min می‌باشد.

برای رسم کردن شکل های مربوط به سینتیک ها باید ابتدا مقدار جذب در زمان t را q_t (mg/g)، از رابطه ی پایین حساب کنیم:

$$q_t = (C0 - Ct)V/W \qquad (۱۱)$$

در معادله بالا C_0 غلظت اولیه رنگ مالاشیت‌گرین، Ct غلظت باقی مانده از رنگ مربوطه در زمان t، V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن جذب کننده بر حسب گرم می‌باشد[۲۲].

برای بررسی سینتیک درجه اول می بایست نمودار $\log(q_e\text{-}q_t)$ را برحسب زمان رسم نماییم و ثابت K_1 را به صورت آزمایشگاهی و تجربی از شیب خط رسم شده به دست می‌آید[۲۳].

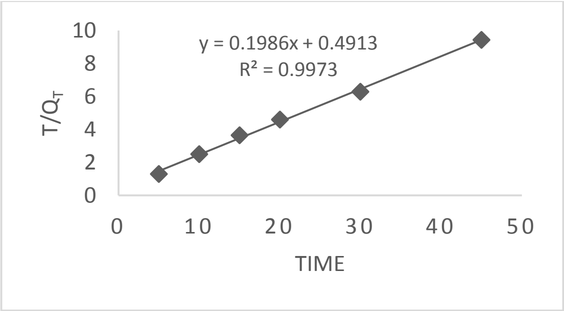
و برای بررسی سینتیک درجه دوم نمودار (t/q_t) را بر حسب زمان رسم می نماییم، ثابت K_2 نیز به صورت کاملا تجربی و از شیب خط نمودار رسم شده به دست می آید[۲۴].

برای مطالعه سینتیکی میزان راندمان حذف رنگ مالاشیت‌گرین در غلظت ppm ۱۰ ، چند نمونه ی ۱۰۰ میلی لیتری از رنگ تهیه شد و به هر کدام ۰/۲ گرم از جاذب کربن فعال افزوده شد. سپس در تایم های متفاوت راندمان حذف نمونه ها مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتایج نشان می دهد داده ها با سینتیک درجه دوم تطابق بهتری دارند ,در جدول (۸)نتایج مدل های سینتیکی مورد استفاده، نشان داده شده است، همچنین در شکل (۱۰) نمودار سینتیک درجه دوم آورده شده است.

جدول(۸) نتایج مدل های سینتیکی مورد استفاده

مدل	ثابت ها	نتیجه
درجه اول	K_1	۰/۱۰۵
	q_e	۲/۱٦٤
	R^2	۰/۸٤۷۹
درجه دوم	K_2	۵/۰۳۵
	q_e	۰/۰۸
	R^2	۰/۹۹۷۳



شکل(۱۰) نمودار مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای حذف رنگ بر روی جاذب پوست درخت بید

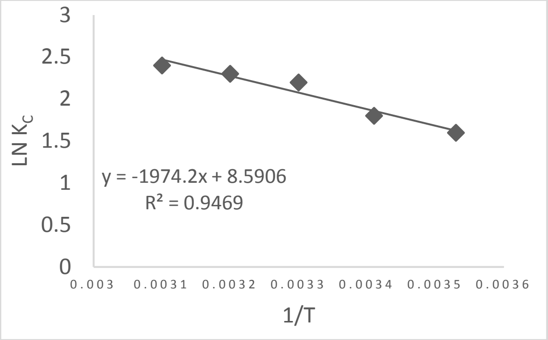
شرایط:۱۰۰میلی لیتر محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر مالاشیت در۶ pH =،مقدار جاذب۰/۲گرم،زمان تماس: متغیر

بررسی های ترمودینامیکی

برای اظهار نظر در مورد گرمازا یا گرماگیر بودن فرآیند جذب مالاشیت‌گرین به وسیله ی جاذب کربن فعال، می بایست میزان راندمان حذف رنگ را بر حسب دما در یک غلظت ثابت مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار دهیم. این بررسی ها دیدگاه بسیار ارزشمندی را در روند حرارتی فرآیند جذب در اختیار قرار می‌دهد. علاوه بر این موارد تغییرات انرژی آزاد گیبس اطلاعات مهمی را در مورد ماهیت واکنش در اختیار قرار می‌دهد[۲۵]. دما یکی از عوامل بسیار تاثیرگذار بر راندمان جذب گونه های جذب شونده بر روی جاذب مورد نظر می‌باشد. اگر با افزایش دما ، راندمان جذب برای یک گونه از جاذب، به تبعیت از آن افزایش پیدا کند، بیانگر این است که نوع جذب از نوع گرماگیر بوده، و فرآیند جذب شیمیایی می باشد، برعکس اگر با کاهش دما، مقدار جذب برای یک گونه از جاذب، به تبعیت از آن افزایش پیدا کند، بیانگر این حقیقت است که نوع جذب گرماده بوده و فرآیند جذب از نوع فیزیکی می باشد.در یک بررسی ترمودینامیکی جهت پیدا کردن پارامترهای ΔG ، ΔH وΔS باید lnK_cرا بر حسب 1/T رسم نمود[۲۶]. در صورتی که ΔG یک فرآیند ،منفی باشد به این معنی است که فرآیند جذب خودبه خودی صورت می گیرد و در صورت مثبت بودن مقدار ΔG خواهیم فهمید که فرایند جذب غیر خود به خودی است ، مقدار عددی و علامت آنتالپی نوع فرآیند از لحاظ گرماگیر بودن و گرماده بودن را مشخص می کند[۲۷].

$$Kc = \frac{qe}{Ce} \qquad (۱۲)$$

در جدول (۹) پارامتر های ترمودینامیکی پوست درخت بید و در شکل (۱۱) نمودار داده های ترمودینامیکی در دماهای ۱۰-۲۰-۳۰-۴۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد آورده شده اند.



شکل(۱۱) نمودار داده های ترمودینامیکی پوست درخت بید

شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر از مالاشیت با غلظت ۱۰میلی گرم بر لیتر ،زمان تماس ۳۰ دقیقه،۶= pH

جدول(۹) : نتایج پارامترهای ترمودینامیکی جذب

ΔG	ΔS	ΔH	T (k)
-۳/۷۹	۰/۰۷۱۴	۱۶/۴۱۳	۲۸۳
-۴/۵۰	۰/۰۷۱۴	۱۶/۴۱۳	۲۹۳
-۵/۲۲	۰/۰۷۱۴	۱۶/۴۱۳	۳۰۳
-۵/۹۳	۰/۰۷۱۴	۱۶/۴۱۳	۳۱۳
-۶/۶۵	۰/۰۷۱۴	۱۶/۴۱۳	۳۲۳

بحث

در پژوهش پیش رو از کربن سنتز شده از پوست درخت بید که از درختان مناطق جنگلی شمال غرب ایران تهیه شده است، برای حذف رنگ مالاشیت گرین از محلول آبی بهره گرفته شده است، جاذب تهیه شده دارای تخلخل مناسب بوده و قسمت بیشتر رنگ موجود در محلول را به خود جذب کرده است و از محیط آبی حذف نموده است .

به منظور تجزیه و تحلیل پارامترهای موثر بر حذف رنگ در

شرایط آزمایشگاهی، پارامترهایی از قبیل pH، زمان تماس، مقدار جاذب، اندازه ی ذرات جاذب، دما و سرعت همزن به ترتیب به صورت ناپیوسته مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرارگرفته اند.

اولین پارامتر مهم و بسیار تاثیرگذار بر فرآیند جذب، بررسی pH محلول بود. pH بهینه جذب ،طبق نتایج به دست آمده برای زدودن رنگ مالاشیت‌گرین به وسیله کربن فعال سنتزی از پوست درخت بید حوالی pH =۶ می‌باشد. به واسطه ی راندمان بالای حذف و همچنین نزدیک بودن pH فاضلاب‌های صنعتی و نساجی به pH بهینه حذف رنگ، توسط کربن فعال پوست درخت بید، کربن فعال به عنوان جاذب بسیار خوبی شناسایی شد.

از بررسی عوامل زمان تماس مشخص گردید به علت وفور سایت های جذبی روی سطح جاذب در ابتدا و شروع فرآیند جذب، بخش اصلی جذب در دقایق اولیه ی فرآیند جذب اتفاق می‌افتد، طی بررسی های صورت گرفته زمان بهینه برای به تعادل رسیدن حذف رنگ مالاشیت‌گرین به وسیله ی کربن فعال، ۳۰ دقیقه تعیین گردید، در زمان‌های بالاتر از این مقدار، به علت پر شدن و درگیر شدن قسمت اعظم از سایت های جذبی جاذب مورد استفاده؛ راندمان جذب تغییر چشمگیری را از خود نشان نمی‌دهد.

یکی دیگر از عوامل موثر بر راندمان جذب مقدار ماده ی جاذب و اندازه ی ذرات جاذب مورد استفاده برای حذف رنگ در حجم مشخصی از محلول می‌باشد، مقدار جاذب بهینه برای جاذب مورد استفاده در پژوهش به میزان ۲ گرم بر لیتر بهینه شد، در صورتی که اندازه ذرات جاذب ریزتر باشد به علت افزایش در مساحت سطح جذب و تعداد سایت های جذبی راندمان جذب به نسبت بالا می رود.

با افزایش دما برای جاذب کربن فعال سنتز شده راندمان جذب بالا می رود، علت این امر را می توان به افزایش و بالا رفتن نیروی جذب، میان جاذب و جذب شونده ربط داد. دمای بهینه ی جذب برای جاذب کربن فعال در دمای ۳۰ سانتی گراد، بهینه گردید.

همچنین سرعت همزن به عنوان یکی از پارامترهای موثر بر میزان راندمان جذب ،مورد بررسی قرار گرفت و rpm=۱۵۰ برای جاذب کربن فعال پوست درخت بید، به عنوان بهترین دوره همزن در فرآیند حذف رنگ انتخاب و بهینه گردید.

در ادامه بر اساس معادلات تعادلی و بررسی ایزوترم (لانگمویر، فروندلیچ و تمکین) مشاهده گردید که داده های تجربی برای جاذب تطابق بهتری را با ایزوترم لانگمویر که بیانگر جذب سطحی یک لایه می‌باشد، از خود نشان می دهد. برای جاذب کربن فعال پوست درخت بید مقدار q_{max}= ۴۳/۱ بدست آمد.

بر اساس بررسی و تجزیه و تحلیل داده ها از لحاظ سینتیکی، مدل سینتیک از درجه دوم هم برای جاذب کربن فعال مدل سینتیکی مناسبی برای توصیف فرایند جذب بدست آمد.

در ادامه با انجام مطالعات ترمودینامیکی و به دست آوردن پارامتروعوامل وابسته به دما؛ دریافتیم که جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب کربن فعال پوست درخت بید، یک فرآیند خودبه خودی ،گرماگیر و همراه با بالا رفتن بی نظمی (آنتروپی) همراه است. میزان ΔH به دست آمده برای فرایند جذب ۱۶/۴۱۳ kj/mol می‌باشد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهد که کربن فعال پوست درخت بید به عنوان جاذبی ارزان و کارامد توانسته است که عملکرد بسیار مناسبی در حذف رنگ مالاشیت‌گرین از محلول، از خود نشان دهد، فرایند جذب تقریبا بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید و در این زمان مقدار بیشینه جذب ۴۳/۱ (میلی گرم بر گرم) گزارش می شود.

منابع

[1] Hrubec, J., et al., Quality and treatment of drinking water II.: Springer. 1998
[2] Ho, Y.-S., T.-H. Chiang, and Y.-M. Hsueh, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. Process Biochemistry. 40(1): p. 119-124. , 2005
[3] Almeida, E. and C. Corso, Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes using fungal biomass pelletized. International journal of environmental science and technology, 16(3): p. 1319-1328. 2019.
[4] Baysal, M., et al., Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. Journal of environmental chemical engineering, 6(2): p. 1702-1713. 2018.
[5] dos Santos, T.R.T., et al., Evaluation of magnetic coagulant (α-Fe 2 O 3-MO) and its reuse in textile wastewater treatment. Water, Air, & Soil Pollution, 229(3): p. 1-17. 2018.
[6] Li, Z., et al., Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorbents derived from polyurethane plastic waste. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1): p. 104704. 2021.
[7] Khattri, S. and M. Singh, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. Journal of hazardous materials, 167(1-3): p. 1089-1094. 2009.
[8] Karnib, M., et al., Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. Energy Procedia, 50: p. 113-120. 2014.
[9] Ghaedi, M., et al., Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: kinetics and equilibrium study. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(4): p. 2317-2324. 2014.
[10] Baloo, L., et al., Adsorptive removal of methylene blue and acid orange 10 dyes from aqueous solutions using oil palm wastes-derived activated carbons. Alexandria Engineering Journal, 60(6): p. 5611-5629. 2021.
[11] De Paula, J., P. Atkins, and V. Walters, pH ysical Chemistry.: Macmillan Higher Education2006.
[12] D. Doung, "Adsorption science and technology", World Science Co, 2000, 47. 2000.
[13] Nevado, J.B., C.G. Cabanillas, and A.C. Salcedo, Simultaneous spectropH otometric determination of three food dyes by using the first derivative of ratio spectra. Talanta,. 42(12): p. 2043-2051. 1995
[14] Senturk, H.B., et al., Removal of pH enol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. Journal of hazardous materials, 172(1): p. 353-362. 2009.
[15] Lee, C., K. Low, and K. Kek, Removal of chromium from aqueous solution. Bioresource technology,. 54(2): p. 183-189. 1995
[16] Reck, I.M., et al., Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. Journal of Cleaner Production, 2018. 171: p. 85-97.
[17] Freundlich, H., Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für pH ysikalische Chemie, 1907. 57(1): p. 385-470.
[18] Afkhami, A., T. Madrakian, and A. Amini, Mo (VI) and W (VI) removal from water samples by acid-treated high area carbon cloth. Desalination, 243(1-3): p. 258-264. 2009.
[19] Khorramfar, S., et al., Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: Adsorption isotherm and kinetics study. J Color Sci Tech, 3(2): p. 81-88. 2009.
[20] Bayramoglu, G., et al., Biosorption of pH enol and 2-chloropH enol by Funalia trogii pellets. Bioresource technology, 100(10): p. 2685-2691. 2009.
[21] Wu, J. and H.-Q. Yu, Biosorption of 2, 4-dichloropH enol by immobilized white-rot fungus pH anerochaete chrysosporium from aqueous solutions. Bioresource technology, 98(2): p. 253-259. 2007.
[22] Samadi, N., R. Hasanzadeh, and M. Rasad, Adsorption isotherms, kinetic, and desorption studies on removal of toxic metal ions from aqueous solutions by polymeric adsorbent. Journal of Applied Polymer Science, 132(11). 2015.
[23] Turabik, M., Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectropH otometric analysis method. Journal of hazardous materials, 158(1): p. 52-64. 2008.
[24] Amin, N.K., Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. Journal of hazardous materials, 165(1-3): p. 52-2009.62.
[25] Amiri, M., et al., Removal of malachite green (a toxic dye) from water by cobalt ferrite silica magnetic nanocomposite: herbal and green sol-gel autocombustion synthesis. international journal of hydrogen energy, 42(39): p. 24846-248602017..
[26] Dezhampanah, H., A. Mohammad-khah, and N. Aghajani, Equilibrium and thermodynamic studies of thionine adsorption from aqueous solution onto rice husk. European Chemical Bulletin, 2(10): p. 709-714. 2013.
[27] Samadi, N., R. Ansari, and B. Khodavirdilo, Removal of Copper ions from aqueous solutions using polymer derivations of poly (styrene-alt-maleic

anhydride). Egyptian journal of petroleum, 26(2): p. 375-389. 2017.

Removal of Malachite Green Color by Activated Carbon of Willow Bark from Aqueous Solution

Noradin Seyed Mohammadi[a], Naser Samadi [b], Bakhtiar Khodavirdilo [c]

[a] *MS.c student, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran*

[b] *Professor, Department of chemistry, Faculty of science, Urmia university, Urmia, Iran*

[c] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Farhangian University, Urmia, Iran*

Abstract*:*

In removing malachite green by willow bark activated carbon optimal time to remove The dye was determined for 30 minutes and the highest adsorption efficiency occurred at pH = 6. Isotherm models for this adsorbent such as Langmuir, Tamkin, and Friendlich examined and found that the data followed the Langmuir adsorption isotherm. The highest absorption capacity is specified as 43/1 mg / g. The quadratic kinetic model well described the adsorption of malachite green on activated carbon It was observed that with increasing temperature, the adsorption efficiency increases. Process Dye adsorption by activated carbon is endothermic. Thermodynamic studies have shown that the process of removing green malachite with the help of activated carbon is desirable at high temperatures. The maximum percentage of green malachite removal by activated carbon adsorbent 96/5% was obtained

Keywords: Malachite gree ; Activated carbon ; Remove color ; Willow bark

*Corresponding author: noranmohamadi84@gmail.com

مقاله ۱۱۱۸

بررسی محتوای فنولی برخی گیاهان دارویی مناطق شرقی ایران

سیده مریم سیدنژاد[۱]، حسین دهقان*[۲]، مصطفی فضلی[۱]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- مرکز تحقیقات گیاهان دارویی دانشگاه شاهد، تهران، ایران

چکیده: *در این مطالعه، عصاره هگزانی، اتیل استاتی و متانولی ۱۴ گیاه مختلف از مناطق شرقی ایران که عبارتند باریجه یا آنغوزه هزارمسجدی (Ferula latisecta)، گند کما (Dorema kopetdaghense)، وشا یا کما (Dorema ammoniacum)، درمنه کوهی (Artemisia kopetdaghensis)، زرشک کوهی (Berberis integerrima)، زول (Eryngium bungei)، گل بی‌مرگ (Helichrysum graveolens)، گل اروانه (Hymenocrater bituminosus)، پونه‌سای برگ‌دار (Nepeta bracteata)، پونه‌سای انبوه (Nepeta glomerulosa)، برازمبل (Perovskia abrotanoides)، جعفری کوهی زرد (Pimpinella aurea)، رز ایرانی، ورک یا ناخن‌گربه (Rosa persica) و آویشن خراسانی (Thymus transcaspicus) به روش عصاره گیری متوالی تهیه شد. محتوای فنولی این عصاره‌ها با استفاده از روش های فولین - سیوکالتیو اندازه‌گیری گردید. نتایج این پژوهش نشان داد که به ترتیب عصاره‌های متانولی، هگزانی و اتیل استاتی غالبا از محتوای فنولی بیشتری برخوردار بودند. عصاره‌های متانولی گیاهان درمنه، جعفری کوهی، پونه‌سای انبوه و رز ایرانی با ۱۵۵۵,۳۶، ۷۶۳,۶۶، ۶۲۱,۷۲ و ۴۰۱,۳۵ میلی‌گرم گالیک اسید بر گرم گیاه خشک (mgGAE/g) و عصاره هگزانی وشا با ۵۳۰,۵۲mgGAE/g بیشترین میزان ترکیبات فنولی را دارا بودند. با توجه به میزان بالای ترکیبات فنولی این گیاهان می‌توان از آن‌ها به عنوان منابع بالقوه‌ی آنتی‌اکسیدانی و ضد التهابی در درمان و پیشگیری از بسیاری از بیماری‌ها استفاده نمود.*

واژه های کلیدی: *سنجش محتوای فنولی، فولین سیوکالتیو، عصاره‌گیری متوالی، گیاهان دارویی*

مقدمه

ترکیبات فنولی دسته ای از ترکیبات شیمیایی هستند که اثرات درمانی و حفاظتی بسیاری به آنها نسبت داده شده است. ترکیبات فنولی شامل لیگنان‌ها، فلاونوئیدها، تانن‌ها و استیلن‌ها هستند[۱]. امروزه موضوع رادیکال‌های آزاد و گونه‌های فعال اکسیژن و اثرات آن بر سیستم‌های بیولوژیک یکی از موضاعات مهم و مطرح دانش پزشکی می‌باشد. رادیکال‌های آزاد با الکترون‌های جفت نشده خود این توانایی را دارند که به پروتئین‌ها، چربی‌ها و اسیدهای نوکلئیک آسیب برسانند که به نام اکسیژن فعال واکنش-دهنده (ROS) شناخته می‌شوند[۲]. عوارضی که ناشی از این واکنش‌های اکسیداتیو می‌باشد می‌تواند به پروتئین، DNA و مولکول‌های دیگر آسیب رسانده و باعث ایجاد و تشدید بیماری-های قلبی و عروقی، سرطان، دیابت، خونریزی کبد، ایدز و پیری گردد. مطالعات بسیاری نشان داده است که مصرف آنتی-اکسیدان‌های با منشاء گیاهی حاوی ترکیب‌های پلی‌فنولی و ویتامین‌ها در کاهش استرس اکسیداتیو و عوارض ناشی از آن مؤثر است[۴-۳]. اسیداسکوربیک، اسیداوریک، گلوتن،

* h.dehghan@shahed.ac.ir

توکوفرول، کاروتنوییدها و پلی‌فنول‌ها ترکیبات دارای آنتی‌اکسیدان هستند و هرکدام تفاوت‌هایی در ترکیب، مکانیسم و سایت‌های فعالیت دارند . فنول‌ها دارای نقش احیاکننده، شلاته-کننده فلزات و دهنده هیدروژن هستند؛ بنابراین دارای اثرات آنتی‌اکسیدانی به دلیل تأثیر احیاکنندگی هستند[۵].

جنس باریجه (*Ferula*) شامل ۱۷۰-۱۸۵ گونه از آسیای مرکزی، سراسر منطقه مدیترانه و آفریقای شمالی می‌باشد. این جنس بزرگ‌ترین خانواده‌ی چتریان (Apiaceae) در آسیا بوده و سومین جنس از این تیره در دنیا به شمار می‌رود. اسانس باریجه به دلیل حضور ترکیباتی مثل آلفا-پینن و بتا-پینن اثرات دارویی ضد تشنجی داشته و دارای اثرات آنتی‌اکسیدانی و ضد باکتری نیز می-باشد[۶،۷]. گیاه *Dorema* یا کندل (kandal) یکی از جنس‌های خانواده چتریان می‌باشد گیاهان این تیره دارای ویژگی‌های دارویی ضداسپاسم، محرک‌زایی، بازکننده مجاری تنفسی بخصوص در افرادی با سن بالا و بیماران آسمی می‌باشند [۸]. وشا با نام علمی *Dorema ammoniacum*، گیاهی از تیره چتریان است. شیره این گیاه تقویت کننده، نیرودهنده، قاعده‌آور، ضد اسپاسم و مخصوصاً خلط‌آور بوده و در بعضی کشورهای اروپایی از آن استفاده می شود [۹]. جنس *Artemisia* از خانواده کاسنی (Compositae) شامل حدود ۲۵۰ گونه می‌باشد که در سراسر دنیا پراکندگی جغرافیایی دارند. گونه‌های مختلف این جنس در درمان بیماری‌هایی مانند هپاتیت، مالاریا، و سرطان استفاده می‌گردند. مردم ایران در مناطق غربی مانند استان کرمانشاه از گیاهان این جنس در درمان سوء هاضمه و اختلالات دستگاه گوارشی استفاده می‌نمایند [۱۰،۱۱]. زرشک کوهی (*Berberis integerrima*) درختچه‌ای است از خانواده زرشکیان (Berberidaceace) که بومی نواحی مرکزی و جنوبی اروپا، شمال غربی آفریقا و شرق آسیاست. طول میوه‌های آن به ۱۰ میلیمتر می‌رسد[۱۲]. گونه‌های این جنس دارای فعالیتهای بیولوژیکی بوده و در پزشکی و صنایع غذایی کاربرد فراوانی دارند[۱۳]. جنس *Eryngium* متعلق به تیره‌ی چتریان می‌باشد که حدود ۲۳۰ گونه از این گیاه دو یا چند ساله درجهان شناسایی گشته است. در ایران نیز ۹ گونه خاردار علفی از این جنس وجود داشته که در بیشتر مناطق ایران پراکنش دارند[۱۴]. گیاهان این جنس دارای تانن، ساکاروز، ساپونین، آلکالوئید و اسانس می‌باشند[۱۵]. گل بی‌مرگ (*Helichrysum graveolens*) یک گیاه علفی چند ساله با ارتفاع ۱۵ تا ۴۰ سانتیمتر، ماه‌های خرداد تا مرداد به گل می‌نشیند و به خانواده‌ی گل ستاره‌ای (Asteraceae) تعلق دارد[۱۶]. از این گیاه به عنوان چای گیاهی برای درمان بیماری سنگ کلیه، دل‌درد، اختلالات ادراری، اسهال، تنگی نفس و یرقان استفاده کرده و درمان تورم مثانه، اختلالات کیسه صفرا، ورم مفصل و دیابت نیز از آن بهره می‌گیرند. این گیاه دارای خواص آنتی‌اکسیدانی نیز می‌باشد[۱۷،۱۸]. جنس *Hymenocrater* در ایران ۹ گونه بوته‌ای با کاسبرگ‌های رنگی و زیبا دارد. مهم‌ترین و بیشترین کاربرد دارویی گل اروانه اثرات ضد نفخی، ضد اسپاسمی، ضد التهابی و تسکینی این گیاه می-باشد[۱۹]. جنس *Nepeta* به تیره‌ی نعناعیان (Lamiaceae) تعلق دارد و متشکل از گونه‌های یک و چند ساله می‌باشد که در نقاط مختلف اروپا، آسیا و شمال آفریقا یافت می‌شود. در طب سنتی ایران بعضی از گونه‌های این گیاه در درمان بیماری‌های عصبی، گوارشی و تنفسی مورد استفاده قرار می‌گیرند.گونه پونه‌سای برگ‌دار(*Nepeta bracteate*) یکی از گونه‌های انحصاری این جنس در ایران بوده و گونه‌ی پونه‌سای انبوه نیز با نام علمی *Nepta glomerulosa* در طب سنتی و نوین به عنوان تسکین دهنده و ضد درد، ضد عفونی کننده، ضد سرفه، ضد اسپاسم، ضد آسم، مدر، معرق، بهبوددهنده‌ی زخم و تب‌بر استفاده می‌شود [۲۰-۲۱]. گیاه برازمبل (*Perovskia abrotanoides Kar.*)، گونه‌ای چندساله از تیره نعناعیان (Lamiaceae) است که به خاطر غنی بودن ریشه‌ها از ترکیبات ترپنوئیدی به نام تانشینون‌ها، ویژگی‌های دارویی متعددی نظیر خاصیت ضد میکروبی، ضد دیابت، ضد التهاب و ضد سرطان دارد[۲۲]. جنس *Pimpinella* با نام فارسی جعفری کوهی دارای ۲۳ گونه در ایران است که ۶ گونه از آن‌ها انحصاری هستند. که به‌جز چند گونه آن اغلب یک‌ساله می‌باشند. گونه‌های مختلف این جنس به دلیل دانه‌های معطرشان که به عنوان چاشنی، خلط‌آور و درمان سوءهاضمه کاربرد دارند کشت شده و کاربردهای دارویی متعددی از جمله

اثرات ضد نفخ، ضد اسپاسم، خلط آور، ضد میکروب، ضد درد، ضد ویروس و رفع سوءهاضمه دارا می‌باشند[۲۳]. در بررسی خواص ضد میکروبی اسانس گونه *Pimpinella aurea* رویش یافته در ترکیه، گزارش شده است که خاصیت ضد باکتری این گیاه نسبت به باکتری مایکوباکتریوم اینتراسلولار ناشی از سزکوئی‌ترپن‌های موجود در اسانس بذرهای این گیاه است[۲۴]. گیاه ورک یا رز ایرانی با نام علمی *Rosa persica Michx. ex Juss.* متعلق بـه خانواده گل سرخ، و زیر خانواده Rosoideae می‌باشد. ترکیبات فنولی آن احتمالاً گیاه را از حمله حشرات گیاه‌خوار، میکروارگانیسم‌ها و اشعه سوزان بیابان محافظت می-کند. ترپن‌ها، اورسلیک اسید، سیانوتیک اسید و ساکاروز از ترکیبات شیمیایی این گیاه هستند. عصاره ورک از طریق از بین بردن گونه‌های اکسیژن فعال و همچنین تحریک آپوپتوز بر سلول‌های سرطانی هلا اثر کرده و سبب مهار رشد آن‌ها می-شود[۲۵]. آویشن یکی از مهم‌ترین گیاهان داروئی است که در طیف متعددی از داروها مورد استفاده می‌باشد. از این گیاه در صنایع غذایی، بهداشتی و آرایشی و دارویی استفاده‌های فراوانی می‌شود. روغن آویشن خواص بیشماری دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به اثرات ضد رماتیسم، ضد اسپاسم، ضدعفونی‌کننده، ضد قارچ، معرق، مسکن و خلط‌آور اشاره نمود [۲۶].

بخش تجربی

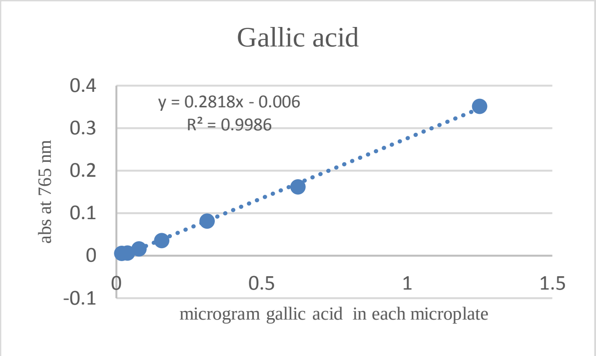
به منظور تهیه عصاره‌ها ابتدا گیاهان موردنظر در ماه تیر سال ۱۳۹۹ از مناطق شرقی ایران جمع‌آوری شده و پس از شستشوی کامل در دمای اتاق خشک گردیده و با آسیاب برقی به خوبی پودر شدند. سپس در ادامه ۱۵۰ میلی‌لیتر حلال هگزان به ۲۰ گرم از گیاهان منتخب اضافه شده و در دستگاه انکوباتور در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس عصاره‌ها با استفاده از کاغذ صافی صاف شده وتوسط دستگاه تبخیرکن دوار خشک شد. این مرحله عصاره‌گیری دو مرتبه تکرار شد. باقیمانده گیاهان در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد در آون خشک شده و سپس مراحل بالا برای حلال اتیل استات و متانول تکرار شده و عصاره‌های اتیل استاتی و متانولی به دست آمدند. عصاره‌های به دست آمده جهت انجام مراحل بعدی آزمون در دمای ۴ درجه سانتیگراد در محیط تاریک نگهداری شدند.

محلول یک میلی‌گرم/میلی‌لیتر از هر عصاره هگزانی، اتیل استاتی و متانولی در حلال DMSO ساخته شد.

محتوای تام فنولی عصاره‌ها با استفاده از رنگ‌سنجی به روش فولین–سیوکالتیو اندازه‌گیری شد. به ۲/۵ میکرولیتر از هر عصاره (۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) ۲۰۰ میکرولیتر بافر فسفات (۷۵ میلی-مولار) اضافه شده سپس ۲۰ میکرولیتر واکنشگر فولین–سیوکالتیو ۲ مولار افزوده شد. پس از ۱۰ دقیقه ۵۰ میکرولیتر از محلول ۷٪ کربنات سدیم به آن اضافه شد. نمونه‌ها پس از هم‌زدن ۲ ساعت در محیط تاریک قرار گرفته سپس جذب نمونه در طول موج ۷۶۵ نانومتر توسط دستگاه میکروپلیت ریدر(BioTek Power wave XS2) خوانده شد. از گالیک اسید نیز به عنوان استاندارد برای رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد و میزان کل ترکیبات فنولی عصاره‌ها بر اساس معادل میلی‌گرم گالیک اسید در گرم عصاره خشک (mgGAE/g) محاسبه شد. آزمایش‌ها چهار بار تکرار و میانگین آن‌ها گزارش گردید.

نتایج و بحث

جذب گالیک اسید در غلظت های مختلف از فولین سیوکالتیو اندازه گیری شد. نمودار ۱ منحنی استاندارد گالیک اسید با غلظت‌های متفاوت می‌باشد. معادله خط به دست آمده رابطه غلظت گالیک اسید را با میزان جذب محلول‌ها در ۷۶۵ نانومترنشان می‌دهد. در این رابطه Y مقدار جذب و X مقدار ترکیبات فنولی بر اساس میکروگرم گالیک اسید می‌باشد. مقدار کل ترکیبات فنولی با معرف فولین–سیوکالتیو بر اساس این رابطه محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

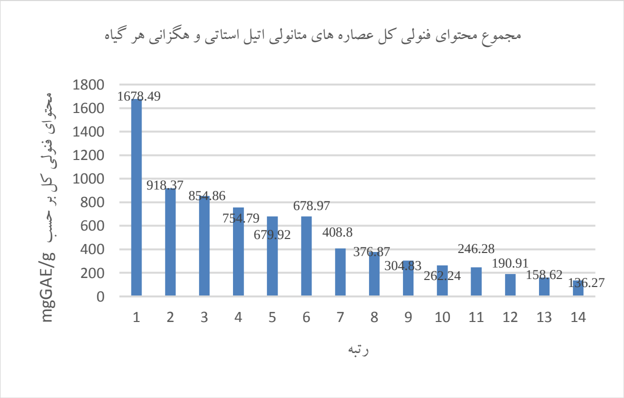


نمودار ۱- منحنی استاندارد گالیک اسید در غلظت‌های مختلف

جدول ۱- مقدار فنول کل عصاره‌های هگزانی اتیل استاتی و متانولی

	هگزان	اتیل‌استات	متانول	مجموع کل
آنغوزه هزارمسجدی	۶۴,۲۳	۹۲,۹۷	۸۹,۷۸	۲۴۶,۲۸
گندکما	۱۳۹,۴۶	۱۸,۸۱	۳۲,۶۴	۱۹۰,۹۱
وشا	۵۳۰,۵۲	۱۲۵,۶۲	۹۸,۶۵	۷۵۴,۷۹
درمنه	۳۶,۱۹	۸۶,۹۴	۱۵۵۵,۳۶	۱۶۷۸,۴۹
زرشک کوهی زرد	۲۹,۱۰	۱۳۹,۴۶	۱۳۶,۲۷	۳۰۴,۸۳
زول	۵۶,۷۸	۳۸,۶۸	۴۰,۸۱	۱۳۶,۲۷
گل بی‌مرگ	۷۴,۱۷	۱۵۴,۳۶	۱۸۰,۲۷	۴۰۸,۸
گل اروانه	۳۱,۵۸	۵۱,۱۰	۱۷۹,۵۶	۲۶۲,۲۴
پونه‌سای برگ‌دار	۵۵,۷۱	۳۶,۲۰	۶۶,۷۱	۱۵۸,۶۲
پونه‌سای انبوه	۲۵,۵۵	۳۲,۶۵	۶۲۱,۷۲	۶۷۹,۹۲
برازمبل	۲۷۸,۲۱	۲۲۳,۳۳	۱۷۷,۴۳	۶۷۸,۹۷
جعفری کوهی زرد	۷۷,۰۰	۷۷,۷۱	۷۶۳,۶۶	۹۱۸,۳۷
رز ایرانی	۱۱۰,۰۰	۳۴۳,۵۱	۴۰۱,۳۵	۸۵۴,۸۶
آویشن خراسانی	۹۱,۲۰	۱۳۶,۹۸	۱۴۸,۶۹	۳۷۶,۸۷

ترکیبات فنولی ۴۲ عصاره مذکور با روش فولین-سیوکالتیو اندازه‌گیری شد. همانطور که در جدول ۱ مشخص شد نتایج ارزیابی فیتوشیمیایی این پژوهش نشان داد که عصاره‌های متانولی گیاهان درمنه، جعفری کوهی، پونه‌سای انبوه و رز ایرانی با ۱۵۵۵,۳۶، ۷۶۳,۶۶، ۶۲۱,۷۲ و ۴۰۱,۳۵ mgGAE/g و عصاره هگزانی وشا با ۵۳۰,۵۲ mgGAE/g بیشترین میزان ترکیبات فنولی را دارا بوده و عصاره اتیل استاتی گندکما با mgGAE/g ۱۸,۸۱ و عصاره‌های هگزانی زرشک کوهی زرد و پونه سای انبوه با ۲۹,۱۰ و ۲۵,۵۵ mgGAE/g کمترین میزان ترکیبات فنولی را دارا بودند. در مجموع عصاره‌های متانولی که جزء ترکیبات قطبی طبقه‌بندی می‌شوند دارای ترکیبات فنولی بیشتری نسبته به عصاره-های اتیل استاتی و هگزانی می‌باشند. هم‌چنین عصاره هگزانی هم نسبت به ترکیبات اتیل‌استاتی ترکیبات فنولی بیشتری را دارا بودند. در عصاره‌های متانولی گیاهان درمنه، جعفری کوهی زرد و پونه‌سای انبوه در عصاره‌های اتیل استاتی گیاهان رز ایرانی، برازمبل و گل بی‌مرگ و در عصاره‌های هگزانی وشا، برازمبل و گندکما بیشترین مقدار ترکیبات فنولی را دارا بودند. همچنین با توجه به نمودار شماره ۲ مشخص گردید گیاه درمنه، جعفری کوهی زرد، رز ایرانی، وشا، پونه‌سای انبوه و برازمبل بیشترین ترکیبات فنولی کل در مجموع سه عصاره متانولی، اتیل استاتی و هگزانی را دارا بودند. با توجه به میزان بالای ترکیبات فنولی گیاهان مورد مطالعه در این پژوهش می‌توان از آن‌ها به عنوان منابع بالقوه‌ی آنتی‌اکسیدانی و ضد التهابی در درمان و پیشگیری از بسیاری از بیماری‌ها استفاده نمود.



نمودار ۲- مجموع محتوای فنولی کل عصاره های گیاهان

نتیجه گیری

بررسی یافته‌های این پژوهش روی ۴۲ عصاره از گیاهان منتخب نشان داد که به ترتیب عصاره‌های متانولی، هگزانی و اتیل استاتی غالبا از محتوای فنولی بیشتری برخوردار بودند. عصاره‌های متانولی گیاهان درمنه، جعفری کوهی، پونه‌سای انبوه و رز ایرانی با ۱۵۵۵،۳۶، ۷۶۳،۶۶، ۶۲۱،۷۲ و ۴۰۱،۳۵ mgGAE/g و عصاره هگزانی وشا با ۵۳۰،۵۲ mgGAE/g بیشترین میزان ترکیبات فنولی را دارا بودند. گیاه درمنه، جعفری کوهی زرد و رز ایرانی بیشترین ترکیبات فنولی کل در مجموع سه عصاره متانولی، اتیل استاتی و هگزانی را دارا بودند. ترکیبات فنولی به عنوان مهارکننده رادیکال آزاد و دهنده اکسیژن به کار می‌روند. با توجه به ترکیبات فنولی سرشار، این گیاهان به عنوان آنتی‌اکسیدان‌های قوی عمل نموده و در پیشگیری و درمان بیماری‌های التهابی و سرطان موثر واقع می‌شوند. بنابراین در صنعت گیاهان دارویی و مطالعات تغذیه‌ای در تهیه غذاهای فراسودمند حائز اهمیت می‌باشد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از اعضای هیات علمی و کارشناسان محترم آزمایشگاه مرکز تحقیقات گیاهان دارویی دانشگاه شاهد تهران که صمیمانه با ما همکاری داشتند، تقدیر و تشکر می‌نمایم.

منابع

[1] Pyo Y.H., et al. Antioxidant activity and phenolic compounds of Swiss chard (Beta vulgaris subspecies cycla) extracts. *Food Chem. 85(1):* 19-26 (2004).

[2] Lobo V., et al., Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. *Pharmacogn Rev., 4(8):* 118 (2010).

[3] Pazdro R., Burgess J.R., The role of vitamin E and oxidative stress in diabetes complications. *Mech. Agein. Dev., 131*(4): 276-286 (2010).

[4] Asgary S., et al., Antioxidant effects of the essential oils from the fruits and twigs of juniperus excelsa subsp. Excelsa on several oxidative systems 59-72 (2007).

[5] Krishnaiah D., Sarbatly R., Nithyanandam R., A review of the antioxidant potential of medicinal plant species. *Food Bioprod. Process., 89(3):* 217-233 (2011).

[6] Sadraei H., Ghannadi A., Malekshahi K., Composition of the essential oil of assa foetida and its spasmolytic action. 136 -140(2003).

[7] Jahani, S., A. Shakiba, and L. Jahani, Fabrication of Gelatin Nano-Capsules Incorporate Ferula assa-foetida Essential Oil with Antibacterial and Antioxidant. *Zahedan J. Res. Med. Sci., 17(7):* 1-4 (2015).

[8] Asnaashari S., et al., Free radical scavenging potential and essential oil composition of the Dorema glabrum Fisch. CA mey roots from Iran, *BioImpacts*: BI, *1(4):* 241 (2011).

[9] Alijanpoor B., et al. Determination of the Best Prechilling Treatment Period and Sowing Depth for Seeds of Dorema Ammoniacum in Natural Condition. *Iran. J. Med. Arom. Plants Res. 21.4:* 517-534 (2006).

[10] Khan Ahmadi M., et al. Study on chemical composition of essential oil and anti-oxidant and anti microbial properties of Artemisia haussknechtii. 132-141 (2009).

[11] Ramezani M., et al., antimicrobial activity of four Artemisia species of Iran, *Fitoterapia, 75(2):* 201-203 (2004).

[12] Minaiyan Mohsen, et al., Comparative study of Berberis vulgaris fruit extract and berberine chloride effects on acetic acid-induced colitis in rats. *Iran. J. Pharm. Res 10(1):* 97 (2011).

[13] Beltagi M.S., Exogenous ascorbic acid (vitamin C) induced anabolic changes for salt tolerance in chick pea (Cicer arietinum L.) plants. *African J. Plant Sci. 2(10):* 118-123 (2008).

[14] Mozaffarian V., A dictionary of Iranian plant names. *Tehran: Farhang Moaser*, 396 (1996).

[15] Morteza-Semnani K., Essential oil composition of Eryngium bungei Boiss. *J. Essen. Oil Res. 17(5):* 485-486 (2005).

[16] Eroglu H.E. et al., Cytogenetic effects of Helichrysum arenarium in human lymphocytes cultures. *Turkish J. Biol. 34(3):* 253-256 (2010).

[17] Yong F., et al., new flavanone and other constituents of Helichrysum arenarium indigenous to China. *Chem. Nat. Compd. 46(6):* 872-875 (2011).

[18] Albayrak S ,.et al., Compositions, antioxidant and antimicrobial activities of Helichrysum (Asteraceae) species collected from Turkey. *Food Chem. 119(1):* 114-122 (2010).

[19] Akhlaghi H., Asl M.R.S., Mohamad-Hosseini M., Composition of the essential oil of Hymnocrater platystegius in Iran. *Chem. Nat. Compd.* 45(3): 448-449 (2009).

[20] Belabda, T., et al., Acute toxicity and analgesic action of the essential oil of Nepeta amethystina. *International Journal of Universal Pharmacy and Bio Sciences*, **3**(3): p. 1-16 (2014).

[21] Ghannadi A., et al., Quantity and composition of the SDE prepared essential oil of Nepeta macrosiphon Boiss. *Iran. J. Pharm. Res. (2):* 103-105 (2010).

[22] Bayesteh B., et al., In vitro production of tanshinones in adventitious root cultures of Perovskia abrotanoides Kar. under Ag+ ion and yeast extract elicitation. *J. Plant Res. (Iranian Journal of Biology),* (2019).

[23] Al-Bayati F.A., Synergistic antibacterial activity between Thymus vulgaris and Pimpinella anisum essential oils and methanol extracts. *J. Ethnopharmacol., 116(3):* 403-406 (2008).

[24] Duško Brković L., Comiæ L, Sukdolak S., Antibacterial activity of some plants from family Apiaceae in relation to selected phytopathogenic bacteria. *Kragujevac J. Sci. 28:* 65-72 (2006).

[25] Nasri S., Cytotoxity effect of Huthemia persica on Hela cancer cells in comparison to Hek. *Exp. Anim. Biol. J., 7(1):* 81-87 (2017).

[26] Hassan S., Sahebkar A., Iranshahi M., Zataria multiflora Boiss. (Shirazi thyme)-an ancient condiment with modern pharmaceutical uses. *J. Ethnopharmacol. 145(3):* 686-698 (2013).

Investigation of Phenolic Content of Some Medicinal Plants in Eastern Iran

Seyedeh Maryam Seyednezhad [a], Hossein Dehghan[b*], Mostafa Fazli [a]

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran*

[b] *Medicinal Plants Research Center, Shahed University, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this study, hexane, ethyl acetate and methanolic extracts of 14 different plants from eastern Iran were prepared by sequential extraction. *Ferula latisecta, Dorema kopetdaghense, Dorema ammoniacum, Artemisia kopetdaghensis, Berberis integerrima, Eryngium bungei, Helichrysum graveolens, Hymenocrater bituminosus, Nepeta bracteata, Nepeta glomerulosa, Perovskia abrotanoides, Pimpinella aurea,* Persian rose, Varak or nail Cats *(Rosa persica)* and *Thymus transcaspicus* are the plants studied in this study. The phenolic content of these extracts was measured using Folin–Ciocalteu methods. The results of this study showed that methanolic, hexane and ethyl acetate extract often had higher phenolic content, respectively. Methanolic extracts of *Artemisia kopetdaghensis*, *Pimpinella aurea*, *Nepeta glomerulosa* and *Rosa persica* with 1555.36, 763.66, 621.72 and 401.35 mgGAE / g and hexane extract of *Dorema ammoniacum* with 530.52 mgGAE / g had the highest phenolic compounds. Due to the high content of phenolic compounds in these plants, they can be used as potential sources of antioxidants and anti-inflammatory in the treatment and prevention of many diseases.

Keywords: Phenolic content assay; Folicine coculture; Sequential extraction; Medicinal plants

*Corresponding author: h.dehghan@shahed.ac.ir

مقاله ۱۱۱۹

بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی مشتق ایمیدازولیوم لیگاندهای تیوسمی کاربازون و کمپلکس روی(II) و مس(II) آنها

سلیمه گل صنم لو، سید ابوالفضل حسینی یزدی، آزاده میرزا احمدی

ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

چکیده: *از واکنش ترکیبات تیوسمی کاربازید، متیل تیوسمی کاربازید و فنیل تیوسمی کاربازید با پیش ماده ۳-(۳-فرمیل-۴-هیدروکسی بنزیل) ۱- متیل-۱ هیدروژن- ایمیدازول-۳-اییم کلرید در حلال متانول لیگاندهای شیف باز و محلول در آب با نمادهای H_2L2Cl H_2L1Cl- و H_2L3Cl با راندمان بالا سنتز و با روشهای UV-Vis , FT-IR مورد شناسایی قرار گرفتند. از واکنش لیگاندهای ذکر شده با نمکهای کلرید مس(II) و روی (II) دو آبه، در حضور حلال متانول و تحت عمل بازروانی کمپلکسهای مربوط $[Zn(H_2L3)Cl_3]$, $[Zn(H_2L2)Cl_3]$, $[Zn(H_2L1)Cl_3]$, $[Cu(HL3Cl)Cl]$, $[Cu(HL2Cl)Cl]$ $[Cu(HL1Cl)Cl]$ سنتز و با روشهای UV-Vis , FT-IR شناسایی گردیدند. در ادامه فعالیت آنتی اکسیدانی این ترکیبات به روش حذف رادیکال آزاد DPPH(دی فنیل پیکریل هیدرازیل) مورد بررسی قرار گرفت.* بررسی ها نشان داد که لیگاندهای مذکور عملکرد بهتری نسبت به کمپلکس های مس دارند. همچنین مقادیر IC_{50} به دست آمده برای کمپلکس‌های روی نشان دهنده این است که کمپلکس های روی نسبت به کمپلکس های مس عملکرد بهتری دارند ولی در مقایسه با لیگاندها خاصیت آنتی اکسیدانی ضعیف تری از خود نشان می دهند.

واژه های کلیدی: *لیگاندهای محلول در آب، شیف بازهای تیوسمی کاربازون، رادیکال های آزاد، آنتی اکسیدان*

مقدمه

اکسیداسیون برای بسیاری از موجودات زنده برای تولید انرژی متابولیکی خود با استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی بسیار مهم است [۱]. اکسیژن در شرایط کنترل شده برای موجودات هوازی حائز اهمیت می باشد. به عنوان مثال در داخل میتوکندری، شبکه آندوپلاسماتیک، پراکسی زوم ها، اکسیژن معمولاً یک هدف متابولیکی است [۲و۳]. بنابراین متابولیسم اکسیداتیو برای بقای سلول‌ها ضروری است. یکی از اثرات این وابستگی تولید رادیکال‌های آزاد و سایر گونه های اکسیژن فعال است که باعث تغییرات اکسیداتیو می شود [۴]. در یک سلول به طور طبیعی تعادل مناسبی بین اکسیدان و آنتی اکسیدان وجود دارد. با این حال، هنگامی که گونه های اکسیژن تولیدی افزایش می یابد یا هنگامی که سطح آنتی اکسیدان ها کاهش می یابد، می توان این تعادل را تغییر داد. به این مرحله استرس اکسیداتیو گفته می شود. استرس اکسیداتیو منجر به آسیب بیو پلیمر ها از جمله اسیدهای نوکلئیک، اسیدهای چرب اشباع نشده، کربوهیدرات ها می شود [۵]. استرس اکسیداتیو در بسیاری از بیماری های انسانی از جمله سرطان، تصلب شرایین، بیماری آلزایمر، تشنج، آسم، آرتریت روماتئید نقش ایفا می کند. علاوه بر این اعتقاد بر این است که آسیب سلولی درنتیجه ROS در پیری زود رس نقش دارد [۶و۷]. اعتقاد بر این است که تعادل بین آنتی اکسیدان و اکسیداسیون یک مفهوم حیاتی برای حفظ یک

*hosseiniyazdi@yahoo.com

سیستم بیولوژیکی سالم است. آنتی اکسیدان ها ترکیباتی هستند که می توانند فرآیند های اکسیداسیون را که تحت تاثیر اکسیژن اتمسفر یا گونه‌های اکسیژن واکنش پذیر اتفاق می افتد، به تأخیر انداخته و یا آن ها را مهار کنند. آنتی اکسیدان ها به عنوان مکانیسم دفاعی در برابر آسیب های مرتبط با حمله رادیکال های آزاد هستند [۸]. آنتی اکسیدان ها به طور سنتی به دو دسته اولیه یا زنجیره ای و آنتی اکسیدان‌های ثانویه یا پیشگیرانه تقسیم می شوند. عملکرد آن‌ها از طریق روش‌های مختلفی از جمله حذف سوبسترا یا خاموش شدن اکسیژن منفرد صورت می گیرد [۹ و ۱۰]. طبق معادلات که در زیر نشان داده شده اند.

$$LH + A^{\cdot} \rightarrow L^{\cdot} + AH$$

$$LOOH + A^{\cdot} \rightarrow LOO^{\cdot} + AH$$

$$LOH + A^{\cdot} \rightarrow LO^{\cdot} + AH$$

رادیکال‌های آزاد آنتی اکسیدان ممکن است با تشکیل ترکیبات آنتی اکسیدان پراکسی در واکنش‌های انتشار زنجیره ای تداخل ایجاد کنند که در معادلات زیرآورده شده است :

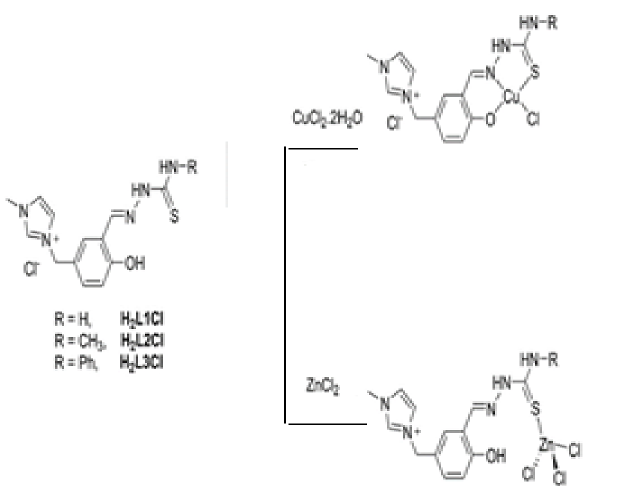
$$LOOA \rightarrow A + LOO$$

$$A + LO^{\cdot} \rightarrow LOH$$

انرژی فعال سازی واکنش‌های فوق با افزایش انرژی تفکیک پیوند A-H و L-H افزایش می‌یابد بنابراین، کارایی آنتی اکسیدان با کاهش قدرت پیوند A-H افزایش می یابد [۱۱] به طور کلی در شرایط آزمایشگاه انجام آزمایشات آنتی اکسیدانی با استفاده از تله‌های رادیکال آزاد نسبتاً آسان است [۱۲].

فعالیت مهار رادیکال آزاد(DPPH) : ۱-۱دی فنیل-۲-پیکریل هیدرازین یک رادیکال آزاد پایدار است که در دمای اتاق محلول بنفش رنگ در حلال متانول ایجاد می کند. وقتی رادیکال آزاد مذکور با یک آنتی اکسیدان واکنش می‌دهد، خاصیت رادیکال آزاد آن به دلیل شکستن زنجیره از بین می رود و رنگ آن به زرد روشن تغییرمی‌کند. رادیکال آزاد DPPH یک پاک کننده رادیکال کارآمد است. اگر فرض شود که هر مولکول DPPH فقط با یک رادیکال واکنش نشان می دهد، ممکن است سرعت تولید رادیکال‌ها در یک محلول با سرعت ناپدید شدن DPPH بصورت طیف سنجی برابر باشد.لیگاندهای پایه شیف به راحتی سنتز می شوند و تقریباً با تمام یون‌های فلزی کمپلکس تشکیل می‌دهند[۱۳]. شیف بازهای تیوسمی کاربازون مشتق شده از سالیسیل آلدهید با توجه به خواص بیولوژیکی و شیمیایی آن ها توجه بیشتری را به خود جلب کرده اند. دردو دهه اخیر شیف بازها به عنوان لیگاندهای کیلیت کننده، یک نقش کلیدی را در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و هم چنین فلزات گروه اصلی، ایفا کرده اند [۱۴]. این لیگاندها به راحتی می‌توانند، کمپلکس های پایداری با اغلب یون‌های فلزات واسطه ایجاد کنند[۱۵و۱۶]. این لیگاندها اغلب از مسیر سنتزی مستقیم با بازده خوب و درجه خلوص بالا حاصل می شوند [۱۷]. علت اینکه این لیگاندها بیشتر از سایر لیگاندها مورد توجه شیمی کئوردیناسیون می‌باشند به خواص الکترونی و حلالیت مناسب آنها در حلال‌های رایج، دسترسی ساده برای تهیه آن‌ها و تنوع ساختاری گسترده این ترکیبات مربوط می‌شود [۱۸]. تیوسمی کاربازون‌ها دسته ای از لیگاندها را تشکیل می‌دهند که به دلیل هماهنگی همه جانبه نسبت به یون‌های فلزی، توپولوژی ساختار و پتانسیل مورد توجه قرار گرفته اند [۱۹]. در تیو سمی کاربازون‌ها کووردیناسیون معمولاً از طریق اتم گوگرد و اتم های نیتروژن آزومتین یا هیدرازین اتفاق می‌افتد [۲۰ و۲۱]. تیوسمی کاربازون‌ها به صورت توتومری تیون-تیول وجود دارند که توانایی اتصال به مرکز فلزی را در فرم تیون و نیز فرم آنیونی دارند.

نکته کلیدی در طراحی جدید تیوسمی کاربازون‌ها در حال یافتن تعادل مطلوب بین نیازهای چربی دوستی و حلالیت در آب است، از طرف دیگر آن‌ها باید از پایداری کافی در محلول آبی برای استفاده و حفظ اثر دارو برخوردار باشند [۲۲].



شکل ۱

در این کار پژوهشی با افزودن استخلاف متیل ایمیدازولیوم به سالسیل آلدهید پیش ماده‌ی محلول در آب تهیه و از واکنش تراکمی این پیش ماده با تیوسمی کاربازید و فنیل تیوسمی کاربازید و فنیل تیوسمی کاربازید لیگاندهای شیف باز و محلول در آب سنتز و شناسایی گردیدند. از واکنش نمک کلرید فلزات مس (II) و روی(II) با لیگاند های مذکور کمپلکس‌های مورد نظر سنتز و توسط تکنیک های فیزیکو شیمیایی مورد شناسایی قرار گرفتند (شکل ۱). در نهایت تمامی ترکیبات سنتزی از نقطه نظر خواص آنتی اکسیدانی به روش حذف رادیکال آزاد DPPH سنجش و ارزیابی گردیدند.

بخش تجربی

لیگاندهای شیف باز H_2L1Cl و H_2L2Cl و H_2L3Cl به ترتیب از واکنش مول به مول سالسیل آلدهید ایمیدازولیوم دار با تیوسمی کاربازید، متیل تیوسمی کاربازید و فنیل تیوسمی کاربازید بدست آمدند و از واکنش لیگاندهای سنتز شده با نمک های کلرید مس (II) و کلرید روی (II) در حلال متانول و تحت عمل بازروانی کمپلکس های مربوط $[Cu(HL1Cl)Cl]$, $[Cu(HL2Cl)Cl]$ $[Cu(HL3Cl)Cl]$و , $[Zn(H_2L1)Cl_3]$ $[Zn(H_2L2)Cl_3]$ $[Zn(H_2L3)Cl_3]$ سنتز و با روش‌های FT-IR , UV-Vis شناسایی گردیدند .برای بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند های سنتز شده روش حذف رادیکال آزاد ۲و۲-دی فنیل -۱-پیکریل هیدرازیل (DPPH) طبق روش بلوییس انجام شد و آ سکوربیک ا سید به عنوان آنتی اکسیدان استاندارد مورد استفاده قرار گرفت. همچنین محلول لیگاندها و کمپلکس‌ها در غلظت های مختلف در حلال آب تهیه شدند و ۱ میلی لیتر از محلول با غلظت معین به ۱ میلی لیتر از DPPH اضافه شد. سپس بمدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد در انکیباتور قرار داده شد. به عنوان کنترل جذب محلول شاهد (۱ میلی لیتر از محلول۰/۱ مولار DPPH به اضافه ی ۱ میلی لیتر آب دیونیزه) در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه گیری شد . قدرت حذف رادیکال با عبارت IC_{50} بیان شده و درصد قدرت حذف رادیکال RSA% طبق معادله ی زیر محاسبه گردید.

DPPH درصد مهار رادیکال% $= ([A_{b\,r}-A_{a\,r}] / A_{b\,r}) \times 100$

$A_{b\,r}$ جذب قبل از واکنش

$A_{a\,r}$ جذب پس از واکنش

نتایج و بحث

تیوسمی کاربازون‌ها گروهی از لیگاندها هستند که به دلیل رفتار متنوع خود نسبت به یون‌های فلزی، توپولوژی ساختار و فعالیت‌های بیولوژیکی غنی، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند اما از موانع کاربرد آن‌ها حلالیت کم این ترکیبات در محیط‌های آبی است که در این پروژه به منظور افزایش حلالیت این لیگاندها از استخلاف ایمیدازول در ساختار ترکیبات استفاده شده است. برای بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی از روش DPPH که یک رادیکال آزاد پایدار است استفاده شد. در این بررسی‌ها خاصیت آنتی اکسیدانی لیگاندها و کمپلکس‌های سنتز شده را نسبت به آسکوربیک اسید به عنوان استاندارد مورد مقایسه و ارزیابی قرار دادیم و نتایج حاصل گواه این امر می‌باشد که با کئوردینه شدن فلز به لیگاندهای سنتز شده از فعالیت آنتی اکسیدانی آن‌ها کاسته می‌شود.

برخی از فرکانسهای ارتعاشی و پیک های ^{1}HNMR مهم برای لیگاند ها و کمپلکسها به این صورت می باشد.

H_2L1Cl: FT-IR data (KBr disc, cm^{-1}): 3433m, 3226m (NH, NH_2, OH), 3050s ($CH_{aromatic}$), 2927s, 2856w ($CH_{aliphatic}$),1594s (C=N), 1526s, 1435s, 1361s, 1248s (C-O). ^{1}HNMR: 3.75 (3H, s, NCH_3); 5.13 (2H, s, CH_2); 6.72 (1H, d, ArH , J = 8.3 Hz), 7.11 (1H, d, ArH, J = 8.3 Hz); 7.31 (2H, s, $H_{imidazole}$); 7.34 (1H, s, ArH); 7.70 (1H, s, $H_{imidazole}$); 8.63 (1H, s, CHN).

H_2L2Cl: FT-IR data (KBr disc, cm^{-1}): 3447s, 3235s (NH, NH_2, OH), 3044s ($CH_{aromatic}$), 2977m, 2933m ($CH_{aliphatic}$), 1613s (C=N), 1543s, 1442w, 1243s (C-O). ^{1}HNMR: 2.80 (3H, s, $NHCH_3$); 3.74 (3H, s, NCH_3); 5.11 (2H, s, CH_2); 6.71 (1H, d, ArH, J = 8.4 Hz); 7.09 (1H, d, ArH, J = 8.4 Hz); 7.30 (1H, s, $H_{imidazole}$); 7.32 (1H, s, $H_{imidazole}$); 7.35 (1H, s, ArH); 7.70 (1H, s, $H_{imidazole}$); 8.63 (1H, s, CHN).

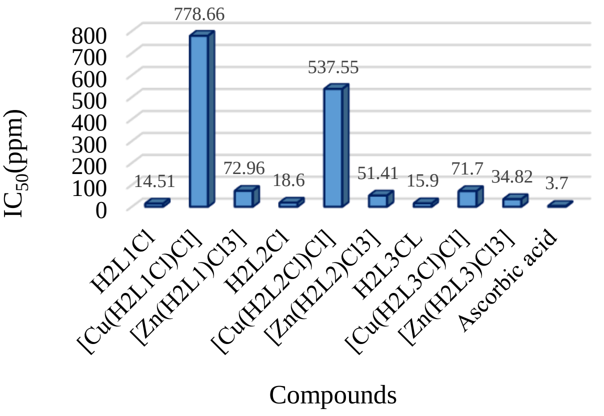
H_2L3Cl: FT-IR data (KBr disc, cm^{-1}): 3439s (NH, NH_2, OH), 3143w ($CH_{aromatic}$), 2927w, 2859w ($CH_{aliphatic}$), 1623m (C=N), 1522s, 1449w, 1268w (C-O. ^{1}HNMR: 3.58 (3H, s, NCH_3); 5.01 (2H, s, CH_2); 6.76 (1H, d, ArH, J = 8.2 Hz); 7.01 (1H, d, ArH, J = 8.2 Hz); 7.08 -7.16 (8H, multipelet, ArH and $H_{imidazole}$); 7.52 (1H, broad s, NH); 7.89 (1H, s, $H_{imidazole}$); 8.43 (1H, s, CHN).

[Cu(HL1)Cl]Cl: FT-IR data (KBr disc, cm^{-1}): 3446s, 3182w (NH, NH_2), 3054m ($CH_{aromatic}$), 2978m, 2933m ($CH_{aliphatic}$), 1651m, 1618s (C=N), 1581s, 1476m, 1416m, 1227w (C-O).

[Cu(HL2)Cl]Cl·H_2O: FT-IR data (KBr disc, cm^{-1}): 3439s, 3208m, 3132m (NH, NH_2), 3031w ($CH_{aromatic}$), 2923m, 2854m ($CH_{aliphatic}$), 1614s (C=N), 1596s, 1473m, 1287w (C-O).

[Cu(HL3)Cl]Cl:. FT-IR data (KBr disc, cm^{-1}): 3439s (NH, NH_2), 3034w ($CH_{aromatic}$), 2921w, 2857w ($CH_{aliphatic}$), 1613m (C=N), 1540m, 1434m, 1255w (C-O).

نمودار میله ای مربوط به داده های آنتی اکسیدانی ترکیبات در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲

نتیجه گیری

در بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی به روش DPPH لیگاندهای H_2L1Cl ، H_2L1Cl و H_2L1Cl به ترتیب با مقادیر IC_{50} برابر با ۱۹,۹۵ و ۱۴,۵ و ۱۵,۷۶ عملکرد بهتری نسبت به کمپلکس‌های مس [Cu(HL1Cl)Cl] و [Cu(HL2Cl)Cl] و [Cu(HL3Cl)Cl] با مقادیر IC_{50} به دست آمده ۷۷۸,۶۶ و ۵۳۷,۵ و ۷۱,۱ دارند. همچنین مقادیر IC_{50} به دست آمده برای کمپلکس‌های روی $[Zn(H_2L1)Cl_3]$ و $[Zn(H_2L2)Cl_3]$ و $[Zn(H_2L3)Cl_3]$ به ترتیب برابر با ۷۳ و۵۱,۴۳ و۳۴,۸۲ می‌باشد. همانطور که نتایج نشان می‌دهد لیگاندها در کل عملکرد بهتری نسبت به کمپلکس-های مربوط در مهار رادیکال DPPH دارند چرا که IC_{50} پایین و در نتیجه قدرت مهار رادیکال بالایی از خود نشان دادند. ضمن این که در مقایسه کمپلکس‌ها نیز کمپلکس‌های روی عملکرد آنتی اکسیدانی بهتری نسبت به کمپلکس‌های مس دارند. در مقایسه لیگاندها نیز بررسی‌ها حاکی از این است که لیگاندها از نظر عملکرد به هم نزدیک بوده و مقادیر IC_{50} دست آمده با توجه به طیف‌های جذب الکترونی نزدیک می‌باشد با این تفاوت که لیگاند سوم در مقایسه با لیگاندهای دیگر به هنگام کووردینه شدن فلزات کاهش فعالیت آنتی اکسیدانی چشم گیری ندارد.

تقدیر و تشکر

این مطالعه حاصل فعالیت حمایت پژوهشی نویسندگان بوده که با حمایت دانشگاه تبریز صورت گرفته است.

منابع

[1] Halliwell B., Gutteridge J.M. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease, *Biochemical journal., 219*:1-14 (1984).

[2] Valko M., Leibfritz D., Moncol J., Cronin M.T., Mazur M., Telser J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease, The *International Journal of Biochemistry & Cell Biology., 39(1)*:44–84 (2007).

[3] Sies H. Oxidative Strees: oxidants and antioxidants, *Eperimental physiology., 82(2):* 291-295 (1977).

[4] Winrow. V. R., Winyard P. G., Morris C. j., Blake D.R. Free radicals in inflammation: second messengers and mediators of tissue destruction, *British medical bulletin., 49(3):*506-522 (1993).

[5] Peterhans E. Oxidants and antioxidants in viral diseases: disease mechanism and metabolic regulation, *The Journal of nutrition., 127 (5):* 962S- 965S (1997).

[6] Valko M., Leibfritz D., Moncol J., Cronin M.T.D., Mazur M., Telser J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease, *The international journal of biochemistry & cell biology., 39 (1):* 44-84 (2007).

[7] Halliwell B., Gutteridge J. M. Free Radical Biology and Medicine, Oxford University Press., USA (2015).

[8] Halliwell B. Free radicals, antioxidants, and human disease: curiosity, cause, or consequence, *The lancet, 344 (8924):* 721-724 (1994).

[9] Litescu S.C., Eremia S.A.V., Diaconu M., Tache A., Radu G.L. Biosensors applications on assessment of reactive oxygen species and antioxidants, *Environmental Biosensors., 95* (2011).

[10] Jadhav S.J., Nimbalkar S.S., Kulkarni A.D. Lipid oxidation in biological and food systems. Food antioxidants technological, toxicological, and health, drespectives. Marcel Dekker, Inc, New York (1996).

[11] Frankel E. N., Meyer A. S. The problems of using one- dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidant, *Journal of the Science of Food and Agriculture., 80 (13):* 1925-194 (2000).

[12] Shahidi F., Janitha P. K., Wanasundara P. D. Phenolic antioxidants, *Critical reviews in food science & nutrition., 32 (1):* 67-103 (1992).

[13] Manzocco L., Anese M., Nicol M. C. Antioxidant proper of tea extracts as affected by ties processing, *Lebens-mittel-Wissen schaft Und-Technologie., 31(7–8):* 694– 698 (1998).

[14] Abu-Dief A.M., Mohamed I. M.A. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases, *Beni-suef university journal of basic and applied sciences., 4 (2):* 119-133 (2015).

[15] Chohan Z. H., Sherazi S. K.A. Synthesis and characterisation of some Co (II), Cu (II) and Ni (II) complexes with nicotinoylhydrazine derivatives and the biological role of metals and anions, ($SO4^{2-}$, NO3. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry., 29 (1):* 105-118 (1999).

[16] Colins C.H., Lyne P.M. Microhiul Methods, University Park Press., Baltimore.p.422 (1970).

[17] Root Ch. A., Hoeschele J. D., Cornman Ch. R., Kampf J.W., Pecoraro V. L. Structural and spectroscopic characterization of dioxovanadium (V) complexes with asymmetric Schiff base ligands, *Inorganic Chemistry., 32 (18):* 3855-3861 (1993).

[18] Bhargavi G., Rajasekharan M. V., Costes, J-P., Tuchagues J-P. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dimeric Mn(III) Schiff base complexes including pseudohalide ligands: Ferromagnetic interactions through phenoxo bridges, *Polyhedron., 28 (7):* 1253-1260 (2009).

[19] Lobana T.S., Sharma R., Bawa G., Khanna S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—an overview, *Coordination Chemistry Reviews., 253 (7-8):* 977-1055 (2009).

[20] Paul P., Datta S., Halder S., Acharyya R., Basuli F., Butcher R. J., Peng S.M., Lee G.H., Castineiras A., Drew M.G.B., Bhattacharya S. Syntheses, structures and efficient catalysis for C–C coupling of some benzaldehyde thiosemicarbazone complexes of palladium, *Journal of Molecular Catalysis a Chemical., 344 (1-2):* 62-73 (2011).

[21] Mishra D., Naskar S., Drew M.G.B., Chattopadhyay S. K. Synthesis, spectroscopic and redox

properties of some ruthenium (II) thiosemicarbazone complexes: Structural description of four of these complexes, *Inorganica Chimica Acta., 359 (2):* 585-592 (2006).

[22] Bacher F., Dömötör O., Kaltenbrunner M., Mojovic M., Bijelic A. P., Graslund A., Ozarowski A., Filipovic L., Radulovic S., Enyedy E. A., Arion V. B. Effects of terminaldimethylation and metal coordination of proline-2 formylpyridine thiosemicarbazone hybrids on lipophilicity, antiproliferative activity, and hR2 RNR inhibition, *Inorganic chemistry., 53 (23):* 12595-12609 (2014).

Investigation of Antioxidant Activity of Imidazolium Derivative of Thiosemicarbazone Ligands and their Zinc(Ⅱ) and Copper(Ⅱ) Complexes

Salimeh Golsanamlou, Seyed Abolfazl Hosseini Yazdi, Azadehmirzaahmadi

Faculty of chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract: From the reaction of thiosemicarbazide, methyl thiosemicarbazide and phenyl thiosemicarbazide with precursor (3-(3-formyl-4-hydroxybenzyl)1-methyl-1Himidazole-3-im chloride) in methanol, water soluble Schiff base ligands called H_2L1Cl, H_2L2Cl and H_2L3Cl were synthesized with high efficiency and were characterized by FT-IR, UV-Vis methods. From the reaction of the mentioned ligands with copper(Ⅱ) chloride and zinc(Ⅱ) chloride salts two related complexes were synthesized and identified by FT-IR, UV-Vis. Antioxidant activity was tested by DPPH radical scavenging method. The results showed that the ligands exhibit low IC_{50} quantities and more antioxidant activity against DPPH radicals compared to both copper and zinc complexes.

Keywords: Water soluble ligands, Thiosemicarbazone Schiffbases, Free Radicals, Antioxidant.

*Corresponding author: hosseiniyazdi@yahoo.com

مقاله ۱۱۲۰

فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند هیدرازونی جدید محلول در آب و کمپلکس های مس (II) و روی (II) آن

سروین دولخانی دیزجی، سیدابوالفضل حسینی یزدی، آزاده میرزااحمدی

ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

چکیده: *در این کار پژوهشی ابتدا سالیسیل آلدهید دارای استخلاف ایمیدازولیوم بعنوان پیش ماده (PL) سنتز شد . سپس از واکنش پیش ماده سنتزی(PL) با ترکیب استیل هیدرازید لیگند شیف باز محلول در آب L سنتز و بوسیله تکنیک های UV-Vis، FT-IR، ^{1}HNMR و ^{13}CNMR شناسایی شد .کمپلکس های فلزات واسطه Zn(II), Cu(II) از واکنش لیگند سنتزی با نمک های کلرید فلزات مربوطه سنتز و بوسیله تکنیک های UV-Vis, FT-IR آنالیز عنصری و ولتامتری چرخه ای مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت .درادامه رفتار آنتی اکسیدانی لیگند و کمپلکس های مربوطه به روش رادیکال آزاد DPPH مورد بررسی قرار گرفت .*

واژه های کلیدی: *شیف باز محلول در آب ،کمپلکس مس ، کمپلکس روی، فعالیت آنتی اکسیدانی ،لیگاند هیدرازونی*

مقدمه

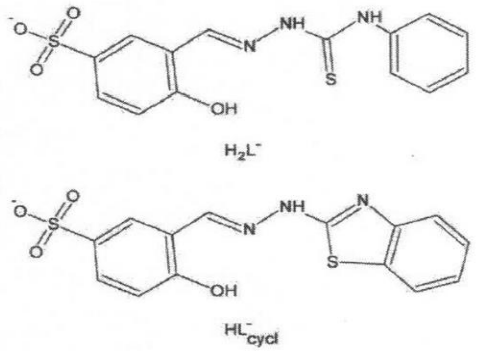
در دو دهه اخیر، شیف باز ها به عنوان لیگاندهای کیلیت کننده، یک نقش کلیدی را در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی، ایفا کرده اند [۱] این لیگاند ها می توانند به راحتی، کمپلکس های پایداری را با اغلب یونهای فلزات واسطه ایجاد کنند .این لیگاند ها اغلب از مسیرهای سنتزی مستقیم با بازده خوب و درجه خلوص بالا حاصل می شوند. [۲] علت اینکه این لیگاند ها بیشتر از سایر لیگاند ها مورد توجه شیمی کئوردیناسیون می باشند به خواص الکترونی و حلالیت مناسب آنها در حلالهای رایج، دسترسی ساده برای تهیه آنها و تنوع ساختاری گسترده این ترکیبات مربوط می شود[۳و۴] کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز دهنده اکسیژن و نیتروژن به خاطر توانایی شان در داشتن پیکربندی های متنوع، از لحاظ تغییر پذیر بودن ساختاری و حساسیت آنها به محیط های مولکولی از اهمیت ویژه ای برخوردارند .کمپلکس های فلزی حاصل از لیگاندهای شیف بازی که دارای هر دو نوع اتم های دهنده سخت مثل اکسیژن و نیتروژن و اتمهای نرم چون سولفور در ساختار شان هستند، اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی نشان می دهند.

کمپلکس های فلزات واسطه بر پایه لیگاند هیدرازونی بعنوان یک عامل ضد سرطان ، بیشترین توانایی را در مهارو بازداری سلول های بدخیم را دارند . هم چنین هیدرازون ها و کمپلکس های هیدرازونی فعالیت آنتی اکسیدانی خوبی از خود نشان می دهند . ساده ترین راه برای تست توانایی یک آنتی اکسیدان در معرض قرار دادن مستقیم آنتی اکسیدان با منابع ROS , UV ,و یون های فلزی O_2 , OONO و غیره می باشد .DPPH یک رادیکال پایدار در دمای اتاق با مرکزیت اتم نیتروژن است و عموما برای بررسی خواص حذف رادیکالی آنتی اکسیدان ها (آنتی اکسیدان های استخراج شده از گیاهان و آنتی اکسیدان های سنتزی)بکار می

*hosseiniyazdi@yahoo.com

رود ،هم چنین قدرت آنتی اکسیدانی تام به روش FRAP هم اکنون در بیستمین سال پیدایش خود است[۵] .

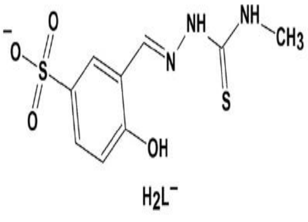
در یک کار پژوهشی لیگند فنیل تیوسمی کاربازون سنتز شده و فعالیت آنتی اکسیدانی لیگند و کمپلکس های مس ،نیکل و روی آن ها به روش حذف رادیکال DPPH و FRAP محاسبه شده است[۶] شکل ۱.



شکل ۱

مقادیر IC_{50} لیگند , CuL , NiL و ZnL و آسکوربیک اسید به ترتیب ۵ ,۶۱, ۹۰ ,۸۷ و ۴۱ (ppm) می باشد . مقادیر بدست آمده حاکی از آن است که لیگند در مقایسه با استاندارد آنتی اکسیدانی یعنی ویتامین C و سایر کمپلکس ها فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتری نشان می دهد .

در کار پژوهشی دیگر لیگند متیل تیوسمی کاربازید سنتز و کمپلکس های مس ، نیکل و روی آن ها و فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات به دو روش DPPH و FRAP اندازه گیری و محاسبه شده است [۷] شکل ۲.

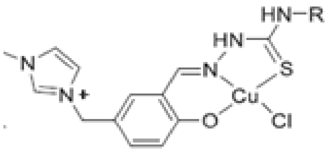


شکل ۲

مقادیر پایین IC_{50} حاکی از قدرت آنتی اکسیدانی بالای ترکیب است .مقادیر بدست آمده IC_{50} به روش DPPH برای NaH2L , Cu(HL)2 , NiHL و آسکوربیک اسید ۶ , ۲۵ , ۲۳ و ۴۱ (ppm) می باشد.

مقادیر بدست آمده نشان دهنده این است که لیگند خاصیت آنتی اکسیدانی قوی تری در مقابل رادیکال های آزاد DPPH و هم چنین قدرت کاهندگی قوی تری نسبت به اسید آسکوربیک که بعنوان استاندارد شناخته می شود، دارد.

در کار پژوهشی دیگر لیگند تیو سمی کاربازید با استخلاف ایمیدازولیوم و کمپلکس های مس ، روی و نیکل آن ها سنتز شده است [۸] شکل ۳.



R = H,   Cu(HL1)Cl⁺
R = CH_3,   Cu(HL2)Cl⁺
R = Ph,   Cu(HL3)Cl⁺

شکل ۳

در این پروژه از سالیسیل آلدهید دارای استخلاف ایمیدازولیوم استفاده کرده و به عنوان پیش ماده برای سنتز لیگاند محلول در آب هیدرازونی استفاده شده است .هیدرازون ها دارای گروه های استخلافی مختلف بوده و به علت پایداری بالا و حلالیت مناسب می توان آن ها را در محیط های زیستی بدون واکنش های جانبی و پایداری مناسب بکار برد .یکی از ویژگی های موجود در آزمایش های مربوط به مطالعات شیمی معدنی ترکیبات هیدرازونی و کمپلکس های آن ها این واقعیت می باشد که ترکیبات سنتزی اغلب در آب که محیط بیولوژیکی معمول می باشد ،محلول هستند و به همین دلیل می توان اطلاعات قابل توجهی در مورد تهیه لیگند ها و کمپلکس های شیف باز هیدرازونی محلول در آب بدست آورد.

بخش تجربی

لیگاند شیف باز جدید هیدرازونی و محلول در آب از واکنش سالیسیل آلدهید دارای استخلاف ایمیدازولیوم با ترکیب استیل هیدرازید سنتز شد و بوسیله تکنیک های اسپکتروسکوپی -UV Vis، FT-IR شناسایی گردید. هم چنین کمپلکس ها از واکنش لیگاند با نمک های کلرید Zn(Π), Cu(Π) تحت باز روانی در حلال متانول سنتز گردید . جهت بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی از روش حذف رادیکال آزاد استفاده گردید .روش حذف رادیکال آزاد۲و۲-دی فنیل پیکریل هیدرازیل (DPPH) توسط ترکیبات سنتزی طبق روش بلوئیس انجام شد و آسکوربیک اسید بعنوان آنتی اکسیدان استاندارد مورد استفاده قرار گرفت .محلول لیگند و کمپلکس ها با غلظت های مختلف در آب در حلال آب تهیه شدند ۱ میلی لیتر از محلول با غلظت مشخص به ۱ میلی لیتر از محلول DPPH (۰/۱میلی مولار در متانول)اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۷ در انکیباتور قرار داده شد .سپس کاهش جذب DPPH در طول موج ۵۱۷ نانومتر دنبال شد . به عنوان کنترل ،جذب محلول بلانک (۱ ملی لیتر از محلول DPPH به علاوه ۱ میلی لیتر آب مقطر) در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه گیری شد . قدرت حذف رادیکال با عبارت IC_{50} بیان می شود .

نتایج و بحث

در جداول ۱ ، ۲ و ۳ برخی از فرکانسهای ارتعاشی لیگاند و کمپلکس ها آورده شده است.

جدول ۱-فرکانس ارتعاشی بعضی از گروه های مهم در لیگاند

طول موج ارتعاشی	گروه ارتعاشی
1624	C=N
1698	C=O
3142	N-H
2890,2946	$C\text{-}H_{aliphatic}$
3142,3073	$C\text{-}H_{aromatic}$

جدول ۲-فرکانس ارتعاشی بعضی از گروه های مهم در کمپلکس مس

طول موج ارتعاشی	گروه ارتعاشی
1570	C=N
3443	N-H
1624	C=O
2819	$C\text{-}H_{aliphatic}$
3142,3092	$C\text{-}H_{aromatic}$

جدول ۳-فرکانس ارتعاشی بعضی از گروه های مهم در کمپلکس روی

طول موج ارتعاشی	گروه ارتعاشی
1627	C=N
3137	N-H
1683	C=O
2928	$C\text{-}H_{aliphatic}$
3137,3097	$C\text{-}H_{aromatic}$

رادیکال DPPH یک رادیکال آزاد پایدار می باشد که به دلیل جذب الکترون منفرد یک جذب قوی در طول موج ۵۱۷ نانومتر ناحیه مرئی نشان می دهد . به محض جفت شدن این الکترون تکی در حضور یک حذف کننده رادیکال آزاد ،جذب ناپدید می شود که این متناسب با تعداد الکترون هایی است که یا گرفته می شوند و یا از بین می روند . در این روش غلظت های مختلفی از ترکیبات مورد آزمایش تهیه و با رادیکال آزاد DPPH وارد برهمکنش شدند. نتایج حاصل از بررسی آنتی اکسیدانی در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ٤- مقادیر IC_{50} ترکیبات

IC_{50} mg/lit	نمونه
17.29	L^{Me}
83.28	CuL^{Me}
25.25	ZnL^{Me}

نتیجه گیری

از مقایسه ی فرکانس ارتعاشی C=N در لیگند نسبت به کمپلکس ها ، به این نتیجه می رسیم که فرکانس C=N از ۱۶۲۴ به ۱۵۷۰ و ۱۶۲۷ در کمپلکس مس و روی تغییریافته که نشان دهنده ی کوئوردیناسیون فلز مس و روی از طریق جفت الکترون غیرپیوندی ایمینی نیتروژن به لیگند است. از بررسی داده های آنتی اکسیدانی لیگاند و کمپلکس های نتیجه می شود که لیگاند مورد نظر خاصیت آنتی اکسیدانی قویتری نسبت به کمپلکس های مربوطه دارد (مقدار ۱۷/۲۹ برای لیگاند در مقایسه با مقدار ۲۵/۲۵ برای کمپلکس روی و نیز مقدار ۸۳/۲۸ برای کمپلکس مس). در کل کمپلکس مس خاصیت ضعیف تری را از خود نشان می دهد. برای بررسیهای بیشتر جهت تعیین مکانیسم عملکرد ترکیبات

بعنوان آنتی اکسیدان بررسیهای بیشتر از جمله بررسی الکتروشیمی لیگاند و کمپلکس ها و نیز بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی ترکیبات در محیط های اسیدی و خنثی نیز ضرورت دارد.

تقدیر و تشکر

این مطالعه حاصل فعالیت حمایت پژوهشی نویسندگان بوده که با حمایت دانشگاه تبریز انجام گرفته است .

منابع

[1] Abdel-Latif S., Hassib H., Issa Y. Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complex with Cr (III), Mn (II), Fe (III), N(II) and Cu (II), *Spectrometica Act Part A: molecular and biomolcular spectroscopy 67(3):* 7-950 (2007).

[2] Nayak S., Gamez P. P., Kozlevcar B., Pevec A.A., Roubeau O., Dehnen S. Coordination compounds from the planar tridentate Schiff-base ligand 2-methoxy-6-((quinolin-8-ylimino) methyl) phenol (mqmpH) with several transition metal ions: Use of [FeIII(mqmp)(CH3OH) Cl2] in the catalytic oxidation of alkanes and alkenes, *Polyhedron*., *29:* 2291-2296 (2010).

[3] Bhargavi G., Rajasekharan M.V., Costes J.P. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dimeric Mn (III) Schiff base complexes including pseudohalide ligands: Ferromagnetic interactions through phenoxo bridges and single molecule magnetism, *Polyhedron*., *28:* 1253-1260 (2009).

[4] Lobana T.S., Sharma R., Bawa G., Khanna S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals- an overview, *Coordination Chem. Reviews*., *253:* 977-1055 (2019).

[5] Chang H.Q., Jia,Lia L., Xu J., Wu W.N., Zhu T.F., Chen R.H., Ma T.L.,Wang Y.,Xu Z.Q. Syntheses, crystal structures, antitumor and antioxidant activities of two hydrazide–hydrazone-based transition metal complexes,*Transition Metal Chemistry*., *40(5):* 485-491 (2015).

[6] Hosseini-Yazdi S. A., Mirzaahmadi A., Khandar A.A., Eigner V., Dusek M., Mahdavi M., Soltani S., Lotfipour F., White J. Reaction of copper(Ⅱ), nickel(Ⅱ), and zinc(Ⅱ) acetates with a new water-soluble-4-phenyl thiosemicarbazone Schiff base ligand: Synthesis, characterization, unexpected cyclization, antimicrobial, antioxidant, and anticancer activity, *Polyhedron.,124:* 156-165 (2017).

[7] Hosseini-Yazdi S. A., Mirzaahmadi A., Khandar A.A., Mahdavi M., Rahimian A., Eigner V., Dusek M., Zarrini Gh. Copper, nickel and zinc complexes of a new water-soluble thiosemicarbazone ligand: Synthesis, characterization, stability and biological evaluation, *Journal of molecular liquids*., *248:* 658-667 (2017).

[8] Mirzaahmadi A., Hosseini-Yazdi S. A., Safarzadeh E., Baradaran B., Samolova E., Dusek M. New series of water-soluble thiosemicarbazones and their copper (II) complexes as potentially promising anticancer compounds, *Journal of molecular liquids*. *293:* 111-12 (2019).

Antioxidant Activity of New Hydrazonic Water- Soluble Ligand and it's Cu (II) and Ni (II) Complexes

Sarvin dovalkhani dizaji*, **Seyed abolfazl hosseini-yazdi, Azadeh Mirzaahmadi**

University of Tabriz, Faculty of Chemistry, Tabriz, Iran

Abstract*:*

In this research work , New water soluble hydrazonic Schiff base with acetyl substitution was synthesized and characterized by elemental analysis and spectroscopic methods (UV-Vis ،FT-IR، ^{1}HNMR and ^{13}CNMR).Reactions of the ligand with copper(II) and zinc(II) chlorides were investigated under reflux conditions in methanol to produce expected complexes .The complexes characterized by elemental analysis and spectroscopic methods (UV-Vis ،FT-IR).the ligand and complexes were evaluated for scavenging activity of picrylhydrazyl radical (DPPH).

Keywords: Water-soluble compounds; Copper complex, Zinc complex, Antioxidant activity

*Corresponding author:hosseiniyazdi@yahoo.com

مقاله ۱۱۲۱

طراحی و ساخت ابرخازن – باتری (ترکیب ابرخازن و باتری قابل شارژ) با عملکرد بالا

طاهره صادقیان[۱]، جلال ارجمندی*[۱]، سید مهدی خوش فطرت[۲]

۱- گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آیت الله بروجردی

چکیده. *در قرن ۲۱ به دلیل تولید و مصرف انرژی بر پایه احتراق سوخت‌های فسیلی، چشم‌انداز وخیمی را از نظر اقتصادی و زیست محیطی پیشروی جهان کنونی قرار داده است. از همین‌رو، تولید و ذخیره انرژی الکتروشیمیایی همواره یکی از گزینه‌های جایگزین این سوخت‌ها به‌عنوان منابع انرژی و توان مطرح بوده است. انواع ابرخازن‌ها شامل شبه خازن‌ها، خازن‌های لا یه دوگانه الکتروشیمیایی (EDLC) و سیستم‌های ترکیبی می‌باشند. در ابرخازن‌هایی که بر مبنای تشکیل لا یه دوگانه الکتریکی هستند (ترکیبات کربنی)، هیچ گونه واکنش اکسایش - کاهش اتفاق نمی‌افتد و این مکانیسم کاملاً اثر خازنی دارد در حالی که شبه خازن‌ها، ابرخازن‌هایی متکی بر انجام واکنش‌های فاراده‌ای می‌باشند، واکنش‌های فاراده‌ای متکی بر رفتار اکسایش و کاهش بسیار سریع برخی از جفت‌های اکسایش - کاهش می‌باشد. در خازن‌های هیبریدی برای بهبود عملکرد و کارایی، از مزایای هر دو سیستم EDLC و شبه خازنی بهره گرفته می شود. در حقیقت خازن‌های هیبریدی از واکنش‌های فارادایی و غیر فارادایی به‌صورت همزمان برای ذخیره‌ی بار بهره می گیرند و بدین ترتیب دارای چگالی انرژی و توان به مراتب بالاتر از EDLC ها هستند بدون این که کاهش چشمگیری در عمر چرخه‌ای آنها ایجاد شود که در اینجا با نام ابرخازن - باتری‌ها شناخته می‌شوند. در اینجا الکترودهای فعال ردوکس گرافن آیروژل _آزور آ (Az-GA) و همچنین ماف نیکل _تریپان بلو (Try-Ni-MOF) ساخته شده‌اند و از آنها در یک ابرخازن–باتری استفاده می‌شود. دستگاه تهیه شده با استفاده از AZ-GA//Try-Ni-MOF که Try-Ni-MOF به‌عنوان الکترود مثبت (شبه باتری) و AZ-GA به‌عنوان الکترود منفی (ابرخازن) ساخته شد که دارای ظرفیت ویژه بالا یی از ۳۱۹ $F\ g^{-1}$ در دانسیته جریان ۱ $A\ g^{-1}$، انرژی ویژه ۶۶٫۵۵۱ $Wh\ kg^{-1}$، توان ویژه تا ۴٫۴۵ $KW\ kg^{-1}$ را نشان میدهد. احتباس حدود ۹۲٫۱۲٪ از مقدار ظرفیت خازنی اولیه بعد از ۵۰۰۰ چرخه در ۱ $A\ g^{-1}$ باقی می‌ماند. این دستگاه نشان‌دهنده یک استراتژی امیدوارکننده نسبت به دستگاه‌های ذخیره انرژی ایمن و پایدار است.*

واژه های کلیدی: *گرافن آیروژل _آزور آ ، ماف نیکل _تریپان بلو ، خازن‌های لا یه دوگانه الکتروشیمیایی، ابرخازن–باتری*

مقدمه

برداشت انرژی از منابع تجدیدپذیر نامحدود اما متناوب مانند نور خورشید، باد و جزر و مد، به فنآوری‌های ذخیره‌سازی انرژی کارآمد و مقرون به‌صرفه نیاز دارد. تنوع اشکال و کاربردهای انرژی همچنین بدان معنی است که توسعه چنین فناوری‌هایی باید با چندین رویکرد اساسی همراه باشد. فناوری‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی (EES) به‌همراه توسعه مواد در حال حاضر نقش پیشرو و امیدوارکننده‌ای در تلاش جهانی برای مقابله با چالش‌های تأمین انرژی دارند [۲,۱]. به‌طور خاص، مواد و نوآوری‌های مبتنی بر واکنش‌های الکتروشیمیایی و فنآوری

*j_arjomandi@yahoo.com

ذخیره‌ی آن به‌طور فزاینده‌ای مورد شناسایی و استفاده قرار گرفته است، که می‌توان به‌ترتیب باتری‌های قابل شارژ با ظرفیت انرژی بالا و خازن‌های فوق العاده (همچنین به‌عنوان خازن‌های الکتروشیمیایی شناخته می‌شوند) با توانایی قدرت بالا و عمر چرخه طولانی در زمینه‌های مشترک اندازه‌گیری شده را نام برد [۴,۳].

در دو دهه گذشته پیشرفت‌های چشم‌گیری در تحقیقات باتری‌های قابل شارژ و ابرخازن‌ها مشاهده شده است، اگرچه که هر یک به‌تنهایی با توجه به دیدگاه‌های مختلف در مورد مصرف سوخت‌های فسیلی، تشکیل شده‌اند، هنوز رضایت بخش نیستند. این وضعیت خواستار تغییرات ابتکاری در تحقیق و توسعه فناوری‌های EES است، که منجر به پیشنهاد و نمایش مقدماتی چندین دستگاه ترکیبی می‌شود که هم ویژگی‌های باتری‌های قابل شارژ و هم ابرخازن‌ها را در یک دستگاه در بر گیرد، یعنی ابرخازن – باتری که رفتار آن شبیه رفتار یک ابرخازن بزرگ است با ظرفیت انرژی بیشتر، و ابرباتری که عملکرد بیشتری شبیه به یک باتری قابل شارژ اما توانایی توان بالاتر و/ یا دوام شارژ - دشارژ طولانی‌تر دارد [۸–۵].

شایان ذکر است که برای توصیف دستگاه‌های ترکیبی EES چندین اصطلاح مانند "خازن‌های اکسیداسیون _ کاهش"، "خازن‌های یون لیتیوم" و "خازن‌های شبه" استفاده شده است [۱۴–۹]. در یک پروژه صنعتی EES که در سال ۲۰۰۷ آغاز شد، برخی محققان پیشنهاد کردند ابرباتری را به‌عنوان دستگاه EES نسل سوم طراحی و بسازند [۶]. این پروژه و چند مورد دیگر با نام‌های مختلف همان‌طور که در بالا ذکر شد همزمان پیشرفت کرده و اهداف مشابهی را دنبال کرده‌اند: هدف توسعه دستگاه-های ترکیبی پیشرفته EES از ترکیب بهترین‌های ابرخازن ها و باتری‌های قابل شارژ است. چشم انداز توسعه ابرخازن بر اساس مواد و مزایای مهندسی برجسته کردن امکانات نظری و عملی برای استفاده از این دستگاه جدید یا حتی جایگزینی به‌جای باتری قابل شارژ و ابرخازن حدس زده می‌شود.

بخش تجربی

روش سنتز گرافن آیروژل - آزور ای (Az-GA)

ابتدا مقدار ۲۵ میلی گرم از گرافن اکسید (GO) تهیه شده را با ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط و به مدت ۲ ساعت تحت حمام التراسونیک قرار می‌دهیم. سپس، مقدار مشخصی از آزور ای به مخلوط دیسپرس شده اکسید گرافن اضافه می‌شود، سپس برای مدت ۱ ساعت تحت حمام التراسونیک قرار می‌گیرد. سپس، ۵۰۰ میلی گرم اوره به‌عنوان یک عامل کاهنده به‌مخلوط اضافه می‌کنیم، و به مدت ۳۰ دقیقه تحت حمام التراسونیک قرار می‌دهیم. در مرحله بعد، مخلوط به داخل اتوکلاو ۵۰ میلی لیتری از فولاد ضد زنگ روکش تفلون منتقل شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. هنگامی که اتوکلاو خنک شد، گرافن آیروژل – آزور ای که به صورت معلق بالای محلول قرار دارد را چند بار شستو می‌دهیم .

روش سنتز Try-Ni-MOF

برای سنتز ماف Try-Ni-MOF، ابتدا ۱ میلی مول NiCl2.6H2O و ۱ میلی مول اوره به ۱۰ میلی لیتر از محلول آب دیونیزه اضافه شد و به‌مدت ۱۵دقیقه توسط مگنت همزده شد تا به‌طور کامل در محلول حل شود. سپس ۱ میلی مول از تریپان بلو را به ۱۵ میلی لیتر محلول DMF اضافه کردیم و به مدت ۱۵دقیقه توسط مگنت همزده شد، قرار دادیم تا خوب مخلوط دیسپرس شود. دو محلول را با هم مخلوط و به اتوکلاو فولاد ضد زنگ با روکش تفلون منتقل شد و به مدت ۷ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه گرم شد. پس از اینکه اتوکلاو خنک شد، رسوب از محلول خارج شده و چندین بار با آب دیونیزه شسته شد، و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

تجهیزات مورد استفاده برای طرح

برای بررسی خواص الکتروشیمیایی و ابرخازنی مواد مورد مطالعه، از آنالیزهای ولتاموگرام‌های چزخه‌ای (CV) و شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک GCD در جریان ثابت استفاده شد.

تمام اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه اتولب پتانسیواستات / گالوانوستات (PGSTAT302N کنترل شده از طریق نرم افزار Nova، 2.1.2 انجام شده است. بعد از اینکه مواد الکترود تهیه شد، در سیستم دو الکترودی تست‌های مورد نظر گرفته شد.

طراحی دستگاه

ابرخازن – باتری نامتقارن با استفاده از الکترود Az-GA به-عنوان الکترود منفی و الکترود Try-Ni-MOF به‌عنوان الکترود مثبت و جنس جداکننده از کاغذ سلولزی بوده تا ارتباط بین یون‌ها برقرار شود. الکترولیت مورد استفاده در این کار M ۳ KOH بود. برای برقراری اتصال، دو سیم به انتهای الکترود-های ساخته شده وصل شد، سپس دو الکترود روبروی هم قرار گرفتند.

کاغذ سلولزی آغشته به الکترولیت ۳ M KOH به‌عنوان جداکننده بین دو الکترود قرار داده شد، این لایه هادی یون اما نارسانای الکتریکی است که از اتصال کوتاه دو الکترود جلوگیری می‌کند. آرایش حاصل از الکترودها و جداکننده توسط نوار بلندی از پارافیلم به‌طور کامل مهر و موم شد تا الکترولیت آغشته شده به جداکننده خشک نشود. در پایان سیستم ابرخازن - باتری تهیه شده در داخل پوشش پلاستیک قرار گرفته و لمینیت شد.

مطالعات الکتروشیمیایی

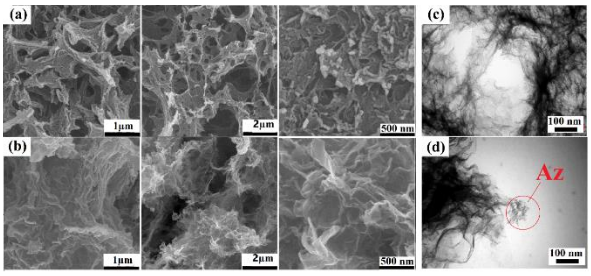
مطالعات الکتروشیمیایی در دو بخش انجام شد ابتدا از الکترودهای تهیه شده در آرایش سه الکترودی به‌عنوان الکترود کار، ورقه طلا به‌عنوان الکترود مقابل و الکترود کالومل اشباع به‌عنوان الکترود مرجع استفاده شد، سپس برای انجام بررسی‌های الکتروشیمیایی این ترکیبات به‌عنوان ماده فعال ابرخازنی از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای در سرعت روبش‌های مختلف و شارژ-دشارژ در جریان‌های ثابت در محلول ۳ M KOH استفاده گردید. در بخش دوم ماده فعال الکترودی Az-GA به‌عنوان قطب منفی و Try-Ni-MOF به‌عنوان قطب مثبت سل دو الکترودی انتخاب و برای سل نامتقارن ابرخازن – باتری ساخته شد و با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و تکنیک شارژ- دشارژ عملکرد ابرخازن – باتری سل ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

تست کارایی سل ابرخازن – باتری

در پایان با روشن کردن لامپ LED کارایی سل ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که این سل می‌تواند انرژی الکتروشیمیایی را ذخیره کرده و انرژی مورد نیاز برای روشن شدن لامپ LED را فراهم کند.

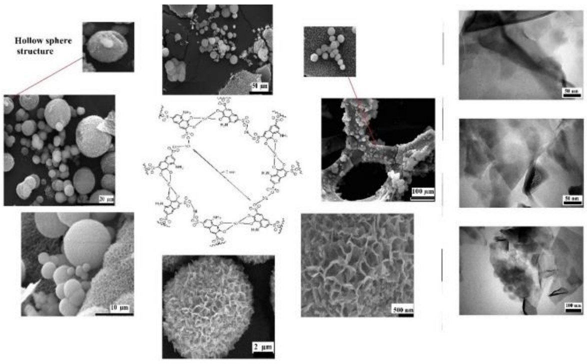
نتایج و بحث

مورفولوژی نمونه نانوکامپوزیت Az-GA به ترتیب با SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت، در شکل ۱ تصاویر SEM نمونه نانوکامپوزیت Az-GA در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده لست. در طی روش هیدروترمال، GO کاهش می‌یابد و GA با ساختار اسفنج مانند متخلخل و سه بعدی تشکیل می-شود (شکل ۱ (a)). تصاویر Az-GA با تراکم کمی‌بیشتر شبیه GAاست(شکل ۱ (b)). در مقایسه باGA، فاصله بین ورق‌های گرافن در Az-GA کاهش یافته و ساختار متخلخل تشکیل شده که تسهیل یون‌ها و الکترون‌ها از طریق این منافذ بهبود می‌یابد. در سیستم‌های ذخیره انرژی، هدف از استفاده از مواد کربن فعال افزایش سطح است. بنابراین، با افزودن Az به ماتریس GA، این هدف محقق می‌شود و روند ظرفیت ذخیره‌سازی می‌تواند بیشتر تسهیل شود. تصاویر TEM با بزرگنمایی زیاد از نانوکامپوزیت Az-GA در (شکل ۱ (c,d))، ساختار متخلخل چند لایه و حضور ذرات Az را در ساختار نشان می‌دهد.



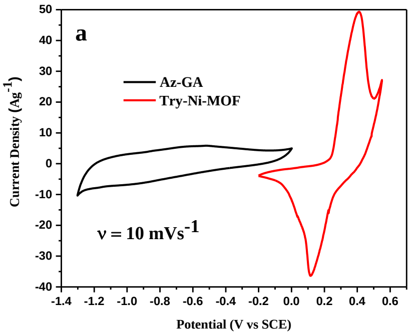
شکل ۱- تصاویر SEM نمونه GA (a) و (b) نانوکامپوزیت Az-GA و تصاویر TEM با بزرگنمایی زیاد از نانوکامپوزیت GA (c) و Az-GA (d)

در طی فرآیند هیدروترمال و پس از افزودن Try، ساختار متخلخل Try-Ni-MOF با ریزساختاری شبیه به توپ‌های توخالی (شکل ۲) تشکیل می‌شود. پیوندهای محکمی بین ورق‌های نانو و ذرات کروی توخالی با قطرها و منافذ مختلف دسترسی الکتروشیمیایی آن به یون‌های OH در الکترولیت را افزایش می‌دهد و سرعت انتقال یون را تسریع می‌کند. اعتقاد بر این است که ساختار Try-Ni-MOF به دلیل سطح زیادی که با استفاده از صفحات نانو و همچنین کانال‌های متخلخل برای انتقال سریع و آسان یون‌های الکترولیت برای ذخیره انرژی ایده آل است. تصاویر TEM با بزرگنمایی زیاد از نمونه Try-Ni-MOF در شکل (۲ سمت راست)، اطلاعات مشابهی در مورد ساختار نمونه‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۲- تصاویر SEM نمونه Try-Ni-MOF و تصاویر TEM با بزرگنمایی زیاد از Try-Ni-MOF

بررسی‌های الکتروشیمیایی در سیستم دو الکترودی و دست یافتن به نتایج مناسب برای کاربردی شدن موضوع و بررسی سیستم واقعی آن، ادامه مطالعات را انجام دادیم. با توجه به ظرفیت $۳۸۸,۸۹ \ F\ g^{-1}$ برای الکترود Az-GA و $۸۸۰,۷۵ \ F\ g^{-1}$ برای Try-Ni-MOF نسبت جرم $\frac{m+}{m-} = ۱/۴۴$ محاسبه شد. در اینجا با در نظر گرفتن نسبت به‌دست آمده، مقدار ۰/۵و ۱ میلی-گرم از ماده الکترود فعال، به‌ترتیب بر روی الکترودهای منفی و مثبت نشانده شد. بنابراین جرم کلی نشانده شده بر روی الکترود-های مثبت و منفی جهت استفاده در محاسبات برابر ۱/۵ میلی-گرم شد. نمودارهای ولتاموگرام چرخه‌ای Az-GA و Try-Ni-MOF در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، منحنی CV مربوط به Az-GA در محدوده پتانسیل صفر تا ۱,۳- ولت به‌صورت تقریباً مستطیلی است، که هیچ گونه پیک اکسایش و کاهش در آن دیده نمی-شود و بیانگر رفتار خازنی این ماده است.

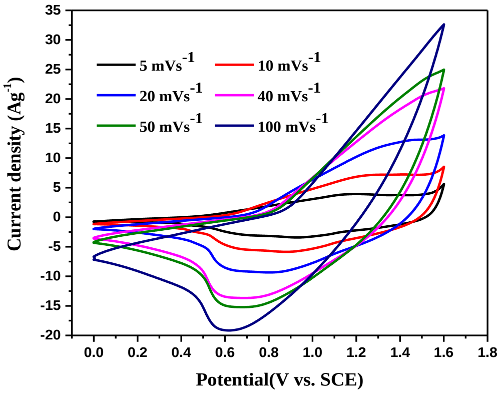


نمودار ۱ منحنی CV الکترودهای Az-GA و Try-Ni-MOF در سرعت روبش $۱۰mV\ s^{-1}$

ولتاژ کل سل در پیکربندی نامتقارن، در صورت رعایت تعادل بار بین الکترودهای مثبت و منفی برابر با مجموع پنجره پتانسیل الکترودها می‌باشد. بنابراین پنجره پتانسیل سل دو الکترودی Az-GA//Try-Ni-MOF در محلول الکترولیت ۳ مولار KOH می‌تواند از صفر تا ۱/۶ ولت افزایش یابد.

نمودار ۲ منحنی‌های CV مربوط به دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF در سرعت‌های روبش متفاوت از ۵ تا ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، در محدوده پتانسیل صفر تا ۱/۶ ولت در محلول الکترولیت ۳ مولار KOH نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، منحنی CV این ابرخازن - باتری

نامتقارن جریان زیاد با پیک های اکسایش/کاهش را نشان می‌دهد که مشارکت هر دو مکانیسم خازنی و شبه باتری را به خوبی به نمایش می‌گذارد. در بازه صفر تا ۰/۵۵ فقط مکانیسم خازنی مشاهده می‌شود اما با افزایش پنجره پتانسیل کم کم پیک‌های ردوکس خود را نشان داده و رفتار ابرخازن از خازن ایده آل فاصله می گیرد و به سمت باتری مانند می‌رود. همچنین با افزایش سرعت روبش از ۵ تا ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه تغییر ناچیز در شکل منحنی‌ها دیده می‌شود که بیانگر رفتاری پایدار و قابلیت سرعت پذیری بسیار خوب این ابرخازن- باتری نامتقارن می‌باشد.

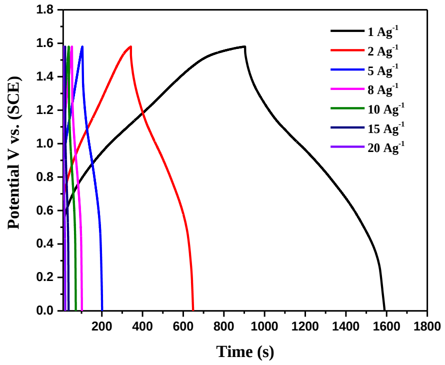


نمودار ۲ منحنی‌های CV مربوط به ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF در سرعت‌های روبش متفاوت از ۵ تا ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

نمودار ۳ داده‌های GCD دستگاه ابرخازن-باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF را در مقادیر مختلف جریان از Ag^{-1} ۱ تا ۲۰ نشان می‌دهد. داده‌ها نشان می‌دهد که دستگاه ابرخازن-باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF دارای سهم خازنی و فارادیک است. قابل ذکر است که دستگاه برای مدت طولانی دشارژ می‌شود و بنابراین ظرفیت بالایی دارد، که نشان دهنده رفتار باتری مانند آن سیستم است.

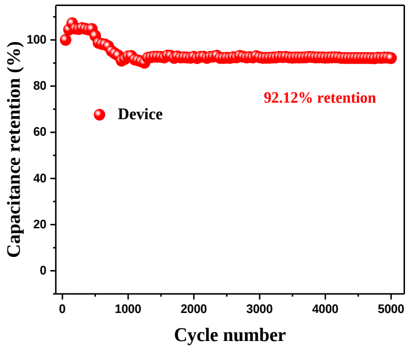
ظرفیت ویژه قابل توجهی از Fg^{-1} ۳۱۹ در تراکم جریان Ag^{-} ۱ برای دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF بدست آمد که به‌دلیل ساختار اسفنجی و متخلخل Az-GA و وجود حفره‌ها و سطح بزرگ Try-Ni-MOF می‌باشد.

همچنین، توانایی دستگاه نامتقارن در حفظ ظرفیت Fg^{-1} ۸۹ در تراکم جریان Ag^{-1} ۲۰ نشان دهنده عملکرد عالی آن در جریان-های بالا است.



نمودار ۳ داده‌های GCD دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF را در مقادیر مختلف جریان از Ag^{-1} ۱ تا ۲۰

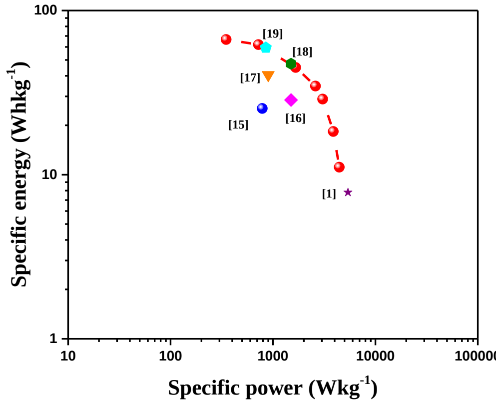
نمودار ۴ پایداری طولانی مدت دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF را با تراکم جریان Ag^{-1} ۱۰ بیش از ۵۰۰۰ سیکل نشان می‌دهد. قابل ذکر است، این دستگاه با حفظ ۹۲,۱۲٪ از ظرفیت ویژه اولیه، پایداری الکتروشیمیایی خوبی را نشان می‌دهد.



نمودار ٤ پایداری طولانی مدت دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF را با تراکم جریان Ag^{-1} ۱۰

چگالی انرژی (E) (wh kg^{-1}) و چگالی توان (P) (w kg^{-1}) دو پارامتر بسیار مهم در ابرخازن‌ها و باتری‌ها هستند که کارآرایی یا بازده عملی آن‌ها را تعیین می کنند. با استفاده از منحنی ریگون

(نمودار ۵)، رابطه بین چگالی انرژی و چگالی توان دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF بررسی شد و عملکرد آن با عملکرد سایر دستگاه ها مقایسه شد.

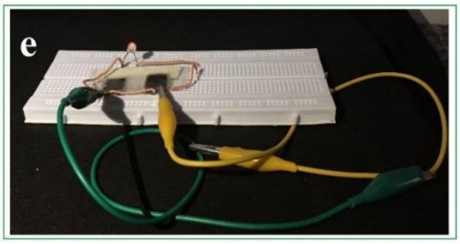


نمودار ۵ منحنی ریگون دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF

حداکثر چگالی انرژی دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF در تراکم جریان ۱ Ag^{-1} در محلول الکترولیت ۳ مولار KOH تعیین شد که ۶۶,۵۵ wh kg^{-1} با چگالی توان ۳۴۹ w kg^{-1} است. در تراکم جریان ۲۰ Ag^{-1}، چگالی انرژی و چگالی توان دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF به ترتیب ۱۱,۱۱ wh kg^{-1} و ۴,۴۵ Kw kg^{-1} ثبت شد.

ظرفیت بالای این سیستم عالی است و در مقایسه با سایر سیستم‌های باتری و ابرخازن که قبلاً گزارش شده بود، عملکرد و انرژی بالایی را نشان می‌دهد، به‌عنوان مثال، ZCNM–NS//AC (باتری–ابرخازن ترکیبی، ۲۵,۳ wh kg^{-1} در ۰,۷۸۷ Kw kg^{-1}) [۱۵]، CoNi–MOF//AC (ابرخازن نامتقارن، ۲۸,۵ wh kg^{-1} در ۱۵۰۰ w kg^{-1}) [۱۶]، GONc/RGO (ابرخازن نامتقارن، ۴۰,۵ wh kg^{-1} در ۹۰۰ w kg^{-1})، [۱۷] $Fe_3C/CF//Ni_{4.5}Co_{4.5}$– سلنید نانوسیم/NPCC (باتری–ابرخازن، ۴۷,۴ wh kg^{-1} در ۱۵۰۰ w kg^{-1})، [۱۸] Cd–GA//$Ni(OH)_2$ (ابرباتری نیکل، ۷,۸ wh kg^{-1} در ۵۴۰۰ w kg^{-1})، [۱] و Ni_3S_2/NiV–LDH/rGO/NF//AC (ابرخازن نامتقارن، ۵۹,۴ wh kg^{-1} در ۸۵۲ w kg^{-1})، [۱۹].

برای نشان دادن کاربرد واقعی ابرخازن‌ها، ما دو ابرخازن Az-GA//Try-Ni-MOF را به‌صورت سری به هم متصل نموده و از آن برای روشن کردن دیود (LED) استفاده نمودیم. همانگونه که در شکل ۳ نمایش داده شده، دو دستگاه ابرخازن-باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF متصل شده به هم به-صورت سری توانست یک لامپ LED قرمز ۸ میلیمتری را برای مدت بیش از ۳۰ دقیقه روشن نگه دارد. این امر نشان می‌دهد که سل طراحی شده در عمل توانست انرژی الکتروشیمیایی را در خود ذخیره کند.



شکل ۳ دو دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF متصل شده به هم به‌صورت سری

نتیجه گیری

به طور خلاصه، با استفاده از یک روش کم هزینه و سریع، دو ماده جدید، Az-GA و Try-Ni-MOF، یکی به‌عنوان یک الکترود منفی که دارای ویژگی‌های خازنی است و دیگری به-عنوان یک الکترود مثبت که دارای ویژگی‌های مشابه باتری است، مونتاژ شدند و یک دستگاه ابرخازن- باتری نامتقارن Az-GA//Try-Ni-MOF ساخته شد. این دستگاه با ظرفیت ویژه Fg^{-1} ۳۱۹ در تراکم جریان ۱ A g^{-1} و چگالی انرژی بالا wh kg^{-1} ۶۶,۵۵، با چگالی توان ۳۴۹ w kg^{-1} از خود نشان می‌دهد و ظرفیت ۹۲,۱۲٪ را پس از ۵۰۰۰ دوره در چگالی جریان A g^{-1} ۱۰ حفظ می‌کند. بعلاوه، نشان داده شد که دستگاه ساخته شده می‌تواند یک LED را روشن کند، که نشان دهنده کاربرد عملی آن به‌عنوان یک دستگاه ابرخازن- باتری است.

تقدیر و تشکر

به رسم ادب از آقایان دکتر صادق خزل پور و دکتر مهدی مالمیر که در این کار مرا همراهی و کمک کردند، تشکر می-شود.

منابع

[1] Larcher D., Tarascon J.M., Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. Chem. 7:*19–29 (2015).

[2] Zhang K., Han X., Hu Z., Zhang X., Tao Z., Chen J., Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev. 44:* 699–728 (2015).

[3]Chen G.Z., Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 23:* 245–255 (2013).

[4]Vatamanu J., Hu Z., Bedrov D., Perez C., Gogotsi Y., Increasing energy storage in electrochemical capacitors with ionic liquid electrolytes and nanostructured carbon electrodes, *J. Phys. Chem. Lett. 4:* 2829–2837 (2013).

[5]Hu D., Peng C., Chen G.Z., Nn100849D. *ACS Nano. 4:* 4274–4282 (2010).

[6]Akinwolemiwa B., Peng C., Chen G.Z., Redox Electrolytes in Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc. 162:* A5054–A5059 (2015).

[7]Makino S., Shinohara Y., Ban T., Shimizu W., Takahashi K., Imanishi N., Sugimoto W., 4 V Class Aqueous Hybrid Electrochemical Capacitor With Battery-Like Capacity, *RSC Adv. 2:* 12144–12147 (2012).

[8]Shimizu W., Makino S., Takahashi K., Imanishi N., Sugimoto W., Development of a 4.2 v aqueous hybrid electrochemical capacitor based on MnO2 positive and protected Li negative electrodes, *J. Power Sources. 241:* 572–577.(2013).

[9]Shi Z., Zhang J., Wang J., Shi J., Wang C., Effect of the capacity design of activated carbon cathode on the electrochemical performance of lithium-ion capacitors, *Electrochim. Acta. 153:* 476–483 (2015).

[10]Sivakkumar S.R., Nerkar J.Y., Pandolfo A.G., Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors, *Electrochim. Acta. 55:* 3330–3335 (2010).

[11]Hung C.J., Lin P., Tseng T.Y., High energy density asymmetric pseudocapacitors fabricated by graphene/carbon nanotube/MnO2 plus carbon nanotubes nanocomposites electrode, *J. Power Sources. 259:* 145–153 (2014).

[12]Komatsu D., Tomai T., Honma I., Enhancement of energy density in organic redox capacitor by improvement of electric conduction network, *J. Power Sources. 274: 412–416* (2015).

[13]Panero S., Spila E., Scrosati B., On the use of ionically conducting membranes for the fabrication of laminated polymer-based redox capacitors, *J. Electroanal. Chem. 396:* 385–389 (1995).

[14]Verma R.U., Generalized relaxed proximal point algorithms involving relative maximal accretive models with applications in Banach spaces, *Commun. Korean Math. Soc. 25:* 313–325 (2010).

[15]Meng Y., Yu D., Teng Y., Qi H., Liu X., Wu Y., Zhao X., Liu X., Coating of the NiMoO4 nanosheets on different-morphology ZnCo2O4 nanoarrays on Ni foam and their application in battery-supercapacitor hybrid devices, *J. Energy Storage. 29:* 101195 (2020).

[16]Deng T., et al., Vertically co-oriented two dimensional metal-organic frameworks for packaging enhanced supercapacitive performance, *Commun. Chem*. 1 (2018).

[17]Prakash D., Manivannan S., Unusual battery type pseudocapacitive behaviour of graphene oxynitride electrode: High energy solid-state asymmetric supercapacitor, *J. Alloys Compd. 854:* 156853 (2021).

[18]Wang C., et al., Ni-Co selenide nanowires supported on conductive wearable textile as cathode for flexible battery-supercapacitor hybrid devices, *Chem. Eng. J. 400:* 125955 (2020).

[19]Wang,R. et al., Design and fabrication of free-standing Ni3S2/NiV-LDH nanosheets arrays on reduced graphene oxide/Ni foam as a novel electrode for asymmetric supercapacitor, *Appl. Surf. Sci. 526:* 146641.(2020).

Design and Construction of High-Performance Supercapattery (Combination of Supercapacitor and Rechargeable Battery)

Tahereh Sadeghian [a], Jalal Arjomandi [a], Seyed Mahdi Khoshfetrat [b]

[a] *Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University*

[b] *Faculty of Chemistry, Ayatollah Boroujerdi University*

Abstract*:*

In the 21st century, due to the production and consumption of energy based on the combustion of fossil fuels, a dire economic and environmental outlook has set the world today. Accordingly, the production and storage of electrochemical energy has always been one of the alternatives to these fuels as sources of energy and power. Types of Supercapacitors include pseudocapacitors, electrochemical double layer capacitors (EDLC) and hybrid systems. In supercapacitors based on the formation of an electric double layer (carbon compounds), no redox reaction occurs and this mechanism has a completely capacitive effect While pseudocapacitors are supercapacitors that rely on Faraday reactions, Faraday reactions rely on the oxidation behavior and very rapid reduction of some oxidation-reduction pairs. Hybrid capacitors take advantage of both EDLC and pseudocapacitor systems to improve performance and efficiency. In fact, hybrid capacitors use Faraday and non-Faraday reactions simultaneously to store charge, thus having a much higher energy density and power than EDLCs without significantly reducing their cycle life that Here they are known as Supercapattery. To this aim, herein, azure A/3D graphene aerogel (Az–GA), and trypan –nickel -Metal-Organic Frameworks (Try–Ni-MOF) nanosheet array redox active electrodes are fabricated via a hydrothermal method and used in an asymmetric supercapattery. The as-prepared asymmetric device shows a high specific capacitance of 319 F g^{-1} at 1 A g^{-1}, a specific energy of 66.55 Wh kg^{-1}, a specific power of up to 4.45 kW kg^{-1}, and a higher capacity retention of 92.12% after 5000 charge–discharge cycles at 10 A g^{-1}. This device exhibits a represents a promising strategy toward safe and sustainable energy storage devices.

Keywords: Azure A/3D graphene aerogel; Trypan –Nickel -Metal-Organic Frameworks; Supercapacitors; Electrochemical double layer capacitors; Supercapattery

*Corresponding author: j_arjomandi@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۲۲

بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند هیدرازونی جدید محلول در آب و کمپلکس روی آن

لیلا شکری لک ، سید ابوالفضل حسینی یزدی، آزاده میرزا احمدی

دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در این کار پژوهشی ابتدا مشتق ایمیدازولیم دار سالسیل آلدهید بعنوان پیش ماده تهیه گردید. سپس ازواکنش این پیش ماده با پیریدین هیدرازید لیگاند شیف باز محلول در آب L^{PY} سنتز شده و توسط روش های FTIR,^{13}CNMR,^{1}HNMR مورد شناسایی قرار گرفت. از واکنش لیگاند سنتز شده در حلال اتانول ,با نمک روی (II) کلرید کمپلکس آن سنتز شده و توسط روش های FT-IR, UV-Vis مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین در این کارپژوهشی فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند شیف باز و کمپلکس روی باروش حذف رادیکال DPPH مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر IC_{50} بدست آمده حاکی ازآن است که فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند سنتزی نسبت به کمپلکس بهتر است.*

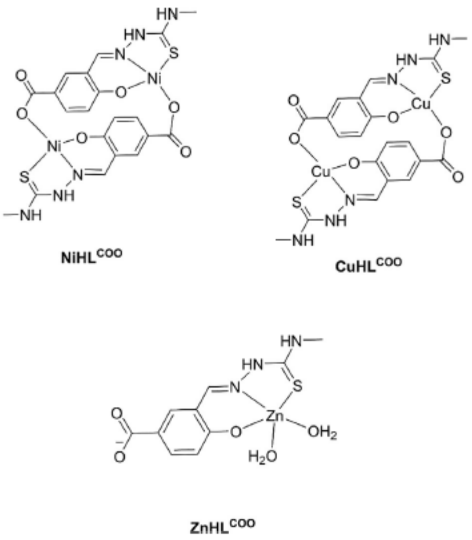
واژه های کلیدی: *خاصیت آنتی اکسیدانی، لیگند هیدرازونی ،کمپلکس روی ، لیگاند شیف بازمحلول درآب*

مقدمه

کمپلکس های فلزات برپایه ی لیگاند های هیدرازونی بیشترین توانایی را در مهار سلول های سرطانی دارند.و دارای فعالیت آنتی اکسیدانی خوبی هستند . بدن انسان دارای سیستم پیچیده ای از دفاع آنتی اکسیدانی آنزیمی و غیر آنزیمی طبیعی است که اثرات مضر رادیکال های آزاد و سایر اکسید کننده ها را خنثی میکند. رادیکال های آزاد باعث ایجاد اختلال شناختی خفیف , بیماری آلزایمر , سرطان و ... می شود . شواهد اساسی نشان میدهد که غزا های حاوی آنتی اکسیدان ها و احتمالا مواد مغذی حاوی آنتی اکسیدان ممکن است از اهمیت ویژه ای در پیشگیری از بیماری برخوردار باشند.[1] تیوسمی کاربازون ها طیف گسترده ای از ترکیبات شیمیایی را تشکیل می دهند که دارای فرم $R^1R^2C{=}N{=}NH||(C{=}S)\backslash\backslash NR^3R^4$ هستند . TSCها و مجموعه های آنها سالها نه تنها بدلیل خصوصیات ساختاری جالب توجه آنها بلکه به دلیل طیف گسترده ی بیولوژیکی آنها مورد توجه محققان قرار گرفته است. از جمله فعالیت های تیوسمی کاربازون ها می توان به فعالیت های ضد باکتریایی, ضد قارچی ,و ضد سرطانی آنها اشاره نمود. حلالیت پایین کمپلکس های تیو سمی کاربازون در محیط آبی باعث محدودیت در مطالعات بیولوژیکی آنها می شود. یکی از چالش های موجود در این زمینه طراحی تیوسمی کاربازون های جدید با قابلیت کیلیت کنندگی بالا و حلالیت زیاد آن در آب می باشد [۲]. یکی از راه ها برای افزایش حلالیت در این لیگند ها اضافه کردن گروه سولفونات (SO_3^-) میباشد. این لیگند ها و نیز کمپلکس های آنها با Ni(II),Cu(II), Zn(II) حلالیت خوبی در آب داشته و دارای

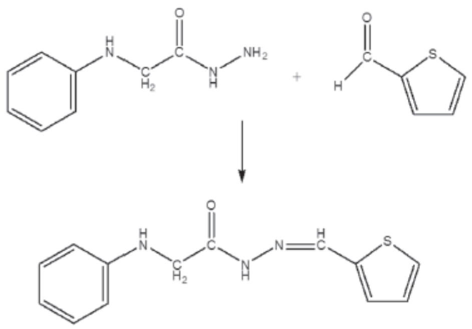
*hosseiniyazdi@yahoo.com

پایداری خوبی هم میباشد[۳]. همچنین برای بالا بردن حلالیت آبی این لیگاند ها از گروه های کربوکسیلاتی میتوان استفاده کرد. میتوان اثر این گروه ها را در زمینه ی افزایش حلالیت آبی لیگاند های تیوسمی کاربازون و پایداری و نیز ضد سرطانی بودن آنها مورد بررسی قرار داد



یکی از مشکلات در مطالعات تجربی, یافتن کمپلکس های محلول در آب میباشد زیرا در مطالعات بیولوژیکی ما نیازمند چنین کمپلکس هایی هستیم. از این رو قابلیت تیو سمی کاربازون ها برای محلول در آب بودن جالب توجه محققان بوده است جالب توجه است که کوردینه شدن تیو سمی کاربازون ها با یون های فلزی در افزایش یا کاهش فعالیت لیگاند ها تاثیرگزار میباشد.[۴]

در یک کار پژوهشی محققان سنتز لیگاندی به نام H_2L را مورد بررسی قرار داده و کمپلکس های فلزات واسطه ی آن را مورد بررسی قرار داده اند. همچنین در این کار پژوهشی در بررسی لیگاند های هیدرازونی متوجه شدند در این لیگاند ها خاصیت مهار خورندگی بدلیل داشتن پیوند نیتروژن نیتروژن و وجود ایمین وجود دارد[۵].



در یک کار پژوهشی هیدرازون ها و فعالیت آنتی اکسیدانی آنها مورد بررسی قرار گرفته است . نتایج نشان میدهد هیدرازون ها و کمپلکس های فلزی عناصر واسطه فعالیت آنتی اکسیدانی خوبی دارند[۶]. دربررسی فعالیت های آنتی اکسیدانی در یک کار پژوهشی از روش مهار رادیکال های آزاد DPPH استفاده شده و از آسکوربیک اسید بعنوان یک استاندارد استفاده شده است[۷]. بررسی ها نشان میدهند یک روش برای تست کردن توانایی آنتی اکسیدانی در معرض قرار دادن آنتی اکسیدان در برابر ROS میباشد. از منابع ROS می توان به نور UV, یون های فلزی و غیره اشاره نمود.[۸]

DPPH یک رادیکال آزاد پایدار بوده و در دمای اتاق نیز پایدار میباشد. همچنین بررسی ها نشان میدهد فعالیت آنتی اکسیدانی لیگند های سمی کاربازون و کمپلکس های سنتزی آن ها با استفاده از روش های DPPH وFRAP اندازه گیری شده است. در این کار پژوهشی با افزودن استخلاف متیل ایمیدازولیوم به سالسیل آلدهید پیش ماده ی محلول در آب تهیه و از واکنش تراکمی این پیش ماده با بنز هیدرازید ۴ -پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید لیگند شیف باز و محلول در آب ,L^{PY} را سنتز و شناسایی گردید. از واکنش نمک کلرید فلزات مس (II) ,روی (II),نیکل (II) با لیگاند های سنتزی مذکور ,کمپلکس مورد نظر سنتز و توسط تکنیک های فیزیکو شیمیایی مورد شناسایی قرار گرفت . در نهایت تمامی ترکیبات سنتزی از نقطه نظر خواص آنتی اکسیدانی به روش حذف رادیکال آزاد DPPH سنجش و ارزیابی گردیدند.

بخش تجربی

لیگاند شیف باز ۴ -پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید از واکنش مول به مول سالسیل آلدهید ایمیدازولیوم با و ۴ -سفید رنگ بدست آمد. و توسط FT-IR,[1]HNMR,[13]CNMR مورد شناسایی قرارگرفتند. از واکنش لیگاند سنتز شده با نمک های کلرید مس (II) و کلرید روی (II) در حلال اتانول به روش باز روانی سنتز شد. .برای بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند های سنتز شده روش حذف رادیکال آزاد ۲و۲-دی فنیل -۱-پیکریل هیدرازیل (DPPH) بکار برده شد. روش DPPH توسط ترکیبات سنتزی طبق روش بلوییس انجام شد و آسکوربیک اسید به عنوان آنتی اکسیدان استاندارد مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین محلول لیگاند و کمپلکس ها در غلظت های مختلف در حلال آب تهیه شدند و ۱ میلی لیتر از محلول با غلظت معین به ۱ میلی لیتر از DPPH اضافه شد. سپس بمدت ۲۰ دقیقه در دمای ۳۷ در انکیباتور قرار داده شد. به عنوان کنترل جذب محلول بلانک (۱ میلیتر از محلول ۰٫۱ مولار DPPH به اضافه ی ۱ میلی لیتر آب مقطر) در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه گیری شد.قدرت حذف رادیکال با عبارت IC_{50} بیان شده و درصد قدرت حذف رادیکال RSA% طبق معادله ی زیر محاسبه گردید.

نتایج و بحث

DPPH دی فنیل پیکریل هیدرازید یک رادیکال آزاد پایدار میباشد که براحتی در محیط از بین نمی رود.در این روش با استفاده از این ماده خاصیت آنتی اکسیدانی مواد مورد بررسی قرار گرفتند . غلظت های مختلفی از مواد سنتزی مورد بررسی قرار گرفته و با DPPH, وارد واکنش شدند . بررسی ها نشان داد که کوردیناسیون فلز به لیگاند فعالیت آنتی اکسیدانی لیگاند را افزایش داده است. در جداول ۱ و۲ برخی از فرکانسهای ارتعاشی لیگاند و کمپلکس ها آورده شده است.

جدول ۱- فرکانس ارتعاشی بعضی از گروه های مهم در لیگاند

طول موج ارتعاشی	گروه ارتعاشی
۱۶۱۹	C=N
۳۲۳۶	N-H
۱۶۷۶	C=O
۲۹۸۰-۲۸۶۴	C-H

جدول ۲- فرکانس ارتعاشی بعضی از گروه های مهم در کمپلکس روی

طول موج ارتعاشی	گروه ارتعاشی
۱۶۲۳	C=N
۳۲۱۸	N-H
۱۶۸۳	C=O
۲۹۲۶-۲۸۵۶	C-H

DPPH بدلیل داشتن الکترون منفرد دارای جذب بسیار قوی ۵۱۷ نانومتر در ناحیه ی مریی میباشد که به محض جفت شدن این جذب از بین میرود.در این روش غلظت های مختلفی از ترکیبات سنتز شده با این رادیکال آزاد پایدار وارد واکنش شدند . همچنین در این روش از آسکوربیک اسید بعنوان استاندارد استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی آنتی اکسیدانی در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- بررسی خواص آنتی اکسیدانی ترکیبات

IC50 mg/lit	نمونه
50	L^{PY}
35	ZnL^{PY}
41	آسکوربیک اسید

نتیجه گیری

از مقایسه ی فرکانس ارتعاشی C=N در لیگند نسبت به کمپلکس روی به این نتیجه می رسیم که فرکانس C=N در لیگاند از ۱۶۱۹ به ۱۶۲۳ در کمپلکس روی تغییریافته که نشان دهنده ی کوئوردیناسیون فلز روی از طریق جفت الکترون غیرپیوندی ایمینی نیتروژن به لیگند است. مقادیر IC_{50} بدست آمده از کمپلکس ZnL^{PY} ۳۵ میباشد , و این مقدار حاکی ازآن است

که فعالیت آنتی اکسیدانی کمپلکس روی نسبت به لیگاند L^{PY} که مقدار IC_{50} آن ۵۰ می باشد بهتر است .بنابراین از این مقایسه نتیجه می شود که فعالیت آنتی اکسیدانی با کوردینه شدن فلز به لیگاند افزایش میابد. برای بررسیهای بیشتر جهت تعیین مکانیسم عملکرد ترکیبات بعنوان آنتی اکسیدان بررسیهای بیشتر از جمله بررسی الکتروشیمی لیگاند و کمپلکس ها و نیز بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی ترکیبات در محیط های اسیدی و خنثی نیز ضرورت دارد.

تقدیر و تشکر

این مطالعه حاصل فعالیت حمایت پژوهشی نویسندگان بوده که با حمایت دانشگاه تبریز صورت گرفته است.

منابع

[1] Alam, M. N, British,N.J.and Rafiquzzaman,M. Reviw on in vivo and in vitro methods evaluation of antioxidant activity. *Saudi pharmaceutical journal 21(2): 1*43-152 (2013).

[2] Hosseini-Yazdi S.A. Mirzaahmadi A. Khandar, A. A. Mahdavi M Rahimian. Eigner V. Dušek M. Zarrini G. *Coppr,nickel and zinc complexe*s of newwater–soluble thiosemicarbazone ligand *,Journal of Molecular Liquids, 248:* 658-667 (2017).

[3] Mirzaahmadi A. Hosseini-Yazd S. A. Safarzadeh E. Baradaran, B. Samolova E. Dusek M. *New series of water-soluble thisemicarbazone*and their copper(II) complexes as potentially promising anticancer compounds, *Journal of Molecular Liquids, 293:* 111-12 (2019).

[4] Jenabi Sardroud S.S.A., Hosseini-Yazdi, M. Mahdavi. M Poupon. E Skorepova, *synthesis, characterization and invitro evaluation* of anticancer activity of anew water-soluble thiosemicarbazone ligand and its complexes, *Polyhedron, 175:* 114-218 (2020).

[5] Hosseini-Yazdi S. A. Mirzaahmadi A. Khandar A. A. Eigner V. Dušek M, Mahdavi. Soltani S. Dehghan G. *synthesis,characterization and in vitro biological activities of new water-soluble copper(II),zinc(II),and nickel(II) complexes with sulfonate-substituted schiffbase ligand, Inorganica Chimica Acta 458:* 171-180 (2017).

[6] Aly S.A. Fathalla S.K. preparation,charactrizatio,of some transision metal complexes of hydrazine derivatives and their antibacterial and antioxidant activitie, *Arabian Journal of Chemistry*, 1878-5352 (2019).

[7] Chang H.Q. Jia,Lia L. Xu J. Wu W.N. Zhu T.F. , Chen R.H. Ma T.L. Wang T. syntheses,crystal structures antitumor and antioxidant activities of two hydrazide-hydrazone-based transition of metal complexes, *Transition Metal Chemistry, 40(5):* 485-491 (2015).

[8] Hotta H. Nagano S. Ueda M. Tsujino Y. Koyaman J. Osakai, T. *Higher redical scavenging activities of polyphenolic antioxidants can be ascribed to chemical reactions following their oxidation, Biochim Biophys Acta, 1572(1):* 123-32, (2002).

Investigation of Antioxidant Activity of Hydrazonic Ligand and it's Zinc Complex

Leila Shokri Lak, Seyed Abolfazl Hoseini Yazdi, Azade Mirzaahmadi

Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract*:*

In this research work, first the imidazolium derivative of salicylic aldehyde was prepared as a precursor. Then, from the reaction of this precursor with pyridine hydrazide, new water-soluble Schiff base ligand L^{PY} was synthesized and characterized by methods such as FTIR, ^{13}CNMR and ^{1}HNMR. From the reaction of the ligand in ethanol solvent with zinc (II) chloride it's complex was synthesized and identified by FT-IR and UV-Vis. Also in this study, the antioxidant activity of Schiff base ligand and zinc complex investigated by DPPH radical scavenging method. The results showed that the ligand exhibit low IC_{50} against DPPH radical compared to the zinc complex.

Keywords: Antioxidant property; Hydrazonic ligand; Zinc complex; Water soluble Schiffbase ligand

*Corresponding author: hosseiniyazdi@yahoo.com

مقاله ۱۱۲۴

مطالعه مقایسه ای استخراج عصاره‌ی آنتی‌اکسیدانی از گیاه *Nepeta racemosa* L. با روش‌های اعمال میدان الکتریکی و کمک شده با امواج ماوراءصوت

سحر محرمی، حسین هاشم پور*

گروه شیمی- دانشکده علوم پایه- دانشگاه شهید مدنی آذربایجان- تبریز- ایران

چکیده: *نپتا یکی از جنس های مهم خانواده‌ی لامیاسه است و شامل ۲۵۰ گونه است که در سراسر طبیعت دنیا یافت می شود. Nepeta rasemoca یکی از گونه های اندمیک این جنس است. این گونه فعالیت های بیولوژیکی دارد و در طب سنتی استفاده می شود. در این پژوهش، عصاره های N. rasemoca رشد کرده در ایران که از کوه سبلان استان اردبیل جمع آوری شده، توسط روش استخراج کمک شده با امواج ماوراءصوت (UAE) و استخراج با اعمال میدان الکتریکی (EF) تهیه شدند. عصاره‌های روش استخراج با امواج ماوراءصوت با استفاده از روش پاسخ سطح بهینه‌سازی شد.قدرت آنتی اکسیدانی در عصاره‌های روش استخراج با اعمال میدان الکتریکی نیز با بررسی تاثیرات فاصله‌ی الکترودها و ولتاژ اعمال شده بهبود یافت. فعالیت آنتی‌اکسیدانی گیاه مورد مطالعه اندازه‌گیری شد. نتایج این دو روش با یکدیگر و روش خیساندن مقایسه شد. مقدار AAI اندازه گیری شده برای عصاره‌ی بهینه در روش استخراج با امواج ماوراءصوت برابر ۱/۶۹ و در روش استخراج با اعمال میدان الکتریکی ۲/۵۹ بود پس با توجه به نتایج روش اعمال میدان الکتریکی بازده بالاتری برای پارامتر AAI نسبت به UAE دارد.*

واژه های کلیدی: *Nepeta racemosa L* *، استخراج کمک شده با امواج ماوراصوت، استخراج با اعمال میدان الکتریکی ، خاصیت آنتی اکسیدانی، بهینه سازی*

مقدمه

جنس نپتا یکی از جنس‌های خانواده‌ی Lamiaceae (نعناعیان) است که با عنوان پونه‌سا نیز شناخته می‌شود. گونه‌ی *Nepeta racemosa* گیاهی است پایا، معطر، به ارتفاع ۶۰-۴۵ سانتی متر، کرک پوش، با رنگ‌های سبز کم‌رنگ یا روشن و زنده. پشت آن‌ها کم‌رنگ، با رگ‌برگ‌های برجسته و پوشیده از کرک‌های خز مانند اند. گل‌های آن بنفش-آبی یا بنفش-نیلی رنگ هستند. موسم گل‌دهی این گونه در اردیبهشت و خرداد است [۱].

جنس نپتا شامل حدود ۲۵۰ گونه‌ی توزیع شده در مناطق مرکزی و جنوبی اروپا، آسیا و خاورمیانه است [۲]. در نقاط مختلف ایران هفتاد و نه گونه از آن ثبت شده است [۳]. از این تعداد ۳۱ گونه بومی ایران هستند [۴]. از جنس نپتا ترکیبات فعال مانند سزکوییترپن‌ها، مونوترپن‌ها، مشتقات نپتالاکتون‌ها، فلاونوئیدها، فنولیک‌اسیدها و...گزارش گردیده‌است [۲و۵]. همچنین این گیاهان اغلب در اسانس دارای منتول هستند و از قدیم آن‌ها را مقوی معده و ضداسپاسم دانسته‌اند و به صورت عرق یا جوشانده مصرف می‌کرده‌اند[۶].

فنل‌ها و ترکیبات پلی‌فنلی، به طور گسترده در محصولات غذایی حاصل از منابع گیاهی یافت می شوند. نشان داده شده است که آنها دارای فعالیت های آنتی اکسیدانی قابل توجهی هستند. در

*Hashempour@azaruniv.ac.ir

نتیجه وجود این ترکیبات در عصاره‌های مورد بررسی نشانگر نقش مهم آنها در گیاه است [۷]. می‌توان گفت پتانسیل قابل قبول فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی در این گیاه آن را به منبع قدرتمندی برای آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی تبدیل می‌کند که خطر ابتلا به بیماری‌ها را کاهش داده و جایگزین آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی برای استفاده در صنایع غذایی و دارویی می‌گردد [۸].

هدف این پژوهش بررسی عصاره‌های قطبی حاوی ترکیبات فنولی با قدرت آنتی‌اکسیدانی از گیاه *Nepeta racemosa* است. این امر با دو روش استخراج کمک شده با امواج ماوراءصوت و نیز روش اعمال میدان الکتریکی صورت گرفته است.

بخش تجربی

گیاه مورد مطالعه از دامنه ی کوه سبلان واقع در استان اردبیل از ارتفاع حدود ۳۶۰۰ متری از سطح دریا جمع آوری شده است. این گونه‌ی گیاهی پس از شناسایی، به دور از نور مستقیم خورشید در سایه خشک و سپس با استفاده از آسیاب پودر گردید. بخش مورد استفاده اندام هوایی گیاه است.

در روش خیساندن، ۱ گرم از پودر همراه با ۳۰ میلی لیتر حلال درون یک ارلن به مدت ۲۴ ساعت ساکن قرار داده شد. سپس طی مراحل فیلتراسیون ،حلال پرانی با روتاری و دستگاه آون حلال آن خشک گردید. نمونه جمع آوری و برای آنالیز درون یخچال نگهداری شد.

روش استخراج با امواج ماوراءصوت در محدوده‌ی ۱۰MHz تا ۲۰KHz انجام می‌گیرد. ۱ گرم از گیاه پودر شده است با مقدار مشخصی از حلال (با توجه به مقادیر تعیین شده در RSM) درون حمام اولتراسونیک قرار داده شد. پس از اتمام زمان عصاره‌های به دست آمده با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و برای تبخیر حلال و تغلیظ نمونه به دستگاه تبخیرکننده‌ی دوار و سپس آون منتقل شد. عصاره‌های به دست آمده جمع آوری و برای آنالیز درون یخچال نگهداری شد. برای بهینه سازی این استخراج از روش رویه‌ی پاسخ (RSM) استفاده شد. بر اساس طراحی آزمایش با این روش، ۲۰ آزمایش پیشنهاد شد و هر عصاره مطابق با شرایط پیشنهاد شده آماده سازی گردید.

برای استخراج به روش اعمال میدان الکتریکی، چهار مخزن از جنس پلکسی‌گلس تهیه شد در این روش از جریان برق با مقادیر ولتاژ ۴۰ ، ۵۰ و ۶۰ ولت برای استخراج مواد موثره استفاده شده است. در فرایند استخراج ۱ گرم از پودر گیاه توزین و درون مخزن منتقل شد. الکترودهای مورد استفاده جهت استخراج، صفحاتی از جنس گرافیت و مساحت تماس آن ها با حلال برابر ۲۳۰cm است و فاصله‌ی الکترودها در مخازن ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ سانتی متر تنظیم گردید. مقدار مشخصی از حلال با در نظر گرفتن سطح تماس الکترودها (به ترتیب ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ میلی لیتر) بر روی آن اضافه گردید. الکترودها به منبع تغذیه متصل و به مدت ۵ دقیقه تحت اعمال ولتاژ قرار گرفتند. عصاره‌های به دست آمده فیلتر شده و برای تبخیر حلال و تغلیظ نمونه به دستگاه تبخیرکننده‌ی دوار و سپس آون منتقل شد. عصاره‌های به دست آمده جهت آنالیزهای بعدی در یخچال نگهداری شدند.

دستورالعمل اندازه‌گیری خواص آنتی‌اکسیدانی با اقتباس از روش برند–ویلیامز و همکاران با کمی تغییر مورد استفاده قرار گرفت [۹]. برای اندازه‌گیری ابتدا غلظت‌های مختلفی از عصاره ها تهیه شدند. سپس میکروپلیت با محلول عصاره و محلول DPPH پر شد. به مدت ۴۵ دقیقه در تاریکی قرار داده شد. نهایتا نمونه ها در ۵۱۷nm مقدار جذب نمونه ها اندازه گیری شد. اندازه گیری خاصیت آنتی اکسیدانی برای هر نمونه ۳ بار تکرار شد. با استفاده از داده‌های حاصل، پارامتر درصد بازداری برای هر یک از غلظت ها با رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\%\, Inhibition = \left(\frac{A_{Control} - A_{Sample}}{A_{Control}}\right) \times 100$$

در مرحله‌ی بعد، نمودار درصد بازداری بر حسب غلظت رسم شده و معادله‌ی خط به دست می آید. پارامتر IC_{50} از جایگذاری در معادله‌ی خط حاصل می شود. همچنین برای استاندارد نمودن روش و حذف خطاهای مربوط به DPPH، عدد جذب DPPH در معادله‌ی خط نمودار کالیبراسیون جذب بر حسب غلظت DPPH

قرار داده می‌شود. در مرحله‌ی آخر ضریب فعالیت آنتی اکسیدانی (AAI) با فرمول زیر محاسبه و گزارش می‌شود:

$$AAI = \frac{Final\ concentration\ of\ DPPH(^{\mu g}/_{ml})}{IC_{50}(^{\mu g}/_{ml})}$$

نتایج و بحث

نتایج به دست آمده از عصاره‌ای که با روش خیساندن استخراج شد، با انجام تست تعیین قدرت آنتی‌اکسیدانی مقدار IC_{50} آن برابر ۱۱۰/۷۷μg/ml و مقدار پارامتر AAI برابر با ۱/۴۹ تعیین شد.

در استخراج کمک شده با امواج ماوراءصوت مدل‌سازی رویه‌ی پاسخ به روش CCD جهت طراحی آزمایش‌ها برای رسیدن به شرایط بهینه‌ی عصاره‌گیری و اندازه‌گیری خواص آنتی-اکسیدانی استفاده شد. بر اساس این روش، ۲۰ آزمایش طراحی شد و در شرایط پیشنهاد شده، انجام گردید. نتایج حاصل در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مقادیر قدرت آنتی اکسیدانی عصاره ها با UAE

شماره آزمایش	IC_{50} (μg/ml)	AAI
۱	۸۴/۵۹	۱/۲۰
۲	۶۹/۷۷	۱/۱۸
۳	۹۳/۹۸	۱/۲۶
۴	۱۰۹/۴۵	۱/۲۵
۵	۱۱۸/۸۳	۱/۰۶
۶	۱۳۰/۲۸	۱/۱۵
۷	۱۴۸/۶۴	۰/۷۷
۸	۸۱/۴۴	۱/۵۷
۹	۱۳۷/۱۲	۰/۹۵
۱۰	۱۰۵/۷۳	۱/۲۱
۱۱	۱۸۳/۵۵	۰/۵۷
۱۲	۶۸/۶۵	۲/۰۸
۱۳	۱۰۳/۸۹	۱/۲۹
۱۴	۷۵/۰۵	۱/۰۴
۱۵	۸۹/۵۰	۱/۲۲
۱۶	۹۲/۱۵	۱/۴۶
۱۷	۹۴/۰۵	۱/۳۷
۱۸	۹۰/۹۵	۱/۱۹
۱۹	۱۰۴/۱۲	۱/۲۰
۲۰	۹۲/۷۴	۱/۲۴

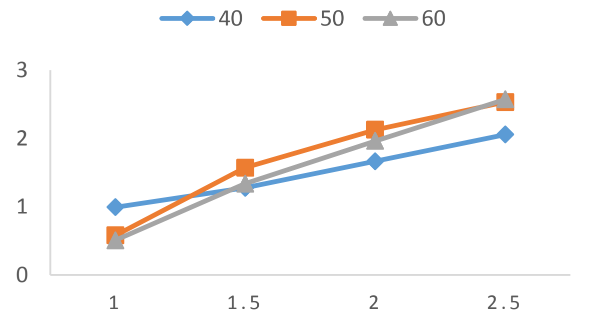
با در نظر گرفتن پیشنهادات ارائه شده‌ی نرم افزار RSM یک عصاره انتخاب و به عنوان عصاره‌ی بهینه استخراج و مورد ارزیابی قرار گرفت. در جدول ۲ شرایط استخراج ، مقادیر پیش بینی شده توسط نرم افزار و نیز نتایج تجربی گزارش شده است.

جدول۲- شرایط عصاره‌ی بهینه و نتایج پیش بینی شده و تجربی در پارامتر AAI

	زمان(دقیقه)	درصد متانول	نسبت حلال به گیاه	AAI
پیش بینی	۳/۷۲	۹۲/۳۳	۴۳/۱۴	۱/۷۱۴
تجربی	۳/۷۲	۹۲/۳۳	۴۳/۱۴	۱/۰±۶۹۲/۲۲

در استخراج با اعمال میدان الکتریکی بهینه سازی به روش one-factor-one-at-a-time صورت گرفت. عواملی که در این روش استخراج مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از: فاصله‌ی دو الکترود از هم و مقدار ولتاژ اعمال شده. با توجه به نتایج به دست آمده از بخش استخراج باامواج ماوراءصوت درصد متانول ۵۰، زمان ۵ دقیقه و نسبت حلال به گیاه با توجه به مساحت سطح تماس الکترودها برابر ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ در نظر گرفته شد.

نتایج کلی قدرت آنتی اکسیدانی در ولتاژها و فواصل مختلف در نمودار ۱ مقایسه شده است. با توجه به نمودار زیر عصاره‌ی بهینه‌ی دارای بیشترین قدرت آنتی‌اکسیدانی در فاصله‌ی ۲/۵ سانتی متری الکترودها از هم و در ولتاژهای ۵۰ و ۶۰ به دست آمده است. شرایط عصاره‌ی بهینه و مقدار AAI در جدول۳ آورده شده است.

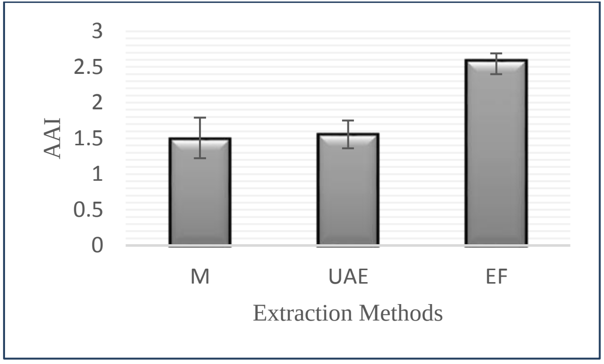


نمودار۱- مقایسه‌ی قدرت آنتی‌اکسیدانی بر حسب ولتاژ

جدول ۳- شرایط عصاره‌ی بهینه و نتایج تجربی برای پارامتر AAI

	زمان(دقیقه)	درصد متانول	نسبت حلال به گیاه	فاصله‌ی الکترودها	ولتاژ	AAI
تجربی	۵	۵۰	۷۵	۲/۵	۵۰	۲/۰±۵۹/۱۴
تجربی	۵	۵۰	۷۵	۲/۵	۶۰	۲/۰±۴۳/۱۹

هدف این پژوهش بررسی عصاره‌های قطبی محتوی ترکیبات فنولی دارای قدرت آنتی اکسیدانی گیاه *Nepeta racemosa* بود. عصاره گیری با استفاده از سه روش استخراج ماسراسیون، استخراج کمک شده با امواج ماوراءصوت و استخراج با اعمال میدان الکتریکی با ولتاژ پایین انجام گرفت. بر روی عصاره‌های هر سه روش تست تعیین قدرت آنتی‌اکسیدانی صورت گرفت. نمودار ۲ مقادیر قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های بهینه‌ی هر روش استخراج را نشان می‌دهد.



نمودار ۲- مقایسه‌ی قدرت آنتی اکسیدانی روش‌های استخراج

با توجه به نتایج، قدرت آنتی‌اکسیدانی در روش اولتراسونیک در مقایسه با ماسراسیون تغییر چندانی از خود نشان نداده است در حالی که تفاوت مقدار پارامتر AAI در روش اعمال میدان به طرز محسوسی افزایش یافته است.

با مقایسه‌ی زمان‌های استخراج هر یک از روش‌های عصاره-گیری و نیز نتایج به دست آمده، می‌توان دریافت روش اعمال میدان الکتریکی با زمان استخراج ۵ دقیقه در حالی که دارای بیشترین مقدار AAI است، یک روش کارآمد جهت استخراج محتوای آنتی‌اکسیدانی گیاه نپتا است. گرچه مصرف مقدار حلال بیشتر در استخراج با روش اعمال ولتاژ نسبت به باقی روش‌ها ممکن است یکی از معایب این روش در این تحقیق محسوب گردد.

یافته های این مطالعه مطابق با گزارشات منتشر شده ی پیشین از روش استخراج با اعمال میدان الکتریکی است. به عنوان مثال ، استخراج با EF پالسی (ولتاژ بالا) روی پوست‌پرتقال باعث افزایش استخراج نارینجین و هسپریدین از ۱ و ۱٫۳ میلی‌گرم در ۱۰۰ گرم به ۳٫۱ و ۴٫۶ میلی‌گرم در ۱۰۰ گرم نمونه می‌شود [۱۰]. استخراج محتوای قطبی از *Moringa oleifera* توسط استخراج با اعمال میدان پالسیمنجر به افزایش محتوای فنل و فعالیت آنتی‌اکسیدانی شد که با نتایج ما مطابقت دارد [۱۱]. در مطالعه‌ی دیگری ، فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ی *Picea abies* با استخراج توسط PEF افزایش یافت [۱۲]. بررسی روش استخراج EF، قدرت این روش را در حصول یک کیفیت عالی برای عصاره ها آشکار می‌سازد که با نتایج این مطالعه مطابق است. این یافته‌ها می‌تواند اثر EF را در آسیب رساندن به سطوح مواد گیاهی برای آزادسازی ترکیبات طبیعی که مطابق با مطالعات قبلی است ، توضیح دهد [۱۳].

نتیجه گیری

در این پژوهش عصاره‌های قطبی محتوی ترکیبات فنولی دارای قدرت آنتی‌اکسیدانی گیاه *Nepeta racemoca* مورد بررسی قرارگرفتند. عصاره‌گیری با استفاده از روش‌های استخراج خیساندن، کمک شده با امواج ماوراءصوت و استخراج با اعمال میدان الکتریکی با ولتاژ پایین انجام گرفت. برای هر دو روش تاثیر عوامل مختلف بر روی بازده و عملکرد بررسی شدند. داده‌های روش اولتراسونیک برای طراحی آزمایش بهینه سازی وارد نرم افزار RSM شد. در روش استخراج با اعمال میدان الکتریکی نیز با توجه به نتایج حاصل از تاثیر عوامل بررسی شدند. عصاره‌های هر سه روش از لحاظ قدرت آنتی‌اکسیدانی مورد ارزیابی قرار گرفتند. در نهایت نتایج نشان دهنده‌ی برتر بودن روش استخراج با اعمال میدان الکتریکی در مقایسه با دو روش دیگر بود.این مطالعه برای اولین بار کاربرد روش استخراج EF برای اندازه‌گیری قدرت آنتی‌اکسیدانی جنس *Nepeta* و خصوصاً *Nepeta racemosa* راگزارش می کند. عصاره به دست آمده با این روش از نظر فعالیت آنتی اکسیدانی برای غذاها و کاربردهای صنایع پیشنهاد می شود و از کیفیت بالایی برخوردار هستند.

منابع

[۱] علی، ز.، گیاهان دارویی. انتشـــارات دانشـــگاه تهران. جلد چهارم. ۱۳۶۹. صفحه ۴-۱.

[2] Kaya A., Demirci B., Baser K.H.C., Micromorphology of glandular trichomes of Nepeta congesta Fisch. & Mey. var. congesta (Lamiaceae) and chemical analysis of the essential oils. *S. Afr. J. Bot. 73 (1):* 29-34 (2007).

[3] Talebi M., Ghorbani Nohooji M., Yarmohammadi M., Azizi N., Matsyura A., Trichomes morphology and density analysis in some Nepeta species of Iran. *Mediterr. Bot. 39(1):* 51-62 (2018).

[4] Farjam M.H., Antibacterial activity and composition of essential oil of Nepeta pungens Benth. from Iran. *J. Appl. Pharm. Sci. 2(4):* 103-105 (2012).

[5] Sharma A., Singh, D., Phytochemical composition of essential oils isolated from different species of genus Nepeta of labiateae family: a review. *Pharmacop. 4(6):* 268-274 (2013).

[۶] احمد، ق. کورموفیت های ایران (ســیســتماتیک گیاهی). انتشارات دانشگاه تهران. جلد سوم.۱۳۷۳. صفحه ۳۰۸-۲۳۷.

[7] Mihaylova D., Georgieva L., Pavlov, A. In vitro antioxidant activity and phenolic composition of Nepeta cataria L. extracts. *Int. J. Agric. Sci. Technol. (4):* 74-79 (2013).

[8] Sharma A., Cannoo D.S., Comparative evaluation of extraction solvents/ techniques for antioxidant potential and phytochemical composition from roots of Nepeta leucophylla and quantification of polyphenolic constituents by RP-HPLC-DAD. *J. Food Meas. Charac., 10(3):* 658-669. (2016).

[9] Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset, C.L.W. T., Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci. Technol. 28(1):* 25-30 (1995).

[10] Luengo E., Álvarez I., Raso J., Improving the pressing extraction of polyphenolsof orange peel by pulsed electric fields, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 17:* 79–84 (2013).

[11] Bozinou E., et al., Pulsed electric field extraction and antioxidant activitydetermination of Moringa oleifera dry leaves: a comparative study with otherextraction techniques, *Beverages 5 (1):* 8 (2019).

[12] Bouras M., et al., Impact of pulsed electric fields on polyphenols extractionfrom Norway spruce bark, *Ind. Crops. Prod. 80:* 50–58 (2016).

[14] Ferreira-Santos P., et al., Moderate electric fields as a potential tool forsustainable recovery of phenolic compounds from Pinus pinaster bark, *ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (9):* 8816–8826 (2019).

A Comparative Study of the Extraction of Antioxidants from *Nepeta racemosa* L. by Electric Field and Ultrasound-Assisted Extraction Methods

Sahar Moharrami, Hossein Hashempour *

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract*:*

Nepeta is one of the important genus of Lamiaceae family and includes 250 species that are found wild all over world. *Nepeta racemosa* L. is one of the endemic species of this genus. It has some biological activities and is used in folk medicine. In this study, the extracts of *N. racemosa* growing in Iran, which is collected from mount sabalan of Ardabil Province, are prepared by Ultrasonic-assisted extraction (UAE) and Electrical field (EF) extraction methods. UAE extracts were optimized using Response Surface Methodology (RSM). Antioxidant activity in EF extracts, also were improved investigating Electrodes gap and Voltage effects. The Antioxidant Activity in extracts was determined. The results of the two methods were compared with each other as well as the maceration method. The measured AAI for optimized extract was 1.69 in UAE and 2.59 in EF. Therefore, according to the results, Electrical field extraction method has a higher efficiency for extraction of AAI than UAE method.

Keywords: *Nepeta racemosa L.*; Ultrasound-assisted extraction; Electrical field extraction; Anti-oxidant Activity; optimization

*Corresponding author: Hashempour@azaruniv.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۲۵

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های مس (II) با لیگاندهای پینسری CNC تثبیت شده بر روی بسترهای دندریمری پلی‌آمیدوآمین

میترا اسفندیاری، گلنوش هوایی ، غلامحسین محمدنژاد*

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، ایران

چکیده: *بسترهای هیبریدی آلی-معدنی دندریمر پلی‌آمیدوآمین تا نسل سوم با سنتزی واگرا بر روی بستر آمینوپروپیل سیلیکاژل تهیه و بسترهای تهیه شده برای تثبیت لیگاندهای پینسری متقارن CNC بر پایه تری‌آزین استفاده شد. از واکنش بسترهای عامل‌دارشده با سیانوریک کلرید و متیل ایمیدازول، لیگاندهای پینسری کاربنی CNC بر روی این بسترها تثبیت و سپس به تشکیل کمپلکس مس(II) با این لیگاندهای تثبیت شده پرداخته شد که پیش از این فقط کمپلکس آن با فلزهای گران قیمتی مانند پالادیوم گزارش شده بود. به کمک تجزیه ICP/OES میزان بارگذاری فلز بر روی بسترها اندازه‌گیری و فرآورده هریک از مرحله‌های انجام شده با روش‌های ATR-FTIR و تجزیه عنصری مورد بررسی قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *لیگاند پینسری CNC، تثبیت، کمپلکس مس(II)، دندریمر پلی‌آمیدوآمین، کاتالیست ناهمگن*

مقدمه

علاقه به توسعه پایدار کاتالیست‌ها برای تولید راحت‌تر مواد شیمیایی و استفاده چندباره و به‌صرفه از آن‌ها باعث شده است که روشی برای ناهمگن سازی این کاتالیست‌ها، توسعه یابد و به عرصه صنعتی منتقل شود. روش‌های متعددی برای ناهمگن سازی کاتالیست‌های همگن مورد بررسی قرار گرفته است که عمدتا این روش‌ها براساس استفاده از بسترهای جامد معدنی، دندریمرهایا پلیمرهای آلی است. کمپلکس‌های پینسر که تاکنون توجه زیادی را به‌عنوان کاتالیست همگن در انواع واکنش‌های شیمیایی به خود جلب کرده‌اند به گزینه مناسبی برای تثبیت بر روی بسترهای جامد و استفاده به‌عنوان کاتالیست ناهمگن تبدیل شده‌اند. هنگامی که از تهیه کاتالیست ناهمگن صحبت به میان می‌آید هدف تهیه کاتالیستی است که برتری های کاتالیست همگن، از جمله فعالیت و انتخاب‌پذیری بالا، را در کنار ویژگی‌هایی مانند جداسازی آسان از محیط واکنش داشته باشد. استفاده از بستر جامد سیلیکا در حضور پیوندساز دندریمری پلی‌آمیدوآمین، با هدف افزایش عملکرد این لیگاندهای پینسری در محیط‌های کاتالیستی به‌عنوان کاتالیست ناهمگن ما را به بررسی‌های بیشتر هدایت می کند [۲-۱].

لیگاندهای پینسر لیگاندهایی سه‌دندانه هستند که به واسطه‌ی سه اتم غیرفلزی که اساس نامگذاری پینسرها هستند، ایجاد دو ناجورحلقه می کنند. این ترکیب‌ها به‌خاطر پیوند مسطح، سخت و

*mohammadnezhad@iut.ac.ir

محکم لیگاند پینسر به فلز و پایداری گرمایی، می‌توانند برای لیگاندهای خارجی به‌عنوان حس‌گر عمل نمایند [۴-۳]. دسته‌ایی از کمپلکس‌های پینسری، CNC های بر پایه تری‌آزین و متیل ایمیدازول بوده که تاکنون بر روی نانوذره مغناطیسی و کانال‌های مواد مزوحفره (MCM-41) تثبیت شده است. براساس مطالعات انجام شده لیگاندهای پینسری برپایه تری‌آزین CNC، به‌عنوان لیگاندهایی کارآمد، برای کمپلکس شدن با فلزهای مختلف استفاده شده، و نیز به‌عنوان کاتالیست کاربردهای موثری در انواع واکنش‌های شیمیایی از خود نشان داده است [۸-۵]. در ادامه نیز برتری‌های بسترهای سیلیکا با استفاده از پیونددهنده‌های آلی دندریمری، برای تثبیت این لیگاندهای پینسری به صورت ویژه مورد بررسی قرار داده می‌شود.

دندریمرها، ماکرومولکول‌های کروی با تقارن بالا و گروه‌های عاملی بسیار هستند، که دارای یک هسته مرکزی بوده و انشعاب‌های آن به‌مانند شاخه‌های یک درخت به‌صورت واحدهای تکرار شونده، بر روی آن رشد کرده و گروه‌های عاملی متفاوتی بر روی انتهای این شاخه‌ها قرار می‌گیرند که باعث حلالیت بالای آن‌ها در حلال‌های آلی و معدنی می‌شود. در نتیجه، برای این‌که یک کاتالیست ناهمگن از دندریمرها تشکیل شود، باید آن‌ها را روی یک بستر جامد آلی یا معدنی مانند سیلیکا به‌دلیل حلالیت بسیار کم در بیشتر حلال‌های آلی و پایداری گرمایی بالا تثبیت کرد. دندریمرها، به‌دلیل فضای خالی بسیار بین شاخه‌هایشان، توانایی این را دارند که مولکول‌های کاتالیست، یون‌های فلزی و داروها را در خود جای داده و به‌همراه خود وارد محیط موردنظرکنند. از میان دندریمرها، دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین احتمالا پر استفاده‌ترین نوع دندریمرها در علم مواد، زیست فناوری و کاتالیست بوده که به‌صورت تجاری نیز در دسترس هستند [۱۰و۹].

بخش تجربی

سنتز بستر دندریمر پلی‌آمیدوآمین تثبیت شده روی سیلیکا

به‌منظور تهیه بستر هیبریدی آلی-معدنی پلی‌آمیدوآمین-سیلیکا، از روش‌های ذکر شده در منابع استفاده شد به این صورت که آمینوپروپیل سیلیکاژل با کاتالیست TBAB و متیل‌آکریلات در جو آرگون واکنش افزایش مایکل را انجام داده و سپس به‌منظور آمیددار شدن، در جو آرگون TBAB و اتیلن دی‌آمین افزوده گردید. بسترهای دندریمری نسل اول پس از جداسازی با سانتریفیوژ با حلال‌های مناسب شستشو داده شده و سپس در خلا خشک شد. رشد نسل‌های دوم و سوم دندریمر نیز با تکرار کامل دو مرحله فوق امکان پذیر است [۱۱].

تثبیت لیگاند پینسری CNC بر پایه تری‌آزین بر روی بسترهای دندریمری

به بسترهای نسل اول و سوم حلال تتراهیدروفوران افزوده و در امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس، به آن سیانوریک کلرید و دی‌ایزوپروپیل‌اتیل‌آمین افزوده و در جو آرگون هم‌زده شد. رسوب‌های حاصل ($TCT\text{-}Gn\text{-}SiO_2$, n = 1, 3)، پس از جداسازی با سانتریفیوژ و شستشو در خلا خشک شدند. سپس، به هر یک از آن‌ها استونیتریل و ۱-متیل ایمیدازول و دی-ایزوپروپیل‌اتیل‌آمین افزوده و مخلوط‌های حاصل رفلاکس شدند. رسوب‌های حاصل (CNC pincer-Gn-SiO_2, n= 1,3) پس از جداسازی و شستشو در خلا خشک شدند.

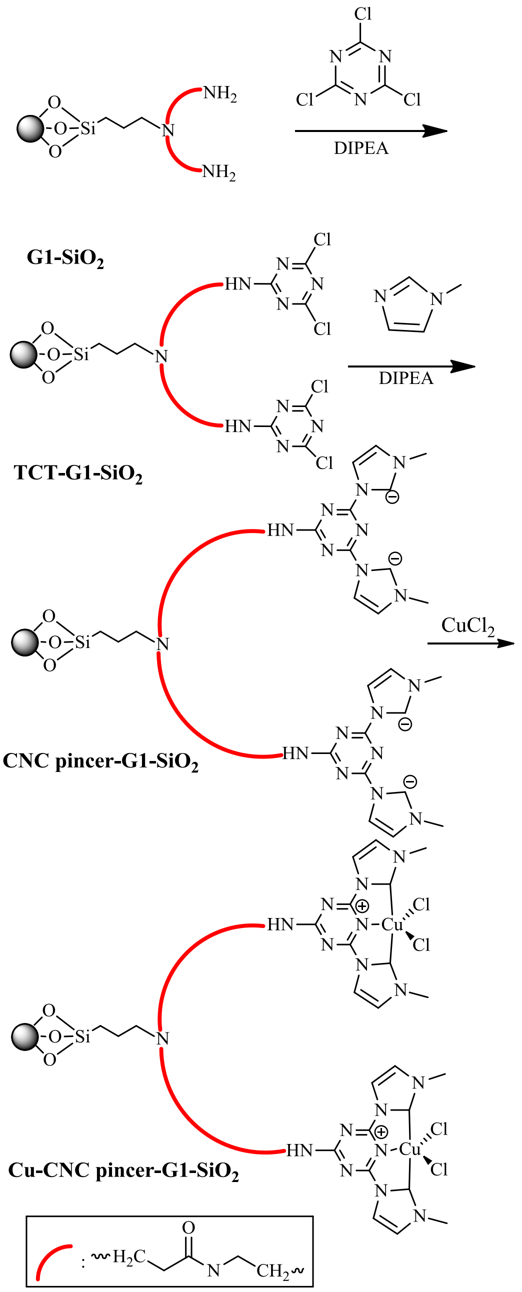
تشکیل کمپلکس مس (II) با لیگاندهای پینسری CNC تثبیت شده

به لیگاندهای CNC تثبیت شده بر روی بسترهای دندریمری نسل اول و سوم استون و نمک مس کلرید دو آبه افزوده و در دمای اتاق بدون نیاز به جو آرگون هم زده شد. رسوب‌های سبز رنگ حاصل پس از جداسازی با سانتریفیوژ سه مرتبه شستشو داده و در خلا خشک شد. برای نمونه، تثبیت لیگاند پینسری CNC بر پایه تری‌آزین بر روی بستر دندریمری نسل اول و سپس کمپلکس شدن آن با فلز مس، در طرح ۱ نشان داده شده است. تثبیت روی بستر دندیریمری نسل سوم نیز روندی مشابه نسل اول دارد.

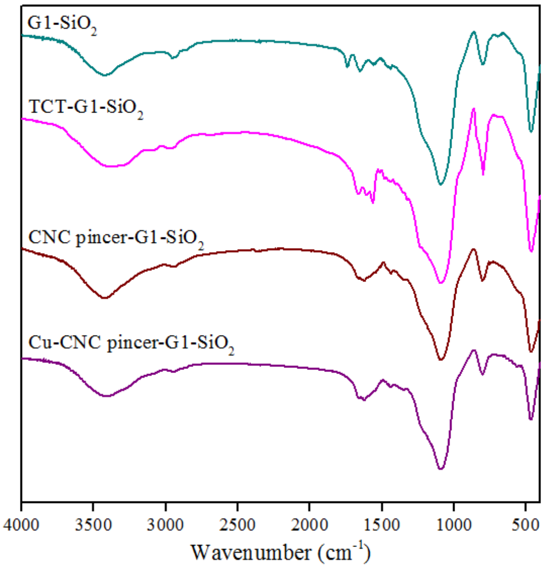
نتایج و بحث

بررسی طیف بینی فروسرخ

طیف‌های فروسرخ مربوط به مرحله‌های تشکیل لیگاند پینسر CNC و کمپلکس آن با مس (II) در شکل ۱ قابل ملاحظه است. در اثر تثبیت سیانوریک کلرید بر روی بسترهای دندریمری، نوارهای مربوط به ارتعاش کششی C=N حلقه تری‌آزین (۱۵۶۴، ۱۶۱۰ و $1660\ cm^{-1}$) علاوه بر پیک‌های مربوط به دندریمرها (عددهای موجی ۱۶۵۵ و $1547\ cm^{-1}$ که به‌ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل و ارتعاش‌های خمشی N-H وکششی C-N در گروه آمید نوع دوم است) قابل مشاهده است که تاییدی بر تثبیت آن است. در طیف FT-IR نمونه CNC pincer-G1-SiO2، که حلقه‌های ایمیدازول نیز به بستر افزوده شدند با توجه به افزایش C=N های حلقه ایمیدازولی، هم‌پوشانی نوارهای مربوط به آن در ناحیه $1500-1700\ cm^{-1}$ بیشتر شده است. قابل توجه است که طیف FT-IR کمپلکس نسبت به لیگاند تثبیت شده هیچ تغییری نکرده است [۱۲].



طرح ۱ تثبیت لیگاند پینسری CNC بر پایه تری‌آزین بر روی بستر دندریمری نسل اول و سپس کمپلکس شدن آن با مس (II)



شکل ۱ طیف‌های FT-IR مرحله‌های تثبیت کمپلکس پینسر CNC بر روی بستر $G1-SiO_2$

بررسی تجزیه وزن سنجی گرمایی و تجزیه عنصری

داده‌های حاصل از تجزیه وزن سنجی گرمایی و تجزیه عنصری مرحله‌های تثبیت لیگاند پینسر بر روی بستر دندریمری نسل اول و سوم در جدول ۱ آورده شده است. در محاسبه‌های مربوط به این جدول فرض بر کامل بودن رشد در هر مرحله است.

بررسی تجزیه ICP/OES

نخست ۱۰ میلی‌گرم نمونه $Cu-CNC\ Pincer-G1-SiO_2$ و $Cu-CNC\ Pincer-G3-SiO_2$ را در حدود ۳۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید حرارت داده تا مس موجود در ترکیب حل شود. سپس، آن را به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده و مقدار مس آن به‌وسیله ICP/OES اندازه گیری شد. میزان یون مس موجود در نمونه‌ها به‌ترتیب ۰/۲۳ و۰/۶۲ mmol/g تعیین شد.

جدول ۱- داده‌های تجزیه عنصری و مقدار گروه آلی مرحله‌های تثبیت لیگاند پینسر بر روی بستر $G1-SiO_2$

نام ترکیب	% C	% N	% H	Loading (mmol/g)
$G1-SiO_2$	13.18	3.34	2.34	1.2
$G3-SiO_2$	21.21	3.83	8.08	1.75
$TCT-G1-SiO_2$	13.16	6.389	1.340	1.06
$TCT-G3-SiO_2$	19.89	7.52	2.45	1.22
CNC pincer-$G1-SiO_2$	12.87	7.03	1.11	0.57
CNC pincer-$G3-SiO_2$	19.83	7.38	2.26	0.71
Cu-CNC pincer-$G1-SiO_2$	12.29	1.31	6.59	0.56
Cu-CNC pincer-$G3-SiO_2$	19.40	6.90	2.39	0.72

نتیجه گیری

در این پژوهش، دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین بر روی بستر سیلیکا با استفاده از روش ذکر شده در مقاله‌های پیشین به‌عنوان بستر هیبریدی آلی-معدنی سنتز شد. سپس، به تثبیت لیگاندهای پینسر CNC بر پایه سیانوریک کلرید و ایمیدازول بر روی هر یک از بسترهای دندریمری سنتز شده نسل اول و سوم پرداخته شد که داده‌های به دست آمده از تجزیه عنصری برتری استفاده از دندریمرهای نسل بالاتر برای تثبیت این لیگاندها را نشان می‌دهد. با ICP/OES وجود مس در ساختار تایید شد و شاهد افزایش میزان مس در ساختار ترکیب‌ها با بسترهای نسل بالاتر هستیم.

منابع

[1] McDonald A.R., Dijkstra H.P., Suijkerbuijk B.M.J. M., Van Klink G.P.M., Van Koten G., Click immobilization of organometallic pincer catalysts for C - C coupling reactions, *Organometallics, 28(16):* 4689–4699 (2009).

[2] Mehendale N.C., Sietsma J.R.A., De Jong K.P., Van Walree C.A., Gebbink R.J.M.K., Van Koten G., PCP- and SCS-pincer palladium complexes immobilized on mesoporous silica: Application in C-C bond formation reactions. *Adv. Synth. Catal. 349(17–18)*: 2619–2630 (2007).

[3] Peris E. Crabtree R.H., Key factors in pincer ligand design, *Chem. Soc. Rev., 47(6)*: 1959–1968 (2018).

[4] Albrecht M. Van Koten G., Platinum Group Organometallics Based on Pincer Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts, *Angew. Chemie Int. Ed., 40(20):* 3750–3781 (2001).

[5] Ghotbinejad M., Khosropour A.R., Mohammadpoor-baltork I., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., SPIONs-bis (NHC) - palladium (II): A novel, powerful and efficient catalyst for Mizoroki – Heck and Suzuki – Miyaura C – C coupling reactions, *J. Mol. Catal. A Chem., 385*: 78–84 (2014).

[6] Zohreh N., Tavakolizadeh M., Hosseini H., Jahani M., Pourjavadi A., Bennett C., Highly Dispersible Bis-imidazolium/$WO_4$2- Modified Magnetic Nanoparticles: Heterogeneous Phase Transfer Catalyst for Green and Selective Oxidation, *New J. Chem., 40 (12:*, 10325–10332 (2016).

[7] Rafiee F. Hosseini S.A., CNC pincer palladium complex supported on magnetic chitosan as highly efficient and recyclable nanocatalyst in C ─ C coupling reactions, *Appl. Organomet. Chem., 32(11):* 4519 (2018).

[8] Ghotbinejad M., Khosropour A.R., Mohammadpoor-baltork I., Ultrasound-assisted C–C coupling reactions catalyzed by unique SPION-A-Pd (EDTA) as a robust nanocatalyst, *RSC Adv., 4(17):* 8590–8596 (2014).

[9] Grayson S.M. Fre J.M.J., Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications, *Chem. Rev., 101(12):* 3819–3868 (2001).

[10] Kehat T., Goren K., Portnoy M., Dendrons on insoluble supports: synthesis and applications, *New J. Chem., 31(7):* 1218–1242 (2007).

[11] Mohammadnezhad G., Esfandiari M., Steiniger F., End-grafted Cu-NNN pincer complexes on PAMAM dendrimers-SiO_2: synthesis and characterization, *New J. Chem., 44(35):* 15054–15065 (2020).

[12] Tahmasbi B., Ghorbani-Choghamarani A., Magnetic MCM-41 nanoparticles as support for the immobilization of organometallic catalyst of palladium and its application in C-C coupling reactions, *New J. Chem., 43(36):* 14485–14501 (2019).

Synthesis and Characterization of Cu (II) Complexes by Immobilized CNC Pincer Ligand onto Poly-Amidoamine Dendrimer Supports

Mitra Esfandiari, Golnoosh Havaei, Gholamhossein Mohammadnezhad *

Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111

Abstract*:*

In this study, polyamidoamine dendrimers as organic-inorganic hybrid supports are synthesized up to the third generation with divergent synthetic method onto aminopropyl silica gel, and the prepared substrates were used for the immobilization of symmetric and triazine-based CNC pincer ligands. From the reaction of the functionalized supports with cyanuric chloride and methyl imidazole, CNC-carben pincer ligands are immobilized onto these supports, and then their copper (II) complexes are formed, while their complexes with only precious metals such as palladium has been reported until now. With ICP/OES analysis, the loading of metal on the supports is measured and the product of each step was evaluated by ATR-FTIR and elemental analysis.

Keywords: CNC pincer ligand; Immobilization; Cu (II) complex; Poly-amidoamine dendrimer; Heterogeneous catalyst

*Corresponding author: mohammadnezhad@iut.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۲۶

پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات با استفاده از کاتالیست دوهسته‌ای فلز کبالت برپایه لیگاند α–دی‌ایمین

ماجده معروفی[۱] ، غلامحسین ظهوری[۲*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲- استاد، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده: *کاتالیست دوهسته‌ای کبالت(Π) برپایه‌ی لیگاند α-دی‌ایمین با پل 4,4 متیلن‌دی‌آنیلین سنتز گردید که برای پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات (MMA) فعالیت مناسبی داشت. تأثیرغلظت کمک کاتالیست MMAO بر فعالیت کاتالیست سنتز شده در هموپلیمریزاسیون MMA نشان داد که بهینه‌ی نسبت مولی Al/Co برای این کاتالیست ۱:۵۰۰ می‌باشد. افزایش دما از °C ۲۷ تا ۷۰ باعث افزایش فعالیت کاتالیست از (g MMA/mmol Co.h) ۸٫۴ تا ۳۶٫۴ گردید. این کاتالیست رفتاری متفاوت با کاتالیست مشابه اما با پل متفاوت 2,3,5,6 تترامتیل‌بنزن-۱٫۴-دی‌آمین از خود نشان داد. این مقایسه نشان داد که ساختار کاتالیست بر رفتار و فعالیت کاتالیست تاثیر بسزایی دارد.*

واژه های کلیدی: *پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هسته‌ای کبالت، α- دی‌ایمین، پلی (متیل‌متاکریلات)*

مقدمه

هموپلیمریزاسیون مونومرهای وینیل قطبی، مانند متیل‌متاکریلات، در صنعت پلیمریزاسیون الفین‌ها نقش مهمی دارند. پلی(متیل متاکریلات) عضوی مهم از خانواده پلی‌آکریلات‌ها است که به دلیل خصوصیات مناسب، فرآیند آسان و قیمت پایین در بخش تجاری و صنعتی استفاده می‌گردد. این پلیمر به‌عنوان یک ترموپلاستیک شفاف، اغلب یک جایگزین مناسب برای شیشه‌ی لامپ‌ها است. که معمولا هرچه دمای انتقال شیشه بالاتر باشد نشان دهنده‌ی کیفیت نوری بالاتر PMMA است. به دلیل خواص مطلوبی که این پلیمر دارد، مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است. روش های پلیمریزاسیون مختلفی برای تهیه PMMA مورد استفاده قرار گرفته است. اما در این میان روش پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی به جهت کنترل بهتر ریزساختار و فرآیند از اهمیت بالایی برخوردار است. در میان سیستم ها و ساختارهای متنوع پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی، کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی توجه زیادی را نسبت به خود جلب کرده‌اند. زیرا علاوه بر پلیمریزاسیون مونومرهای غیرقطبی برای پلیمریزاسیون مونومر های قطبی همچون متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱]. به عنوان مثال، کیم و همکارانش نشان دادند که با استفاده از کاتالیزورهای نیکل(Π) برپایه لیگاندهای α-دی ایمین و کا تالیزور های آهن(Π) و کبالت(Π) بر پایه لیگاند های سه‌دندانه بیس‌ایمین، پلی‌متیل‌متاکریلات سندیوتاکتیک به‌دست آمد [۲]. همین‌طور پلیمریزاسیون مونومر قطبی MMA با استفاده

*zohuri@um.ac.ir

از کاتالیست تک مرکزی و دومرکزی نیکل تو سط باقرآبادی و همکاران استفاده شد. نتایج نشان داد که وجود دو مرکز فلزی در کاتالیست دومرکزی باعث افزایش فعالیت کاتالیست در تهیه‌ی پلیمر متیل‌متاکریلات می‌شود، که علت آن امکان مشارکت مراکز فعال بیشتر در پلیمریزاسیون است. پلیمر متیل‌متاکریلات حاصله دارای درصد بالایی اتاکتیک بود [۳].

از آنجایی که کاتالیست های کبالت دودندانه بر پایه لیگاندهای α-دی‌ایمین در پلیمریزاسیون مونومرهای آکریلاتی کمتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند، در این پروژه به منظور بررسی کارایی این سیستم‌ها، کمپلکس دومرکزی کبالت سنتز گردید. فعالیت کاتالیست و خواص پلیمر حاصله تحت تاثیر عوامل متفاوتی از جمله ساختار مولکولی کاتالیست (شامل نوع فلز مرکزی، پل مورد استفاده در کاتالیزورهای دو مرکزی و استخلاف‌های حلقه‌های آریل)، دمای پلیمریزاسیون، غلظت کمک کاتالیست، زمان پلیمریزاسیون، مقدار مونومر قرار می‌گیرند. به همین علت پلیمریزاسیون با استفاده از این کاتالیست در برابر مونومر متیل متاکریلات در شرایط پلیمریزاسیون مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

همه ترکیبات حساس به رطوبت و ناخالصی تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن به کار گرفته شدند. دی کلرومتان (۹۶٪) برای سنتز لیگاند و کاتالیست و تولوئن (۹۹٫۹٪) برای پلیمریزاسیون با استفاده از سدیم/ بنزوفنون خالص و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین دی‌اتیل اتر (۹۹٫۵٪) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از Triiso تری‌ایزوبوتیل آلومینیوم (TiBA) (۹۳٪) برای تهیه‌ی کمک کاتالیست متیل‌آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد. مونومر MMA قبل از استفاده تقطیر و با الک مولکولی خالص گردید.

سنتز لیگاند

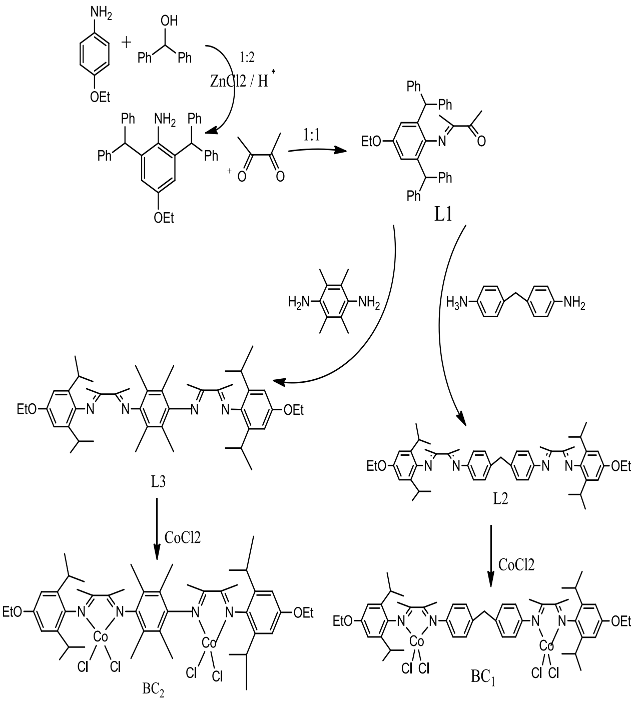
مونوایمین (شکل ۱، ترکیب L1) طبق رفرنس سنتز گردید [۴]. به محلولی از L1 (۱g ,۱٫۸۶ mmol) و تولوئن (۵۰ ml) در یک بالن ته‌گرد در حین همزدن، 4,4 متیلن دی‌آنیلین (۰٫۱۸ g, ۰٫۹ mmol) در حضور مقدار کم کاتالیستی پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه گردید. سیستم دین‌استارک نصب شد و پیشرفت واکنش با TLC پیگیری شد. بعد از اتمام واکنش، رسوب به دست آمده جداسازی و در دسیکاتور خلا خشک گردید. ساختار لیگاند سنتز شده در(شکل۱، L2) ارائه گردیده است.

سنتز کاتالیست BC1

تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از ($CoCl_2$) (۰٫۱۶۲ mmol) در دی‌کلرومتان (۲۰ ml) محلولی از لیگاند

((2,6-dibenzhydryl-4-ethoxyphenyl)-N=C(CH3)-C(CH3)=N-4,4-methylenediphenyl-N=C(CH3)-C(CH3)=N-(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl))

(۰٫۰۸۰۶ mmol) در دی‌کلرومتان (۱۵ ml) قطره قطره اضافه شد. مخلوط به مدت ۷ روز در دمای محیط هم زده شد. پس از آن رسوب حاصله را جدا و با دی‌اتیل اتر چندین بار شستشو داده شد. محصول جامد به‌دست آمده تحت اتمسفر خنثی جمع آوری و حلال آن تبخیر گردید. ساختار کاتالیست BC_1 در شکل۱ نشان داده شده است.



پلیمریزاسیون MMA

تمام مراحل تحت جو آرگون انجام گردید. پلیمریزاسیون درون بالن شیشه‌ای دو دهانه ته‌گرد دارای همزن مغناطیسی انجام گرفت. تحت اتمسفر خنثی مقداری تولوئن خشک به درون راکتور اضافه گردید. سپس بالن حاوی تولوئن ۳ بار تحت گاز آرگون و خلا قرار گرفت تا رطوبت و ناخالصی‌ها حذف گردد. متیل‌متاکریلات تازه تقطیر شده به درون بالن تزریق گردید. پس از گذشت ۵ دقیقه مقدار مورد نظر کمک کاتالیست تزریق گردید و به مدت ۵ دقیقه بطور مداوم همزده شد. سپس با تزریق محلول کاتالیست به داخل بالن، پلیمریزا سیون آغاز گردید. پس از پایان پلیمریزاسیون از متانول اسیدی به عنوان ضدحلال استفاده، پلیمر جدا و تحت خلأ خشک گردید.

نتایج و بحث

شرایط پلیمریزاسیون تاثیر زیادی بر رفتار کاتالیست دارد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون MMA در شرایط مختلف غلظت کوکاتالیست، دما و زمان انجام گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۱ ارائه شده است. در دمای C° ۷۰ و نسبت مولی [Al]/[Co]=۵۰۰:۱ حداکثر محصول حاصل شد. این نسبت برای این نوع پلیمریزاسیون نسبتا پایین می‌باشد که از مزایای این کاتالیست می‌باشد. فعالیت این کاتالیست در مقایسه با کاتالیست BC_2 (شکل ۱) [۵] کمتر است که نشان‌دهنده‌ی تاثیر ساختار کاتالیست بر فعالیت آن می‌باشد.

جدول ۱. نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط متفاوت

RUN	[Al]/[Co]	T (C°)	t (h)	PMMA (g)	Activity[1]
1	250	27	24	0.093	1.45
2	500	27	24	0.54	8.4
3	1000	27	24	0.41	6.4
4	1500	27	24	0.27	4.22
5	2000	27	24	0.27	4.22
6	500	40	24	1.1	17.18
7	500	50	24	1.2	18.75
8	500	60	24	1.86	28.9
9*	500	70	24	2.33	36.4
10	500	70	2	0.18	33.75
11	500	70	6	0.45	28.13

Monomer MMA 10 ml, 0.004 g cat/4cc
Toluene, Solvent for polymerization 6 ml Toluene

1(g MMA/mmol Co.h)

*شرایط بهینه

نتیجه گیری

کمپلکس دومرکزی کبالت بر پایه لیگاند α-دی ایمین فعالیت مناسبی را در برابر پلیمریزاسیون متیل متاکریلات از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشتند به نحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست در دمای C° ۷۰ و نسبت مولی Al/Co=۵۰۰:۱ به دست آمد.

تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرنت ۳/۵۱۳۸۸ انجام شده است. از مجموعه دانشکده علوم، گروه شیمی و همکاران در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1] Wang F., Tanaka R., Li Q., Nakayama Y., Yuan J., Shiono T., Synthesis and application of α-diimine Ni (Π) and Pd (Π) complexes with bulky steric groups to polymerization of ethylene and methyl methacrylate, *J. Mol. Catal. A: Chem. 398:* 231-240 (2015).

[2] Kim I., Hwang J.M., Lee J.K., Ha C.S., Woo S., Polymerization of methyl methacrylate with Ni (Π) α-Diimine/MAO and Fe (Π) and Co (Π) pyridyl bis(imine)/MAO, *Macromol. Rapid Commun*. 508-511. (2003).

[3] Bagherabadi M., Zohuri G.H., Ramezanian N., Kimiaghalam M., Khoshsefat M., Microstructural study on MMA/1-hexene copolymers made by mononuclear and dinuclear α-diimine nickel (Π) catalysts, *Appl. Organometal. Chem*. (2020).

[۴] نوکندی، ف، پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست‌های دو یا سه هسته‌ای بر پایه فلزات واسطه انتهایی و بررسی خواص آن‌ها، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۹۸).

[۵] معروفی، م، ظهوری، غ، خوش‌صفت، م، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست دوهسته‌ای فلز کبالت بر پایه‌ی لیگاند α-دی ایمین، نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران، (۱۳۹۹).

Polymerization of Methyl Methacrylate Using Binuclear Cobalt Catalyst Based On α- Diimine Ligand

Majedeh Maroufi, Gholam Hossein Zohuri*

Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Faculty of Science, Chemistry group

Abstract*:*

A binuclear cobalt catalyst based α-diimine ligand with 4,4-methylene dianiline bridge (BC_1) was synthesized and studied for polymerization of methyl methacrylate (MMA). The catalyst appears good activity in MMA polymerization. MMAO as a co-catalyst activates BC_1 using different [Al]/[Co] concentrations, showing an optimal molar ratio [Al]/[Co] for this catalyst in 500:1. At the optimum molar ratio, catalyst activity increasing with temperature. This catalyst was compared with catalyst by different bridge. The catalyst structure affects the behavior and activity of catalyst.

Keywords: Catalyst polymerization; Binuclear complex of cobalt; α-diimine, Poly (methyl methacrylate).

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

مقاله ۱۱۲۷

استخراج و اندازه‌گیری فلورومتری داروی آسیکلوویر در نمونه‌های خون با روش های آماده‌سازی بر پایه غشاء

علی زراعتکار مقدم*[۱]، ناصر ابراهیم آبادی[۲]

۱- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
۲- دانشجوی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: *آسیکلوویر یک داروی ضدویروسی رایج است که از این دارو برای جلوگیری و درمان عفونت‌های ویروسی، سرطان و هپاتیت ب استفاده می‌شود و اندازه‌گیری آن از اهمیّت خاصی برخوردار می‌باشد. ازمیان روش‌های آماده‌سازی قابل استفاده برای حذف مزاحمت‌ها و پیش‌تغلیظ نمونه، استخراج، یکی از پرکاربردترین روش‌های آماده‌سازی نمونه است که باعث تغلیظ آنالیت و انتقال آن به محیطی با ماتریکس ساده‌تر و تمیزتر می‌شود. تکنیک‌های بر پایه‌ی میکرواستخراج به دلیل سادگی و قابلیت خودکارشدن از جایگاه و توجه ویژه‌ای برخوردارند. یکی از این تکنیک ها روش استخراج الکتروغشایی می‌باشد. در کارحاضر، روش استخراج الکتروغشایی (EME) به کمک ژل آگارز به عنوان غشاء سبز برای استخراج آسیکلوویر بررسی شد. شرایط بهینه برای مرحله تغلیظ غشای آگارز عبارتند از: مقدار آگارز ۳٪ (وزنی/حجمی)، مقدار استیک اسید ۰/۱٪ (حجمی/حجمی)، pH فاز دهنده و گیرنده به ترتیب۸ و۵، ولتاژ اعمالی ۵۰ ولت، و زمان استخراج ۱۵دقیقه. در شرایط بهینه، میزان دقت برحسب واحد انحراف استاندارد نسبی برابر با۵/۵٪ و دامنه خطیppm ۲۰۰- ۵ یافت شد. حدتشخیص تئوری و عملی به ترتیب برابر با ppm ۱/۴ و ppm ۴/۶ بود. اعتبارسنجی روش با سایر روش‌های استخراج الکتروغشایی مقایسه شده است. روش پیشنهادی روشی سریع، حساس، نیاز به حجم کم نمونه و زمان استخراج کوتاه با دقت و صحّت بالا را ارائه داد که بطور موفقیت‌آمیزی برای آنالیز مقدار استخراج‌شده این دارو کاربرد دارد.*

واژه های کلیدی: *آسیکلوویر، پیش تغلیظ، استخراج الکترو غشایی، ژل آگارز، غشاء سبز*

مقدمه

روش‌های ریزاستخراج به عنوان مجموعه‌ای از روش‌های آماده‌سازی نمونه که در آن‌ها حجم فاز استخراج نسبت به حجم نمونه بسیار کم است و استخراج آنالیت‌ها کامل نیست تعریف می شود. در بسیاری از موارد تنها بخش کوچکی از آنالیت اولیه برای تجزیه و تحلیل استخراج می‌شود. کارایی استخراج با توزیع آنالیت بین ماتریس نمونه و فاز استخراج تعیین می‌شود. هرچه مقدار آنالیت برای فاز استخراج نسبت به ماتریس نمونه بیشتر باشد، مقدار آنالیت استخراج شده بیشتر خواهد بود. توزیع توسط خواص فیزیکی و شیمیایی آنالیت، ماتریس نمونه و فاز استخراج کنترل می‌شود. در صورت ثابت بودن ماتریس نمونه و ترکیب فاز استخراج، نسبت توزیع در دوفاز و از این رو درصد آنالیت استخراج شده نیز ثابت خواهد بود. از آنجا که توزیع به غلظت آنالیت وابسته نیست، ممکن است کمّی‌سازی غلظت نمونه از مقدار مطلق استخراج شده تعیین شود. هنگامی که زمان کافی استخراج برای ایجاد تعادل سپری شد، افزایش بیشتر در زمان استخراج بر میزان آنالیت استخراج شده تأثیر نمی‌گذارد. وقتی زمان استخراج بر نتایج تأثیر نگذارد، روش استخراج ساده شده و

*a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

دقت آن بهبود می‌یابد. در بسیاری از موارد، مقدار مطلق استخراج شده نسبت به مقدار اولیه بسیار ناچیز است (کمتر از ۱٪)؛ بنابراین، هیچ تغییر قابل توجهی در غلظت نمونه در حین استخراج مشاهده نمی‌شود. در این حالت، مقدار استخراج شده مستقل از حجم نمونه است و به این ترتیب امکان ساده‌سازی بیشتر این روش نیز وجود دارد. تجزیه آنلاین و یا در محل، یا با استفاده از جریان در سلول استخراج و یا به طور مستقیم از ماتریس کل بدون نیاز به نمونه‌گیری تسهیل می‌شود.

تکنیک‌های کلا سیک ا ستخراج مانند ا ستخراج با فاز جامد (SPE) و استخراج مایع-مایع (LLE) اغلب از روش‌های خسته‌کننده با حجم کار زیاد بوده و از خطرات مربوط به پرسنل و محیط زیست رنج می‌برند. از طرفی، نمونه‌ها و معرف‌ها اغلب کاربرپسند نیستند.

برای رسیدگی به این مشکلات، تکنیک‌های ریزاستخراج معرفی شدند. استفاده از مقادیر جزئی از نمونه، کاهش مصرف حلال‌های آلی، افزایش پاکسازی، بازدهی زیاد و فاکتور غنی-سازی بالا از مزیت‌های اصلی این سیستم‌ها می‌باشد. علاوه بر این، رویکردهای مبتنی بر استفاده از مواد طبیعی سازگار با محیط زیست نیز طی ۱۰ سال گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، آگارز یک بیوپلیمر طبیعی است که به عنوان ماده‌ای با خصوصیات سبز و سازگار با محیط زیست جهت جداسازی‌های مبتنی بر ژل بکار می‌رود و اخیراً نیز در روش‌های ریزاستخراج مورد استفاده قرار گرفته است.

جوانب مثبت و منفی استفاده از آگارز:

یک ویژگی جالب مواد آگارز ظرفیت ژله‌ای بودن آن است که روند ساخت را برای ایجاد فیلم‌های مبتنی بر آگارز تسهیل می‌کند. بدین ترتیب غشاء ژله‌ای ایجاد می‌کند. پس غشاء ژل مانند در صورت تماس با فازهای مایع (قطبی یا غیر قطبی) به راحتی حل نمی‌شود.

در مورد روش EME مبتنی بر غشاء آگارز، کاربردی همه کاره، روشی قابل تنظیم، راحت، ایمن برای پرسنل و سازگار با محیط زیست است. از طرف دیگر، این روش می‌تواند به راحتی از جریان الکترواسمزی آسیب ببیند. بعلاوه، از آنجا که غشاء ژل در داخل ساختار متخلخل خود یک محیط آبی دارد، جریان الکتریکی بالایی در طول فرآیند استخراج ایجاد می‌شود. مشکلات ذکر شده باعث رویدادهای ناخواسته‌ای مانند تغییر حجم فاز پذیرنده و افزایش واکنش‌های مبتنی بر الکترولیز می شوند. در نتیجه، تشکیل حباب و تغییر pH از مشکلات قابل توجهی است که تکرارپذیری و بازده استخراج را کاهش می‌دهد. یافتن راهی برای کاهش این مشکلات یک مسئله مهم برای روش‌های EME مبتنی بر غشاء آگارز است است[۱-۳].

آگارز پتانسیل بالایی به عنوان یک ماده انتخابی برای تهیه نمونه در حوزه‌های تحقیقی مختلف دارد، به عنوان مثال، شیمی تجزیه، شیمی بالینی، سم شناسی، تجزیه و تحلیل زیست محیطی، دارویی و زیست پزشکی.

این پتانسیل به دلیل ویژگی‌های خاصی که آگارز ارائه می‌دهد، بدست آمده است. این ویژگی‌ها عبارتند از:

۱) ژل آگارز را می‌توان به راحتی ساخت (گاهی اوقات فقط مخلوط کردن آگارز با آب گرم لازم است).

۲) آگارز ماده بسیار در دسترسی است (فرآیندهای جداسازی برای استخراج آگار از جلبک دریایی ساده است)

۳) آگارز یک محصول کم هزینه است.

۴) ساخت غشاء ژل آگارز را می‌توان در ضخامت‌ها و اشکال مختلف انجام داد.

۵) آگارز ماده‌ای کاربرپسند است (در طی کار با آن هیچ خطری رخ نمی‌دهد).

۶) سیستم آگارز همه کاره است (استخراج مستقیم آنالیت‌های قطبی می‌تواند به کمک آن انجام شود)

۷) روش استخراج مبتنی بر آگارز ساده است (اغلب به حلال آلی یا عوامل جفت‌کننده یون نیازی ندارد).

با این حال، هنوز هم نیاز به درک بهتر خواص فیزیکی و شیمیایی آگارز احساس می شود. پیشرفت‌های بعدی را می‌توان عمدتاً به سمت مطالعه مکانیسم شار آنالیت در سراسر محیط غشاء ژل با در نظر گرفتن برخی از اثرات منفی مانند قطبیت یا بار آنالیت‌ها معطوف کرد. علاوه بر این، در نظر داشتن روش های بسیار موثرتر و جدیدتر برای کاهش یا حتی از

بین‌بردن اثرات ناخواسته استخراج مانند اثرات پدیده جریان الکترواسمزی هنوز یک کار چالش‌برانگیز است. سناریوی فعلی به سمت توسعه مواد ترکیبی قابل تنظیم (به دست آمده با مخلوط کردن مواد زیستی)، که با تکنیک های آماده‌سازی نمو نه کوچک شده، که پنجره تحقیق بزرگی را در سال‌های پیش رو برای محققین باز می کند، ترکیب شده است[۴].

به این ترتیب، معرفی و ساخت غشاهای بیوپلیمر دیگر ساخته شده از آلژینات، کیتین، کیتوزان و غیره، همراه با بررسی میزان خواص فیزیکی و شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار است. در نهایت، به عنوان رویکردی بر اساس غشاء ژل توانایی اتوماتیک‌سازی را دارد و این یک چالش جالب برای محققین در عرصه ریزاستخراج‌های پویا مبتنی بر آگارز خواهد بود.

در کارحاضر، ما با داروی آسیکلوویر و روش EME مبتنی بر غشاء آگارز کار کردیم. مکانیسم اثر این دارو به این صورت است که آسیکلوویر به صورت داخل سلولی توسط آنزیم تیمیدین کیناز ویروسی به شکل منوفسفات تبدیل شده و به دنبال آن بوسیله آنزیم‌های سلولی به اشکال دی فسفات و تری فسفات فعال تبدیل می گردد. آسیکلوویر تری فسفات فعال با ورود به زنجیره DNA و نیز مهار آنزیم DNA پلیمراز هرپس ویروس، موجب مهار سنتز و همانندسازی DNA ویروس می گردد.

اندازه‌گیری آسیکلوویر به عنوان یکی از رایج‌ترین داروهای ضد ویروسی از اهمیّت خاصی برخوردار می‌باشد. لذا برای اندازه‌گیری این دارو نیاز به روشی بسیار حساس است. با این حال، در اغلب موارد اندازه‌گیری مستقیم این داروها با دستگاه‌های تجزیه‌ای در دسترس امکان‌پذیر نیست. با توجه به این که دستگاه‌های اندازه‌گیری مرسوم در آزمایشگاه‌ها دارای محدودیت برای تشخیص و تعیین مقادیر پایین آنالیت مورد نظر بوده و در کنار آن وجود مزاحمت ها در ماتریکس نمو نه های پیچیده مانند نمو نه های بیولوژیکی نیز باعث بروز مشکلاتی می‌شود، لذا یکی از روش‌های مرسوم برای برطرف کردن این محدودیت‌ها، روش‌های آماده سازی نمونه می‌با شند که در کنار حذف مزاحمت های ماتریکس باعث پیش‌تغلیظ گو نه‌ی مورد نظر نیز می‌شوند. تعداد زیادی روش‌های کلاسیک استخراجی برای حذف مزاحمت‌ها و پیش‌تغلیظ داروی آسیکلوویر از نمونه‌های مختلف گزارش شده ا ست که از آن جمله می‌توان از روش‌های LLE و SPE را نام برد [۵-۸]. در کنار طراحی جدید و توسعه غشاءهای جدید و ساده، کارایی روش الکتروغشایی مبتنی بر غشاء آگارز را برای ریزاستخراج داروی آسیکلوویر مورد برر سی دادیم و نهایتاً پس از بهینه کردن شرایط تعدادی از آنالیزها روی نمونه‌های بیولوژیکی تحت شرایط بهینه نتایجی را بدست آوردیم.

بخش تجربی

مواد و دستگاه های مورد استفاده :

آسیکلوویر استفاده شده از شرکت داروسازی روزدارو تهیه شده‌است. آگارز از شرکت سیناژن (تهران، ایران) تهیه شده‌است. استیک اسید، اوره و پلی‌اکریل‌آمید استفاده شده در این پژوهش از نمایندگی‌های محصولات شرکت مرک (آلمان) خریداری شده است. آب دوبار تقطیرشده از شرکت سرم‌سازی رازی خریداری شد و برای تهیه همه‌ی محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. پیپت‌های انتقال از برند ورتهایم (آلمان) تهیه شده‌اند. ظرف شیشه‌ای ۵ میلی‌لیتری با قطر داخلی و ارتفاع به ترتیب ۲/۵ و ۴/۵ سانتی‌متر به عنوان ظرف حاوی نمونه استفاده شد.

الکترودهای مورد استفاده در این کار از جنس پلاتین با قطر ۰/۲ میلی‌متر تهیه شده از شرکت پارس پلاتین (تهران، ایران) بودند. الکترودها به یک منبع تغذیه مدل PV-300 DC با ولتاژ قابل تنظیم در محدوه ۶۶۵-۰ ولت و خروجی جریان در محدوه ۱-۰ میلی‌آمپر ساخت شرکت پایاپژوهش‌پارس(تهران، ایران) متصل شدند. حین فرآیند استخراج محلول نمونه توسط یک همزن مغناطیسی ساخت شرکت هایدولف (آلمان) با سرعت ۹۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد.

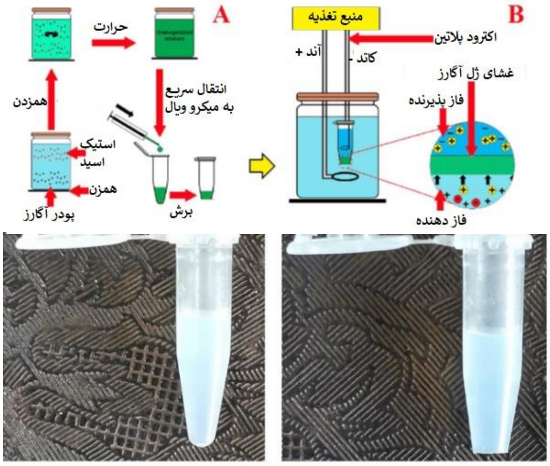
شکل ۱- منبع تغذیه الکتروفوز مدل EPS-Universal

نمونه های استاندارد و حقیقی

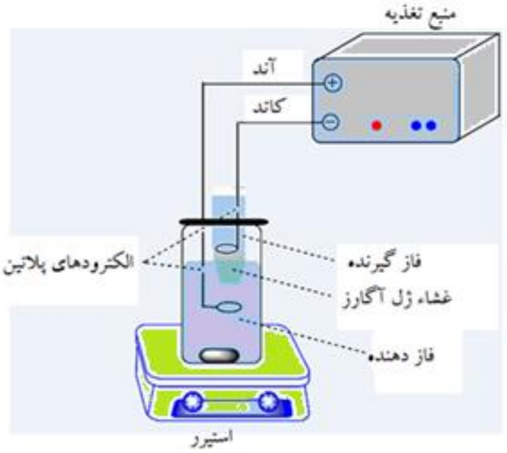
محلول مادر (۱۰۰۰ppm) از پودر خالص آسیکلوویر تهیه شده‌است. همه محلول های استاندارد به صورت روزانه از محلول مادر ساخته شدند. pH نمونه ها نیز با استفاده از محلول اسید کلریدریک (HCl) و سود (NaOH) ۱مولار تنظیم شدند.

فرآیند ساخت غشا

شکل شماره۲ مراحل تهیه‌ی غشا را به‌طور خلاصه نشان می‌دهد. محلول آگارز ازطریق پخش‌شدن پودر آگارز درآب‌مقطر با دمای ۱۰۰درجه‌ی سانتی‌گراد درمدت زمان۲ دقیقه تهیه می‌شود. سپس سریعاً محلول را به کمک سمپلر در حجم حدود ۳۵۰میکرولیتر به میکروتیوب‌ها منتقل کرده و پس‌از آن برای شکل‌گرفتن غشا حداقل ۲ساعت درون یخچال قرار می‌دهیم. برای استفاده از غشای آگارز، انتهای آن را با دقت و مسطح بریده و برای فرایند استخراج الکتروغشایی آماده می کنیم. باید توجه کرد طول غشای استفاده شده در هر تست تقریباً برابر باشد. پس از تمام شدن فرایند استخراج حجم فاز گیرنده توسط یک سمپلر جمع آوری و توسط اسپکتروسکوپی فلورسانس در طول موج تهییج ۲۶۲نانومتر اندازه گیری انجام شد. با توجه به حجم کم فاز پذیرنده از یک سل ۵۰ میکرولیتری برای دستگاه فلورسانس استفاده شد.



شکل ۲- شمای تشکیل ژل آگارز - غشای آماده شده



شکل ۳- شکل شماتیک از طرح پیشنهادی EME

ساخت غشای اصلاح نشده آگارز

به‌منظور تهیه‌ی غشای اصلاح‌نشده، ابتدا مقدار موردنیاز از پودرآگارز و استیک اسید را طبق درصد غشایی که برای تست مورد نیاز است، محاسبه کرده و مقدار آگارز را توزین کردیم. سپس مراحل شستشو، کردادن و آماده‌سازی را برای وسایل موردنیاز ازجمله بشر ۱۰-۵ ml، سمپلر، میکروتیوب، پیپت و ... انجام می‌دهیم. به کمک هیتر آب مقطر را به‌دمای جوش رسانده و حجم مشخصی از آب مقطر را که محاسبه کردیم؛ برداشته وبه بشر حاوی آگارز منتقل می کنیم. در این مرحله به کمک سمپلر ۱۰میکرولیتر، درصد حجمی‌حجمی از استیک‌اسید را برداشته؛ به بشر منتقل کرده و بشر را روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده تا محلول یکنواختی بدست‌آید. سپس مقدار ۴۰۰-۳۵۰ میکرولیتر

از محلول را به هرکدام‌از میکروتیوب‌ها افزوده و به‌مدت حداقل ۲ ساعت درون یخچال قرار داده تا غشای یکنواخت، بدون حباب و کاملا فرم گرفته درون میکروتیوب ایجاد شود.

طرز کار

ابتدای کار، تمامی ظروف آزمایشگاهی کرداده‌شده و در مراحل کار از استون و آب‌مقطر برای شستشوی ظروف، استفاده کردیم. غشای موردنیاز را طبق مراحل گفته‌شده با درصدهای مشخص آماده کرده و برای فرم گیری، آن‌ها را به‌مدت حداقل ۲ ساعت درون یخچال قرار می‌دهیم. هم چنین برای فازگیرنده و فازپذیرنده نیازبه pH های متفاوتی خواهیم داشت که به‌کمک دستگاه pH متر که از قبل کالیبره شده‌است، آن‌را تهیه می‌کنیم. داروی آسیکلوویر که در این کار استفاده شده است، به شکل قرص ۴۰۰میلی‌گرم مربوط به شرکت روزدارو می‌باشد. حلالیت این دارو در آب مقطر بسیارپایین بوده، به‌همین جهت با استفاده از متانول، از آن محلول ۱۰۰۰ppm تهیه‌کرده و پس‌از محاسبه‌ی مقدار موردنیاز از آن طبق رابطه‌ی $m^1v^1=m^2v^2$، برای تست‌های مختلف، مقدار محاسبه شده را به‌درون بالن‌حجمی منتقل‌کرده و با استفاده از pH دهنده‌ی مشخصی که برای هر تست درنظر داشتیم،آن را به حجم رساندیم.

درکار حاضر، محلول دهنده با غلظت ۲۵ppm از آسیکلووير برای شروع فرایند استخراج الکتروغشایی تهیه شده است. سپس حجم ۴/۵میلی‌لیتر از محلول دهنده آماده‌شده را برای شروع تست منتقل می‌کنیم. غشای آماده‌شده را با اندازه مشخصی برش‌داده و درتماس با محلول‌های گیرنده و دهنده قرار دادیم. روی غشا، ۱۵۰میکرولیتر از pH گیرنده افزوده و هم‌زن را روشن‌کرده و اتصالات را بررسی می‌کنیم. باید در این قسمت توجه کنیم که غشا درون محلول دهنده قرارگیرد و اکترودهای پلاتین نیز در تماس با محلول‌های دهنده و گیرنده باشند. پس از مشخص کردن زمان برای دستگاه، فرایند استخراج الکترو غشایی آغاز می‌شود.

در این مرحله از کار باید به تغییرات جریان و ولتاژ دقت‌کنیم تا فرایند انتقال الکترون و عملاً تجزیه آنالیت صورت نگیرد. پس‌از اتمام زمان استخراج، مدار دستگاه را قطع‌کرده و مقداراستخراج شده را به کمک سمپلر برداشته و برای محاسبه‌ی درصدهای استخراج یادداشت می‌کنیم. در نهایت امر، ظرف دستگاه را مجدداً برای تست‌های بعدی شستشو داده و برای تست‌های بعد، آماده می‌کنیم.

آماده‌سازی نمونه‌ی حقیقی

برای آماده‌سازی نمونه‌ی حقیقی ابتدا محلول را به نسبت ۱:۴ رقیق می‌کنیم؛ بدین صورت‌که ۲۵ میلی‌لیتر از نمونه‌ی حقیقی را با ۷۵میلی‌لیتر آب‌مقطر به‌حجم رسانده و این‌محلول را بهpH محلول دهنده می‌رسانیم. برای تست‌های مدنظر در نمونه حقیقی محلول های زیر را تهیه می‌کنیم:

۱)محلول نمونه حقیقی بدون دارو
۲) محلول نمونه حقیقی + 5 ppm ACV
۳) محلول نمونه حقیقی + ۱۵ ppm ACV
۴) محلول نمونه حقیقی + ۲۵ ppm ACV

هر کدام از موارد فوق را در دو مرتبه با شرایط بهینه تکرار کرده و شدت فلورسانس هر یک را ثبت کردیم. این کار را برای غشای آگارز انجام می‌دهیم و نتایج آن را با دستگاه فلورسانس و HPLC بررسی می‌کنیم.

بررسی مزاحمت‌ها

در این مرحله با بررسی نمونه‌های حقیقی ادرار، کاتیون‌ها و آنیون‌هایی که در ماتریکس نمونه فراوان بوده و می‌توانند باعث مزاحمت شوند را پیدا کرده به بررسی مزاحمت‌های ناشی از این کاتیون و آنیون‌ها می‌پردازیم.کاتیون‌های منیزیم، آمونیوم، سدیم و پتاسیم ازاین دسته می‌باشند. از آنیون ها نیز می‌توان به کلرید، سولفات، فسفات و نیترات اشاره‌کرد. به منظور بررسی مزاحمت ها، کاتیون ها و آنیون های زیر را در۵۰۰ برابر وزنی نسبت به مقدار وزنی دارو در محلول بررسی می‌کنیم. در این مرحله از نمک های زیر استفاده کردیم:

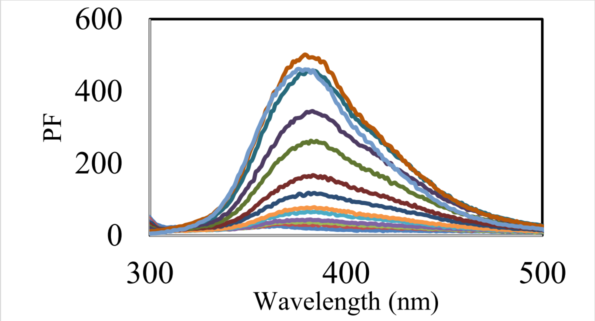
NH_4Cl، Na_2HPO_4، $Mg(NO_3)_2$، KNO_3، $NaNO_3$، $MgCl_2$ و Na_2SO_4 . محلول های حاوی ۵۰۰ برابر از کاتیون یا آنیون موردنظر را تهیه‌کرده و pH محلول را روی نقطه‌ی بهینه‌ی محلول تهیه‌شده تنظیم کرده و فرایند EME را انجام می‌دهیم. اگر دراین مرحله شدت سیگنال بیش‌تر از ۵٪ تغییر کرد، یعنی گونه ایجاد مزاحمت کرده و در مرحله‌ی بعدی با نسبت ۲۵۰ برابر وزنی کار را تکرار می‌کنیم. اگر این شدت تا ۵٪ تغییر نکرد، یعنی گونه‌ی مدنظر مزاحمتی نداشته‌است.

نتایج و بحث

بررسی غشای اصلاح نشده آگارز جهت فرایند EME برای استخراج و اندازه گیری دارو

تست‌های اولیه

باتوجه به آزمایشات اولیه انجام شده، تست‌های اولیه برای اندازه‌گیری میزان داروی استخراج‌شده در غلظت‌های زیرصورت پذیرفت. سپس به بررسی طیف‌های UV-Vis و فلورسانس پرداختیم و روش فلورسانس برای اندازه‌گیری انتخاب گردید. با توجه به بررسی های انجام شده، محققان در طول موج های تهییج ۲۶۰تا ۲۸۰ نانومتر طیف فلوئورسانس این دارو را بررسی کرده اند. با تست های انجام شده بهترین حالت بدست آمده در این بررسی، در طول موج تهییج ۲۶۲ نانومتر بدست آمده است.[۱۱] هم چنین از سل میکرو برای نگهداری ترکیب استخراج شده استفاده کردیم.



شکل ٤- نمودار طیف فلورسانس برای غلظت های مختلف داروی ACV

بهینه‌سازی‌های انجام شده

به‌منظور دست‌یابی به بیشترین بازده برای شناسایی و اندازه‌گیری مقادیرکم داروی آسیکلوویر پارامترهای مؤثر بر استخراج شامل غلظت غشاء، ولتاژ اعمال‌شده، زمان استخراج، pH فازدهنده و pH فازگیرنده بهینه شدند. همچنین اثر غلظت اسیداستیک نیز مورد ارزیابی قرارگرفت. در ابتدا، تاثیر غلظت ژل آگارز بر روی بازده استخراج با روش یک متغیر در زمان به‌طور جداگانه بررسی شد. سپس تأثیر دیگر فاکتورها نظیر pH فاز دهنده، pH فاز گیرنده، ولتاژ اعمال شده و زمان استخراج بررسی شدند.

سرعت هم زدن

هم‌زدن محلول نمونه حین استخراج بسیار اهمیت دارد. سرعت هم‌زدن محلول یکی‌از عوامل مؤثر بر انتقال یون می‌باشد و میزان مهاجرت گونه‌ها را با کاهش ضخامت لایه مرزی راکد بین فازدهنده و غشاء تحت تأثیر قرار می‌دهد. این لایه مرزی استخراج را کنترل می‌کند، هم‌چنین هم زدن محلول نمونه با تسریع انتقال جرم در توده نمونه، سرعت استخراج را افزایش خواهد داد. انتظار می‌رود که کارایی استخراج با افزایش سرعت هم‌زدن بهبود یابد.

pH فازهای دهنده و گیرنده:

برای آنالیت های اسیدی و بازی، با توجه به pK_a یا pK_b آنالیت موردنظر، pH های دهنده و گیرنده بایستی طوری انتخاب گردند که عملیات استخراج برگشتی به درون فاز گیرنده آبی با راندمان استخراج بالایی صورت گیرد. در یک استخراج الکتروغشایی که بر پایه مهاجرت الکتروسینتیکی آنالیت‌های هدف استوار است، pH از اصلی‌ترین عوامل تنظیم شرایط محیط نمونه به منظور تبدیل آنالیت‌های مورد بررسی به فرم یونی آن‌ها می‌باشد. در واقع به منظور استخراج آنالیت‌های هدف در ابتدا می‌بایست این ترکیبات به گونه‌های باردار تبدیل گردند تا بتوانند در یک میدان الکتریکی به سمت فاز پذیرنده مهاجرت نمایند. در محلول نمونه pH از جمله مواردی است که در تعیین فرم و

ساختار ترکیبات موجود نقشی حیاتی داشته و تنظیم این پارامتر می‌تواند بر کارایی استخراج ترکیبات وابسته به pH اثرگذار باشد.

اثر ولتاژ و زمان

نیروی محرکه اصلی که سبب مهاجرت آنالیت از میان غشاء می‌شود توسط میدان الکتریکی تأمین می‌گردد. قدرت میدان الکتریکی به ولتاژ اعمال شده وابسته است. هم‌چنین بررسی‌های قبلی، اثر ولتاژ را بر شار آنالیت ثابت می‌کند. اعمال ولتاژ نفوذ گونه را از محلول نمونه به غشاء بیشتر کرده و از طرف دیگر باعث تسهیل نفوذ آنالیت از غشاء آگارز به داخل فاز گیرنده می‌شود. پس ولتاژ اعمال شده از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر استخراج است که باید بررسی شود. متغیر دیگری که میزان استخراج را تحت تأثیر قرار می‌دهد مدت زمان استخراج است. ولتاژ و زمان دو فاکتوری هستند که به صورت موازی بر روی میزان استخراج اثر می‌گذارند. میزان ولتاژ اعمال‌شده و مدت زمان استخراج مستقیماً موجب افزایش شار آنالیت و در نتیجه افزایش بازدهی استخراج می‌شود. افزایش مدت زمان استخراج، میزان ولتاژ را محدود می‌کند و بالعکس.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که استخراج داروها با افزایش ولتاژ کاهش یافته است. دلیل این پدیده تشکیل حباب در اثر واکنش‌های الکترولیز در اطراف آند و کاتد و ناپایدار شدن سیستم است. از طرف دیگر با توجه به معادلات شیمیایی، این پدیده موجب کاهش غلظت آنیون هیدروکسید در فاز گیرنده خواهد شد. کاهش غلظت آنیون هیدروکسید در فاز گیرنده، کارایی استخراج را کم می‌کند. اعمال ولتاژ نسبتاً کم باعث افزایش مدت زمان استخراج می‌شود. بنابراین کارایی استخراج با کاهش اختلاف پتانسیل اعمال شده و افزایش مدت زمان استخراج بهبود می‌یابد.

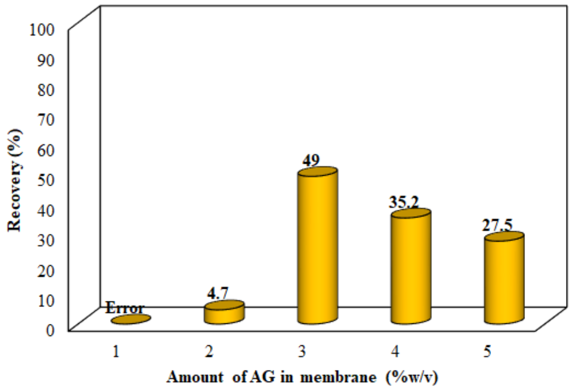
نهایتاً با در نظر گرفتن مطالب بالا و تاثیر ترکیب غشاء ساخته شده، برای افزایش درصد استخراج دارو و بدست‌آوردن نقطه‌ای بهینه که بیشترین درصد استخراج دارو را داشته باشد بهینه سازی‌هایی به شرح زیر صورت گرفته است:

بهینه‌سازی درصد آگارز

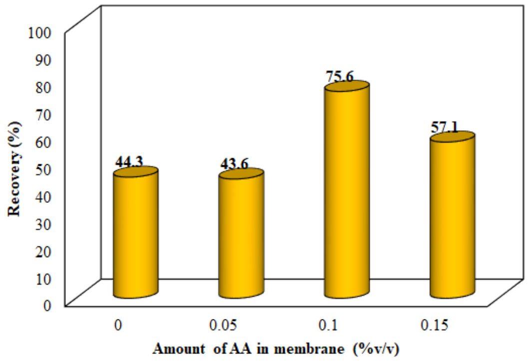
تأثیر غلظت ژل آگارز بر کارایی استخراج در محدوده‌ی ۱ تا ۵٪ وزنی-حجمی مورد بررسی قرارگرفت. نتایج نشان می‌دهد که بازیابی آنالیت با افزایش غلظت آگارز تا ۳٪ وزنی-حجمی افزایش پیدا می‌کند، پس از این غلظت، بازیابی کاهش پیدا می‌کند. این رفتار ممکن است به این دلیل باشد که در مقدار پایین ژل آگارز، غشاء پایدار نیست و در حین فرآیند استخراج به داخل فاز دهنده نفوذ می‌کند. همچنین در غشاء با ۱٪ وزنی-حجمی آگارز، جریان آب از فازدهنده به فازگیرنده طی فرآیند جریان الکترواسمزی امکان‌پذیر شده و حجم فاز گیرنده افزایش می‌یابد. جریان الکترواسمزی حرکت مایع توسط پتانسیل اعمال شده از طریق غشاء، یا هر مجرای مایع متخلخل دیگر است. این پدیده زمانی که در کانال‌های کوچک (مانند لوله‌های موئین) رخ دهد، مهم‌تر است. از طرف دیگر، با افزایش درصد آگارز در غشاء، ساختار غشاء سخت شده و سرعت انتقال آنالیت کند می‌شود. پرنودت و همکارانش دریافتند که ساختار ژل غشاء، طیف وسیعی از اندازه منافذ دارد و با افزایش غلظت آگارز، توزیع غیر یکنواخت این ساختار کاهش پیدا می‌کند. به منظور بهینه سازی درصد آگارز و رسیدن به بالاترین بازیابی دارو از در صدهای مختلف آگارز برای ساخت غشاء استفاده کردیم و در نهایت با درصد آگارز ۳٪ وزنی-حجمی بالاترین بازده استخراج را بدست آوردیم.

جدول ۱- شرایط EME در بررسی درصد آگارز در غشاء

شرایط	مقدار
pH فاز دهنده	۷
pH فاز گیرنده	۳
ولتاژ اعمال شده (ولت)	۵۰
زمان استخراج (دقیقه)	۳۰
مقدار آگارز در غشاء (درصد وزنی-حجمی)	۱-۵
مقدار استیک اسید در غشاء (درصد حجمی-حجمی)	۰



شکل ۵- منحنی بررسی اثر درصد آگارز در غشاء روی بازیابی دارو



شکل ٦- منحنی بررسی اثر درصد استیک اسید در غشاء روی بازیابی دارو

بهینه‌سازی درصد استیک اسید

استفاده از استیک‌اسید در هنگام تهیه غشاء آگارز به حفظ پایداری غشا کمک می‌کند. تأثیر غلظت استیک اسید بر کارایی استخراج در محدوده‌ی صفر تا ۰/۱۵٪ حجمی-حجمی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که میزان استخراج با افزایش غلظت استیک اسید تا ۰/۱۰٪ حجمی-حجمی افزایش پیدا می‌کند و پس از این غلظت، کاهش بازیابی را شاهد هستیم. این رفتار ممکن است به این دلیل باشد که در غلظت پایین استیک اسید، خصوصیت ژله‌ای بودن غشاء آگارز برای انتقال آنالیت پایدار و کافی نیست. هم‌چنین در مقادیر بالاتر از ۰/۱۰٪ حجمی-حجمی استیک اسید، احتمال عبور جریان الکتریکی از غشاء افزایش یافته و سبب تخریب دارو می‌گردد.

جدول ۲- شرایط EME در بررسی درصد استیک اسید

شرایط	مقدار
pH فاز دهنده	۷
pH فاز گیرنده	۳
ولتاژ اعمال شده (ولت)	۵۰
زمان استخراج (دقیقه)	۳۰
مقدار آگارز در غشاء (درصد وزنی-حجمی)	۳
مقدار استیک اسید در غشاء (درصد حجمی-حجمی)	۰-۰/۱۵

بهینه‌سازی pH فاز گیرنده

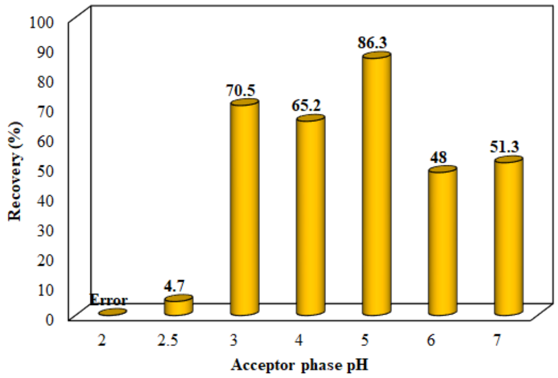
تاثیر pH فاز گیرنده بر بازده استخراج با استفاده از توازن یونی سیستم بررسی می‌شود. ماده مورد نظر باید ابتدا از سطح ژل آگارز عبور کند تا وارد فاز گیرنده شود، لذا این انتقال به pH مطلوب فاز گیرنده نیاز دارد. از آنجا که هدایت‌گری سیستم استخراج به طور مستقیم به طبیعت غشاء ژله‌ای بستگی دارد، بکارگیری pH کمتر از pH بهینه منجر به اثر الکترواسمزی و کاهش کارایی استخراج می‌شود. همچنین تغییرات چشم‌گیر حجم فاز پذیرنده نیز به شدت به تغییرات pH آن بستگی داشت. برای بررسی pH فاز گیرنده شرایط جدول ۳ را اعمال و نتایج زیر به همراه حجم استخراج شده آن را بررسی در نهایت pH پذیرنده برابر با ۵ به عنوان مقدار بهینه بدست آمد.

جدول ۳- شرایط EME در بررسی pH گیرنده

شرایط	مقدار
pH فاز دهنده	۷
pH فاز گیرنده	۲-۷
ولتاژ اعمال شده (ولت)	۵۰
زمان استخراج (دقیقه)	۳۰
مقدار آگارز در غشاء (درصد وزنی-حجمی)	۳
مقدار استیک اسید در غشاء (درصد حجمی-حجمی)	۰/۱۰

جدول ٤- تغییرات حجم فاز گیرنده با تغییر pH آن

pH فاز گیرنده	حجم فاز گیرنده (میکرولیتر)
۲	۲۱۰
۲/۵	۲۰۰
۳	۵۵۰
۴	۳۵۵
۵	۴۰۰
۶	۵۰۰
۷	۴۵۰



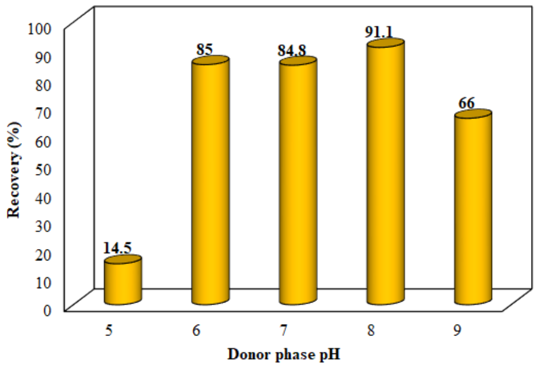
شکل ۷- منحنی بررسی اثر pH فاز پذیرنده روی بازیابی دارو

بهینه سازی pH فاز دهنده

پس از بهینه‌سازی pH فاز گیرنده، pH فاز دهنده را در مقادیر pH های ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ بررسی کرده و بهینه سازی pH فاز دهنده (نمونه) را انجام دادیم. همانطور که در جدول ۶ نشان داده شده است در اینجا نیز با تغییر pH نمونه، حجم فاز گیرنده تغییر می‌کند و شکل ۸ نشان می‌دهد که مقدار ۸ برای pH فاز دهنده بهینه است.

جدول ۵- شرایط EME در بررسی pH فاز دهنده

شرایط	مقدار
pH فاز دهنده	۹-۵
pH فاز گیرنده	۵
ولتاژ اعمال شده (ولت)	۵۰
زمان استخراج (دقیقه)	۳۰
مقدار آگارز در غشاء (درصد وزنی-حجمی)	۳
مقدار استیک اسید در غشاء (درصد حجمی-حجمی)	۰/۱۰



شکل ۸- منحنی بررسی اثر pH نمونه روی بازیابی دارو

جدول ٦- تغییرات حجم فاز گیرنده با تغییر pH فاز دهنده

pH فاز دهنده	حجم فاز گیرنده (میکرولیتر)
۵	۵۵۰
۶	۴۰۰
۷	۴۷۰
۸	۲۸۰
۹	۳۶۰

زمان و ولتاژ

به‌طورکلی مقدار آنالیت استخراج‌شده با افزایش زمان و ولتاژ، زیاد می‌شود. اما در زمان‌های استخراج طولانی‌تر و ولتاژهای بالاتر، به سبب برقراری تعادل بین غشاء و فازگیرنده، به یک شرایط پایا رسیده و دیگر با افزایش زمان و ولتاژ، مقدار راندمان استخراج افزایش پیدا نمی‌کند. برای سیستم EME که در ولتاژ ثابت کار می‌کند، زمان استخراج یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که مقدار کل آنالیت جابه‌جا شده از فازدهنده به فازگیرنده را تعیین می‌کند. دستیابی به بالاترین مقدار ستخراج یک سری آزمایش در زمان‌های مختلف در محدوده‌ی ۵ تا ۳۵ دقیقه انجام شد تا بهترین زمان برای استخراج مشخص شود.

طبق بررسی‌های انجام شده کارایی استخراج با افزایش زمان استخراج تا ۱۵ دقیقه بیشتر می‌شود، ولی در زمان‌های طولانی‌تر کارایی تا زمان ۳۰ دقیقه تغییر محسوسی پیدا نمی‌کند. امّا، در زمان ۳۵ دقیقه کارآیی کاهش می‌یابد که این می‌تواند به این دلیل باشد که در

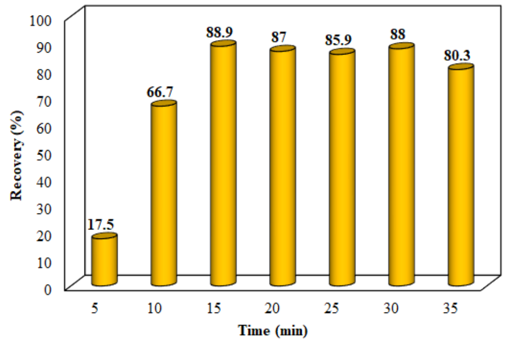
زمان‌های طولانی‌تر از ۳۰ دقیقه، ژل آگارز ناپایدار می‌شود. نهایتاً زمان ۱۵ دقیقه به عنوان زمان استخراج بهینه برگزیده شد.

جدول ۷- شرایط EME در بررسی زمان

شرایط	مقدار
pH فاز دهنده	۸
pH فاز گیرنده	۵
ولتاژ اعمال شده (ولت)	۵۰
زمان استخراج (دقیقه)	۵-۳۵
مقدار آگارز در غشاء (درصد وزنی-حجمی)	۳
مقدار استیک اسید در غشاء (درصد حجمی-حجمی)	۰/۱۰

جدول ۸- تغییرات حجم فاز گیرنده با تغییرات زمان

زمان (دقیقه)	حجم فاز گیرنده (میکرولیتر)
۵	۱۸۰
۱۰	۲۲۰
۱۵	۲۷۰
۲۰	۳۸۵
۲۵	۳۷۰
۳۰	۴۱۰
۳۵	۴۰۰



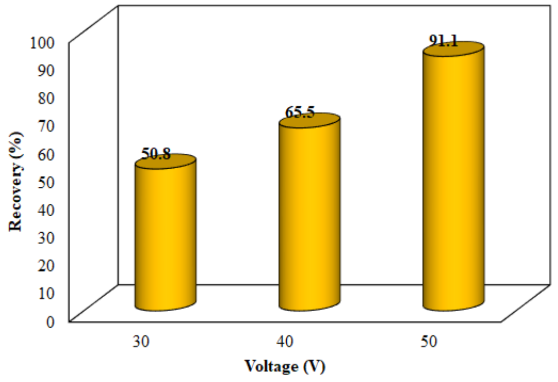
شکل ۹- منحنی بررسی اثر زمان فرآیند اعمال پتانسیل روی بازیابی

دارو

ولتاژ پارامتر مهمی در EME است که با افزایش آن، بازده استخراج افزایش می‌یابد. مهم‌ترین مکانیسم انتقال جرم در EME مهاجرت الکتروسنتیکی آنالیت‌ها از میان غشـــاء به فاز پذیرنده است. برای شناسایی مناســـب‌تریـن ولتاژ، آزمایش‌هایی در ولتاژهای متفاوت انجام شدنـد. زمانی که ولتاژی اعمال نشود استخراجی نیز رخ نمی‌دهد. این اتفاق ممکن است به این دلیل باشد که در شرایط بدون اعمال ولتاژ آنالیت‌ها نمی‌توانند از فازدهنده به فازگیرنده نفوذ کنند. از طرفی، طبق مطالعـات و بررســـی‌هـای قبلی، در ولتاژ بالاتر نیز در اثر الکترولیز که در الکترودها رخ می‌دهد حباب تشکیل می‌شود که باعث ناپایداری در مهاجرت آنالیت‌ها شده و اثر منفی درکارایی استخراج دارد. همچنین، در ولتاژ بالاتر حجم فاز پذیرنده به دلیل افزایش پدیده‌ی جریان الکترواســـمزی افزایش پیدا می‌کند. این پدیده منجر به کاهش کارایی استخراج و تکرارپذیری می شود. در این مرحله، ولتاژ ۵۰ ولت به عنوان مقدار بهینه انتخاب شـــد. لازم به ذکر اســـت که تغییرات حجم فاز پذیرنده در ولتاژهای مورد بررسی (۳۰، ۴۰ و ۵۰) قابل چشم‌پوشی بود. در این بهینه سازی، ولتاژهای ۳۰،۴۰، ۵۰ ولت را بررســـی کردیم و ولتاژ ۵۰ ولت بیشترین میزان استخراج را به همراه داشت.

جدول ۹- شرایط EME در بررسی ولتاژ

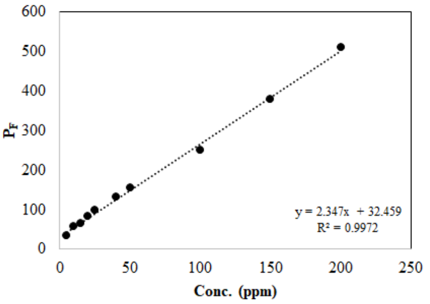
شرایط	مقدار
pH فاز دهنده	۸
pH فاز گیرنده	۵
ولتاژ اعمال شده (ولت)	۳۰-۵۰
زمان استخراج (دقیقه)	۱۵
مقدار آگارز در غشاء (درصد وزنی-حجمی)	۳
مقدار استیک اسید در غشاء (درصد حجمی-حجمی)	۰/۱۰



شکل ۱۰- منحنی بررسی اثر مقدار ولتاژ اعمال شده روی بازیابی دارو

رسم منحنی کالیبراسیون و بررسی تکرارپذیری روش

جهت بررسی محدوده دینامیکی روش، استخراج دارو در غلظت های متفاوتی تحت شرایط بهینه انجام شد که در محدوده ۵ تا ppm ۲۰۰ خطی بود. همچنین مقادیر حد تشخیص تئوری (LOD) و عملی (LOQ) به ترتیب برابر با ۱/۴ و ppm ۴/۶ بد ست آمدند. لازم به ذکر ا ست که مقدار LOD از ۳/۳ برابر انحراف استاندارد عرض از مبداء تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون بدست آمده است. همچنین دقت روش تحت شرایط بهینه با ۵ مرتبه تکرار در یک روز بررسی کردیم و مقدار آن به صورت درصد انحراف استاندارد نسبی برابر با ۵/۵٪ بدست آمد.



شکل ۱۱- منحنی کالیبراسیون

بررسی مزاحمت ها و آنالیز نمونه حقیقی

از آنجا که نمونه‌های حقیقی مورد آزمایش، پلاسمای خون و ادرار می‌باشد، بنابراین مزاحمت احتمالی بعضی گونه‌ها بر روی میزان استخراج مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، مقدار مشخصی از کاتیون یا آنیون مورد نظر (بخش تجربی) را افزوده و فرآیند EME را انجام داده و اگر گونه مورد نظر ۵٪± خطا در شدت فلور سانس دارو ایجاد کند مزاحم تلقی می‌شود. مزاحمت های گو نه های کاتیونی (منیزیم، آمونیوم، سدیم و پتا سیم) و گونه‌های آنیونی (کلرید، نیترات، سولفات و هیدروژن فسفات) با نسبت ۵۰۰ برابر وزنی-وزنی به محلول نمونه اضافه شدند و بررسی نتایج هیچ گونه مزاحمتی را برای یون‌های منیزیم، سدیم، نیترات و هیدروژن فسفات نشان نداد. این در حالی است که برای آمونیوم، پتاسیم، سولفات و کلرید نسبت ۵۰۰ برابر مزاحمت نشان داد.

هدف ا صلی درهر کارپژوه شی، ا ستفاده موفقیت‌آمیز نتایج آن در یک سیستم حقیقی ا ست. در بخش انتهایی این پژوهش، آزمایش های استخراج و اندازه‌گیری دارو در شرایط بهینه بر روی چند نمونه حقیقی، شامل نمونه پلاسما و ادرار انجام شدند. نحوه آماده سازی نمونه و شرایط آزمایش در بخش تجربی ذکر شده است.

نتایج ارائه شده نشان می دهد که روش پیشنهادی برای تعیین دارو درنمونه‌های بیولوژیکی پلاسمای خون و ادرار مفید است و به منظور استخراج دارو از ماتریس نمونه کارامد است و با درصد قابل قبولی آنالیت را از نمونه‌های ادرار و خون استخراج کرده است. نتایج کارآیی روش پیشنهادی در استخراج آسیکلوویر از نمونه‌های حقیقی در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۱۰- نتایج آزمایش‌های مربوط به نمونه‌های حقیقی

نمونه‌ها	مقدار اضافه شده(ppm)	بازیابی(%)
ادرار	۰	-
	۵	۷۷/۷ ± ۸/۵
	۱۵	۸۰/۶ ± ۷/۶
	۲۵	۸۲/۱ ± ۶/۵

مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های تجزیه‌ای

در جدول۱۱ بررسی اجمالی را برای اندازه‌گیری آسیکلوویر در نمونه‌های مختلف با سایر روش‌های تجزیه‌ای انجام پذیرفته است که نشان‌دهنده محدوده خطی و حدتشخیص قابل قبول روش EME ارائه شده درکار حاضر است. از دیگر مزیت‌های روش حاضر در مقایسه با سایر روش ها، سادگی و عدم پیچیدگی روش ا ست.این روش در کنار سادگی، حسا سیت بالا و تکرارپذیری قابل قبول، حدتشخیص بسیارخوب و فاکتورهای تغلیظ بسیار خوبی را ارائه می‌دهد. علاوه براین در مقایسه با LLE و SPE مصرف حلال آلی به کمترین میزان کاهش یافته

اســـت. در رابطه با روش DLLME نیز مشـــکل جمع‌آوری فاز پخش شده بایستی با استفاده از سانتریفوژ و صرف زمان طولانی جبران شود که در کنار زمان صرف شده برای استخراج وقت‌گیر خواهد بود. هم چنین در مقایسه با روش HF-LPME چون نیازی به اسـتفاده از فیبر توخالی نیسـت مشـکلات مربوط به اثر حافظه حذف می‌شود.

جدول ۱۱- مقایسه روش EME ارائه شده با سایر روش‌های تجزیه‌ای گزارش شده

ردیف	محدوده خطی	تکرارپذیری	LOD	روش اندازه‌گیری	مرجع
۱	۵ppm-۲۰۰	٪۵,۵	۱/۴ppm	Fluorescence	کار حاضر
۲	۵ppm-۴۰۰	٪۷,۸	۰/۹ppm	Fluorescence	غشای AG/PA
۳	۱۵ppm-۵۰۰	٪۳,۹	۰/۰۰۵ppm	EME	[9]
۴	۲۵ppm-۴۰۰	٪۴,۴	۰/۰۰۷۵ppm	EME	[10]
۵	ppm ۰/۶۲ -۲۰	٪ ۱/۴	۰/۰۰۴۸ppm	HPLC with detector UV	[10]

نتیجه گیری

با توجه به کاربردهای بسیارمهم این‌دارو و کمک به افزایش سـلامتی انسـان، اسـتخراج این دارو حائز اهمیت می‌باشـد. هرچه بتوان درنقطه‌ی بهینه‌ای که در این پژوهش بدســـت آوردیم، داروی مدنظر بیش‌تر استخراج شود، صرفه‌جویی در زمان، وقت، هزینه و افزایش راندمان کاری را شاهد خواهیم بود. شرایط بهینه بدست آمده در این بررسی برای تغلیظ غشای آگارز به شرح زیر می‌باشـد: مقدار آگارز ۳٪ (وزنی/حجمی)، مقدار اسـتیک اسـید ۰/۱٪ (حجمی/حجمی)، pH فاز دهنده و گیرنده به ترتیب۸ و۵، ولتاژ اعمالی ۵۰ ولت، و زمان اســتخراج ۱۵دقیقه. در شــرایط بهینه، میزان دقت برحسـب واحد انحراف اسـتاندارد نسـبی برابر با۵/۵٪ و دامنه خطیppm ۲۰۰- ۵ یافت شد. حدتشخیص تئوری و عملی به ترتیب برابر با ppm ۱/۴ و ppm ۴/۶ بود.

در این بررسی رویکردی جدید و نوآورانه برای استخراج داروی آسیکلوویر ارائه‌شده است. برخلاف روش‌های متداول در EME، از آگارز که بیوپلیمر زیستی مبتنی بر اصول شیمی‌سبز می‌باشد استفاده شده است. این روش چندین مزیت مهم را دارا می‌باشد:

*از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه

*کارکرد ساده تر

*امکان انجام در آزمایشگاه‌های ساده‌تر

*زمان کوتاه‌تر انجام فرایند استخراج الکتروغشایی

*تهیه غشا با اشکال دلخواه در کمترین زمان ممکن

*رعایت اصول شیمی سبز

*بی خطر بودن غشا

*عدم استفاده از حلال‌های آلی

* عدم ایجاد آلودگی زیستی

با توجه به این مزیت‌ها، این روش کار و استفاده از این نوع غشا، آینده بسیار درخشانی در استخراج به روش EME را دارا می‌باشد.

منابع

[1] Tabani H., Khodaei K., Varanusupakul P., Alexovič M. Gel electromembrane extraction: Study of various gel types and compositions toward diminishing the electroendosmosis flow, *Microchem. J., 153:* 104520-104528 (2020).

[2] Rahimi A., Nojavan S., Tabani H. Inside gel electromembrane extraction: A novel green methodology for the extraction of morphine and codeine from human biological fluids, *J. Pharm. Biomed. Anal., 184:* 113175- 113183 (2020).

[3] Hanapi N. S. M, M., Sanagi M., Ismail A. K., Saim N., Ibrahim W. N. W., Ibrahim W. A. W., Marsin F. M. Rapid Determination of Non-steroidal Antiinflammatory Drugs in Aquatic Matrices by Two-phase Micro-electrodriven Membrane Extraction Combined with Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci., 56:* 166-176 (2018).

[4] Tabani H., Alexovič M., Sabo J., Ramos Payán M. An overview on the recent applications of agarose as a green biopolymer in micro-extraction-based sample preparation techniques, *Talanta., 224:* (2021).

[5] Bahrami Gh., Mirzaeei Sh., Kiani A. Determination of acyclovir in human serum by high-performance

liquid chromatography using liquid-liquid extraction and its application in pharmacokinetic studies, *J. Chromatogr. B., 816:* 327-331 (2005).

[6] Fernandez M., Sepulveda J., Aranguiz T., Vonplessing C. Technique validation by liquid chromatography for the determination of acyclovir in plasma, *J. Chromatogr. B., 791:* 357-363 (2003).

[7] Lord H., Pawliszyn J. Microextraction of drugs, *J. Chromatogr. A., 902:* 17-63 (2000).

[8] Chimuka L., Cukrowska E., Michel M., Buszewski B. Advances in sample preparation using membrane-based liquid-phase microextraction techniques, *TrAC Trends in Analytical Chemistry., 30:* 1781-1792 (2011).

[9] Zeraatkar Moghaddam A., Goharjoo M., Ghiamati E., Khodaei K., Tabani H. Gel electro-membrane extraction of propranolol and atenolol from blood serum samples: Effect of graphene-based nanomaterials on extraction efficiency of gel membrane, *Talanta., 222:* (2021).

[10] Rezaei B., Hajtaghi Khorasgani F., Jamei H. R., Ensafi A A. Selective Fluorescence Determination of Amoxicillin Antibiotic Based on Inner Filter Effect of Glutathione-Capped@CdTe Quantum Dots with Cobalt as a Mediating Agent, *J IEEE Sensors., 19:* 5369-5375 (2019).

[11] Zeng L., Nath Christan E., Shaw P. J., Earl J. W., McLachlan, A. J. HPLC-fluorescence assay for acyclovir in children, *Biomed. Chromatogr., 22:* 879-887 (2008).

Extraction and Fluorometric Determination of Acyclovir Drug in Blood Samples Using Membrane-based Sample Preparation Technique

Ali Zeraatkar Moghaddam [a]*, Nasser Ebrahim Abadi [b]

[a] *Assistant Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, South Khorasan, Birjand, Iran*

[b] *MSc Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, South Khorasan, Birjand, Iran*

Abstract*:*

Acyclovir is a common antiviral drug that is used to prevent and treat viral infections, cancer and hepatitis B, and its measurement is of particular importance. Among the preparation methods that can be used to remove disturbances and pre-concentrate the sample, extraction is one of the most widely used sample preparation methods that concentrates the analyte and transfers it to an environment with a simpler and cleaner matrix. Micro-extraction-based techniques have a special place and attention due to their simplicity and automation. One of these techniques is the electro-membrane extraction method. In the present study, electro-membrane extraction (EME) method was investigated with the help of agarose gel as a green membrane for ACV extraction. Optimal conditions for agarose membrane preparation are: 3% agarose content (w/v), 0.1% acetic acid (v/v), Donor and acceptor phase pH are 8 and 5 respectively, applied voltage 50 volts, and extraction time 15 minutes. Under optimal conditions, the accuracy in terms of relative standard deviation unit was found to be 5.5% and the dynamic range was 5-200 ppm. The theoretical and practical detection limits were 1.4 ppm and 4.6 ppm, respectively.

Keywords: Acyclovir; Pre-concentration; Electro membrane extraction; Agarose gel; Green membrane

*Corresponding author: a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۲۸

سنتز نانوکامپوزیت هیدروژلی آلژینات-متاکریل آمید - نانو ذرات مغناطیسی آهن در جهت جذب رنگ مالاشیت سبز

سهیل حسین پور قمری، محمد صادق امینی فضل*، مهدی برزگرزاده

آزمایشگاه پیشرفته تحقیقات مواد پلیمری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در این مطالعه از نانو کامپوزیت هیدروژلی بر پایه آلژینات متاکریل آمید به همراه نانو ذرات مغناطیسی آهن به منظور حذف رنگ مالاشیت سبز استفاده شد. برهمکنش اجزا در ترکیب با طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و نیز اثر pH در جذب رنگ مالاشیت سبز بررسی شد. حضور نانو ذرات ماتریس پلیمری باعث تقویت ساختار و افزایش استحکام هیدورژل و افزایش جذب در محیط آبی شد. با توجه به حضور ترکیبات زیست سازگار و زیست تخریب پذیر در ماتریس هیدروژلی و جذب مطلوب رنگ مالاشیت سبز با راندمان مطلوب، این سیستم پتانسیل کافی برای استفاده به عنوان جاذب رنگ را دارا می باشد.*

واژه های کلیدی: *نانو کامپوزیت، هیدروژل، آلژینات، متاکریل آمید، نانو ذرات مغناطیسی آهن، مالاشیت سبز*

مقدمه:

در سال های اخیر تصفیه آبهای آلوده در اثر ورود آلاینده های آلی، معدنی و میکروبی توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است[۱]. خروجی پساب های صنایع مختلف از قبیل منسوجات، کاغذسازی، پلاستیک، چرم، مواد دارویی و آرایشی عمده آلودگی های مربوط به آب های سطحی و شیرین است که بصورت مستقیم و یا غیر مستقیم وارد آن می شوند. رنگ ها منبع مهم آلودگی برای محیط زیست و منابع آبی هستند و تخریب آن ها می تواند مواد حد واسط خطرناک و سمی تولید کنند که برای موجودات زنده عواقب جبران ناپذیری به همراه دارد. بسیاری از روش های شیمیایی و فیزیکی از قبیل جذب، اکسیداسیون و کاهش شیمیایی، تصفیه شیمیایی، تخریب فوتوکاتالیستی برای تصفیه آلودگی های آب استفاده شده است[۲]، در این میان هیدروژل ها به دلیل ساختار های شبکه ای و انعطاف پذیر این امکان را برای جاذب فراهم می کند تا مقدار

*ms.amini@tabrizu.ac.ir

قابل توجهی از آب را بدون انحلال در ماتریس سه بعدی خود حفظ کند. از دیگر مزایای هیدروژل ها می توان به زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، دسترسی بالا، ارزان و غیر سمی بودن آن ها اشاره کرد بنابراین سیستم های مبتی بر هیدروژل ها به دلیل مزایای منحصر به فرد به عنوان جاذب های کارآمد به حساب می آیند[۳]. سدیم آلژینات (NaAlg) یک پلیمر آنیونی حساس به pH، غیر سمی ، زیست تخریب پذیر و زیست سازگار است ، که از دو واحد اساسی: α-L-guluronic acid (G-block) و β-D-mannuronic acid (M-block) تشکیل شده است. آلژینات به طور عمده در صنایع دارویی ، پزشکی و غذایی استفاده می شود. هیدروژل ها مشابه عموم پلیمر ها خواص مکانیکی و گرمایی کمی دارند [۴]. به منظور افزایش استحکام مکانیکی و قابلیت بازیافت عالی هیدروژل ها با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی استفاده شده است. نانوذرات مغناطیسی آهن عمدتا به شکل Fe_3O_4 هستند که این ذرات همراه با آلاینده هدف توسط آهنربا جداسازی و نهایتا از محلول حذف می شوند. هیدروژلهای نانوکامپوزیتی در بسیاری از زمینه ها ازجمله کشاورزی ، مهندسی بافت، داروسازی و حذف آلاینده های زیست محیطی کاربرد دارند [۵].

در سال ۲۰۲۰ پیغمبر دوست و همکاران، از هیدروژل کربوکسی متیل سلولز گرفت شده با پلی (آکریل آمید) (CMC-g-P(AAM)) و نانو کامپوزیت آن با مونتموریلونیت (CMC-gP (AAm) / MMT)با استفاده از روش رادیکال های آزاد برای حذف رنگ مالاشیت سبز استفاده کردند. خصوصیات سطحی و خصوصیات جاذبها با استفاده از تجزیه و تحلیل FTIR ، SEM، TGAو XRD بررسی شد. تحلیل نتایج FTIR نشان داد که در ساختار جاذبها گروههای آمید و کربوکسیلات وجود دارد که می تواند نقش مهمی در روند جذب رنگ MG داشته باشد. استفاده از نانوذرات MMT در این مطالعه،افزایش منافذ سطح سیستم هیدروژل (CMC-g-P (AAm))را نشان داد ، که می تواند در جذب رنگ MG موثر باشد[۱].

در سال ۲۰۲۰ ورما و همکاران از کامپوزیت هیدروژلی آلژینات سدیم اصلاح شده با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکال برای حذف رنگ سبز مالاکشیت استفاده کردند. شکل آلوتروپیک متبلور کربن ، گرافیت ، دارای خواص حرارتی منحصر به فرد می تواند به راحتی در داخل ماتریس هیدروژل محبوس شود. علاوه بر این ، کامپوزیت هیدروژل NaA-cl-AAc-GP جذب موثر برای رنگ سبز مالاشیت را نشان داد. تجزیه و تحلیل داده های جذب نشان داد که مدل جنبشی جذب مرتبه دوم شبه و مدل ایزوترم لانگمیر بهترین جذب ماده MG را روی کامپوزیت هیدروژل توصیف می کند. قابلیت جذب بالای کامپوزیت تهیه شده عمدتا به دلیل مورفولوژی سطح ، سطح زیاد و گروههای عاملی به عنوان مکانهای مناسب برای جذب رنگ آلی فراهم می کنند. بنابراین، کامپوزیت هیدروژلی تهیه شده گرافیت پتانسیل استفاده به عنوان جاذب آلاینده های آلی از پساب استفاده شود[۴]. در این مطالعه از نانو کامپوزیت هیدروژلی بر پایه آلژینات متاکریلامید به همراه نانو ذرات مغناطیسی آهن برای حذف رنگ مالاشیت سبز استفاده شد و راندمان مطلوبی از حذف رنگ گزارش شد.

بخش تجربی

مواد

آهن (II)سولفات ($FeSO_4.7H_2O$) ، آهن(III) کلرید ($FeCl_3.6H_2O$) ، متااکریل آمید (MAA)، سدیم آلژینات (Alg)، بیس متیلن اکریل آمید (MBA) ، آمونیوم پرسولفات (APS) ، هیدروژن بی کربنات(جوش شیرین) ، استون ، اتانول و آب مقطر.

روش

سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن(Fe_3O_4)

ابتدا حمام روغنی با دما ۸۰ درجه سانتی گراد روی هیتر برای سنتز استفاده شد که سپس بعد از آن به داخل بالن ته گرد قرار گرفته شده درون حمام روغن ۴گرم $FeSO_4.7H_2O$ در ۱۶۰ سی سی آب مقطر ریخته شد و بوسیله مگنت هم زده شدو بعد از ۵ دقیقه ۸ گرم $FeCl_3.6H_2O$ افزوده شد که پس از آن قسمت در آن به وسیله گاز نیتروژن خلاء ایجاد شد و پس از آن به مدت کلی ۱۰ دقیقه به طور متناوب ۲۳ سی سی آمونیاک به صورت

قطره ای به وسیله سرنگ به آن اضافه شد تا تبدیل به محیط بازی شود و در هر مرحله افزودن آمونیاک باید دوباره ایجاد خلاء کرد و بعد از۴۵ دقیقه که Fe_3O_4 تشکیل شد ، آن را ۳ بار به وسیله آب مقطر و آهنربا (برای جمع آوری ذرات مغناطیسی آهن) شست و شو کرده و در کوره قرار داده شد تا خشک شود و بعد از خشک شدن ذرات مغناطیسی آهن با هاون پودرگردید.

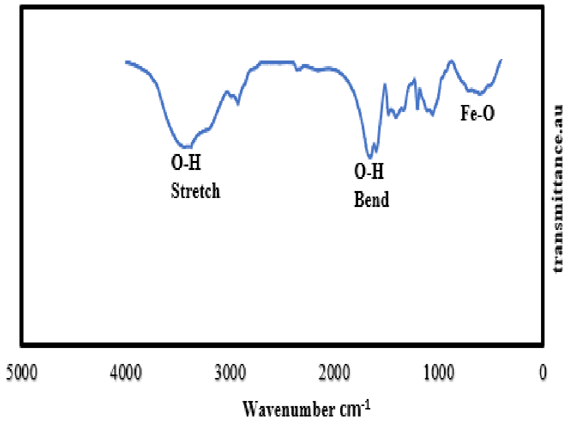
تهیه هیدروژل کامپوزیتی Fe_3O_4@Alg/MAA

ابتدا بعد ازتهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن به روش همرسوبی، ۰/۵گرم از آن را با ۲۰ سی سی آب مقطر در داخل بشر به وسیله اولتراسونیک قوی دیسپرس شد و بعد از آن در داخل آب حمام با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد تهیه شده ، قرار داده شد وبعد به آن ۰/۳۷۵ گرم آلژینات افزوده شد و به وسیله همزن مکانیکی با سرعت rpm ۵۰۰ هم زده و سپس بعد از ۳۰ دقیقه به آن ۲/۲۵گرم متاکریل آمید همراه ۰/۰۰۶گرم متیلن بیس اکریل آمید حل شده به ترتیب در ۳ و ۱/۵ سی سی آب مقطر قطره قطره اضافه شد و پس از ۳۰ دقیقه دیگر ۰/۰۳ گرم آمونیوم پرسولفات حل شده در ۱/۵ سی سی آب مقطر به همراه ۰/۳ سی سی استیک اسیدبه صورت قطره ای افزوده شد و بعد از ۴۵ دقیقه ۰/۶گرم هیدروژن بی کربنات همراه ۰/۷۵سی سی استون اضافه شد و در آخر با افزودن اتانول ، بعد از تشکیل هیدروژل و پس از جداسازی از اتانول ،در کوره گذاشته شد تا خشک شود و بعد از خشک شدن با هاون پودر گردید.

نتایج و بحث

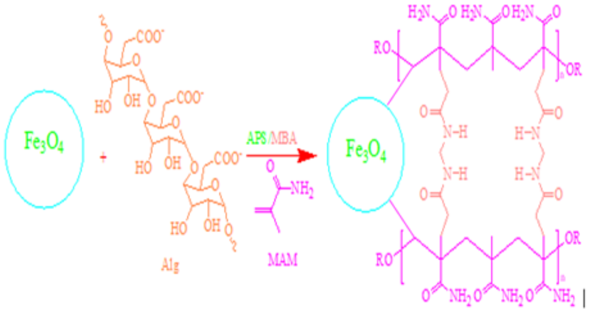
آنالیزطیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR):

در شکل ۱، طیف های FT-IR حاصل از نانو ذرات مغناطیسی آهن Fe_3O_4 به ما نشان میدهد. در این طیف پیک ناحیه $606\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی Fe-O ،پیک ناحیه $1658\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی O-H و در آخر پیک پهن ناحیه $3436\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی O-H را نشان میدهد که نتیجه این آنالیز، تشکیل موفقیت آمیز Fe_3O_4 میباشد.

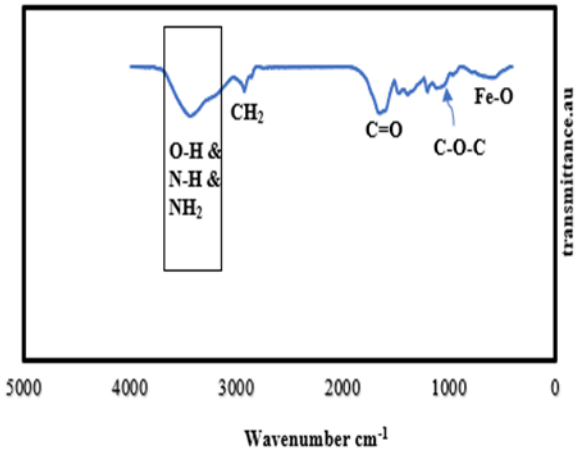


شکل ۱- نمودار FT-IR نشان دهنده Fe_3O_4

همان طور که در شکل ۲ مشهود است در این مرحله عمل پیوند زنی نانو ذرات مغناطیسی آهن و مونومر متاکریل آمید روی پلی ساکارید سدیم آلژینات انجام شده است که طیف های مربوط به واکنش Fe_3O_4@Alg/MAA در شکل ۳ مشاهده میشود. پیک موجود در ناحیه $586\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O ، پیک مشاهده شده در ناحیه $1114 cm^{-1}$ مربوط به گروه اتری C-O-C پلی ساکارید سدیم آلژینات ، پیک های $1467\ cm^{-1}$ و$1648\ cm^{-1}$مربوط به نوارهای جذبی ناتقارن و متقارن گروه کربوکسیلات نمک سدیم آلژینات و مربوط به کربونیل آمیدی $CONH_2$ است با هم همپوشانی کرده اند، پیک $2926 cm^{-1}$ مربوط به پیوند CH_2 موجود در ساختار آلژینات است و آخرین پیک $3434 cm^{-1}$ مربوط به پیوند O-H ، نوار کششی N-H و NH_2 مربوط به گروه آمیدی در متاکریل آمید که در این تفاسیر عمل همپوشانی انجام میشود.



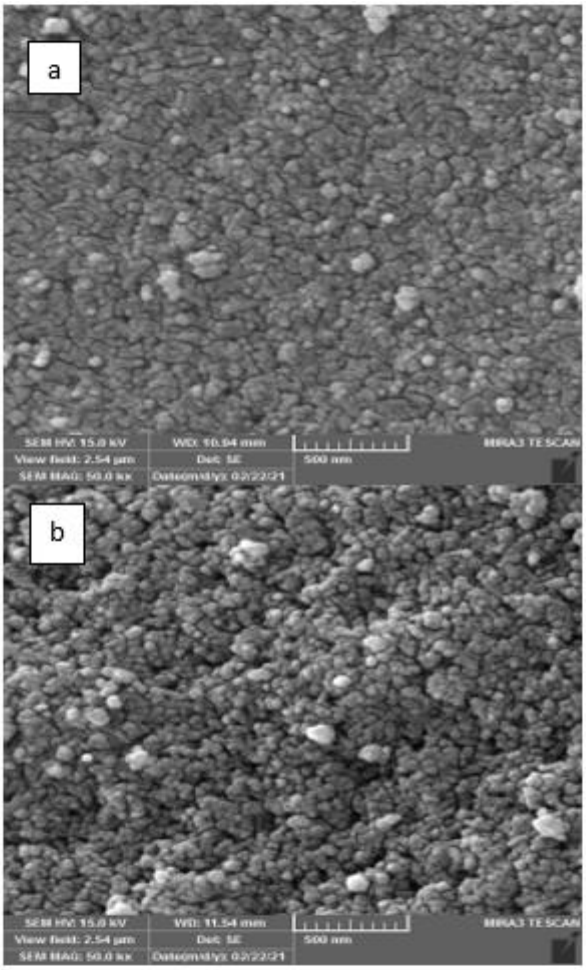
شکل ۲- مکانیسم هیدروژل کامپوزیتی Fe_3O_4@Alg/MAA



شکل ۳- نمودار FT-IR هیدروژل کامپوزیتی Fe_3O_4@Alg/MAA

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل ۴ ، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سنتزهای انجام شده را نشان میدهد که شکل۴-a نشان دهنده نانو ذرات مغناطیسی آهن و شکل۴-b آهن اصلاح شده با پلیمر میباشد. وقتی با دقت به دو شکل توجه شود به وضوح تفاوت دو شکل دیده میشود که ذرات در شکل۴- b درشتر و بزرگتر نسبت به شکل ۴ -a میباشد که این خود نشان دهنده این است که پلیمر به درستی روی نانو ذرات آهن قرار گرفته است.

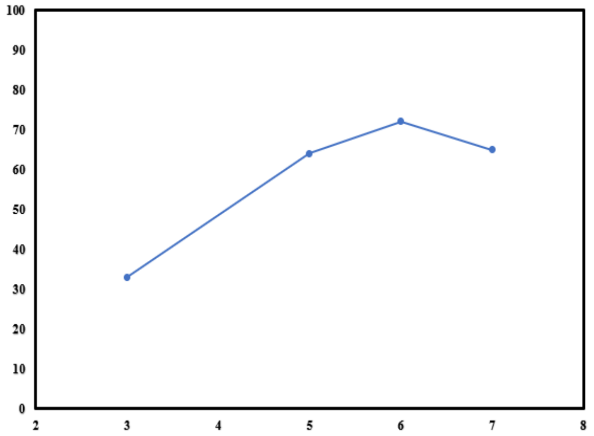


شکل ٤-a) نانو ذرات مغناطیسی آهن Fe_3O_4 b) کامپوزیت هیدروژلی Fe_3O_4@Alg/MAA

اثرpH در جذب رنگ مالاشیت سبز

در شکل ۵ ، جذب رنگ مالاشیت سبز به وسیله هیدروژل کامپوزیتی در محلولهای ساخته شده (با غلظت ۱۰ppmو دوز جاذب ۱۰میلی گرم در مدت زمان ۳۰ دقیقه) با pH های ۳،۵،۶،۷،۹،۱۱ مورد بررسی قرار گرفت قبل از افزودن هیدروژل کامپوزیتی برای به عمل آوردن آنالیز pH، تخریب پذیری رنگ مالاشیت سبز در pH ها را مورد بررسی قرار داده که طبق آزمایش و مقاله های مطالعه شده نشان میدهد که در pH های بازی مورد تخریب قرار گرفته است و به دلیل اینکه هیدروژل کامپوزیتی خود آنیونی بوده برای همین برای جذب رنگ مالاشیت سبز که خود یک رنگ کاتیونی است ، مناسب میباشد به همین دلیل طبق

نمودار زیر هیدروژل کامپوزیتی در pH بهینه ۶ با درصد حذف رنگ مالاشیت سبز ۷۲ درصدی بدست آمد .



شکل ۵- نمودار بررسی pH (با غلظت ۱۰ppm و دوزجاذب ۱۰ میلی گرم در مدت زمان ۳۰ دقیقه)

نتیجه گیری

در این پژوهش یک هیدروژل کامپوزیتی به روش پلیمریزاسیون محلولی برای جذب رنگ مالاشیت سبز تهیه شد که در این راستا ابتدا نانو ذرات مغناطیسی آهن به روش همرسوبی تهیه کرده و بعد از آن به منظور تهیه کامپوزیت هیدروژلی از پلی ساکارید سدیم آلژینات ، مونومر متااکریل آمید و با افزودنی ذرات مغناطیسی آهن و آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر و متیلن بیس اکریل آمید به عنوان شبکه ساز و استیک اسید، هیدروژن بی کربنات و استون به عنوان تخلل ساز و از آب مقطربه عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. تهیه موفقیت آمیز هیدروژل کامپوزیتی و سنتز درست ذرات مغناطیسی آهن توسط تکنیک FT-IR و SEM تایید شد. درآخر اثر pH در جذب رنگ مالاشیت سبز مورد بررسی قرار داده شد که به دلیل اینکه هیدروژل کامپوزیتی خود آنیونی بوده برای همین برای جذب رنگ مالاشیت سبز که خود یک رنگ کاتیونی است ، مناسب میباشد به همین دلیل هیدروژل کامپوزیتی در pH بهینه ۶ با درصد حذف رنگ مالاشیت سبز ۷۲ درصدی بدست آمد .

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از دانشگاه تبریز جهت مساعدت های انجام گرفته برای انجام این پژوهش، قدردانی و سپاسگزاری می نمایند.

منابع

[1] S.J. Peighambardoust et al. / Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose-gpolyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel, International *Journal of Biological Macromolecules 159* 1122–1131(2020)

[2] Yilmaz, E. / Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by SemiInterpenetrating Polymer Network Hybrid Hydrogel: Optimization through Taguchi Method, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE*, 2019.

[3] Ferreira. F.V, et al. / Environmentally Friendly Polymer Composites Based on PBAT Reinforced With Natural Fibers from the Amazon Forest, *POLYMER COMPOSITES* 2019.

[4] Verma.A, et al. / Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye, *International Journal of Biological Macromolecules 148* (2020) 1130–1139.

[5] Hu H, Zhong X, Yang S, Fu H. Tough and stretchable Fe3O4/MoS2/PAni composite hydrogels with conductive and magnetic properties, *Composites Part B: Engineering. 2020;* 182:107623.

Synthesis of Alginate-Methacrylamide Hydrogel Nanocomposites - Magnetic Iron Nanoparticles in order to Absorb the Color of Green Malachite

Soheil Hosseinpour Gamari, Mohammad Sadegh Amini Fazl*, Mehdi Barzegarzadeh

Advanced Laboratory of Polymeric Materials Research, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract*:*

Abstract: In this study, a hydrogel nanocomposite based on methacrylamide alginate with magnetic iron nanoparticles was used to remove green malachite dye. The interaction of the components in combination with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the effect of pH on the absorption of malachite green dye was investigated. The presence of polymer matrix nanoparticles strengthened the structure and increased the strength of the hydrogel and increased the adsorption in the aqueous medium. Due to the presence of biocompatible and biodegradable compounds in the hydrogel matrix and the optimal absorption of green malachite dye with optimal efficiency, this system has sufficient potential to be used as a dye adsorbent.

Keywords: Nanocomposite; Hydrogel; Alginate; Methacrylamide; Magnetic iron nanoparticles; Green malachite

*Corresponding author: ms.amini@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۱۲۹

تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از موسیلاژهای گیاهی و بررسی ویژگی های آن‌ها

سابینا فضلی، سپیده هزاری، علی اولاد *
آزمایشگاه تحقیقاتی کامپوزیت های پلیمری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

چکیده: *هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری آبدوست سه بعدی هستند که می‌توانند مقدار قابل توجهی از آب را جذب و در خود حفظ کنند. هیدروژل‌ها با استفاده از پلیمرهای مختلف طبیعی و سنتزی قابل تهیه می‌باشند. آن‌ها به دلیل داشتن ساختار ویژه خود کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف بیوپزشکی، بهداشتی و آرایشی، کشاورزی و صنعت دارند. هیدروژل‌های طبیعی به دلیل زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری و صرفه اقتصادی بهتری که نسبت به هیدروژل‌های سنتزی دارند، به منظور استفاده در زمینه‌های مختلف مورد توجه فراوانی قرارگرفته‌اند. به منظور تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی طبیعی با ظرفیت و سرعت جذب آب بالا و برای بهبود خواص و افزایش استحکام مکانیکی از افزودنی کلینوپتیلولیت استفاده شد. در این کار تحقیقاتی به عنوان پایه برای تهیه هیدروژل از موسیلاژهای مستخرج از گیاه بامیه و دانه چیا استفاده شده است. ساختارهای متخلخل موجود در شبکه هیدروژل/کلینوپتیلولیت از راه افزایش مساحت سطح تماس هیدروژل با مولکول‌های آب باعث تسریع فرایند جذب آب و نیز افزایش ظرفیت جذب آب می‌شوند و تأیید تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، بهینه سازی عوامل موٌثر در بهبود آن‌ها، تعیین و بررسی خواص ساختاری و ریخت‌شناسی آن‌ها با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز، پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفته است .*

واژه های کلیدی: *هیدروژل نانوکامپوزیتی، زیست تخریب پذیری، موسیلاژ، گیاه بامیه، دانه چیا، کلینوپتیلولیت.*

مقدمه

هیدروژل به شبکه‌های پلیمری کشسان اشباع از آب گفته می شود. این شبکه‌های سه بعدی، آبدوست و دارای اتصالات عرضی هستند که در تماس با آب متورم شده اما حل نمی‌شوند. محتوای آب هیدروژل ها متفاوت است و هیدروژل بسته به ساختار پلیمر شبکه‌ای شاید از ۱۰ درصد تا هزاران برابر وزن خشک خود، آب جذب کنند[۱]. نیروهای موثر در جذب آب می تواند ناشی از خاصیت مویینگی، نیروهای اسمزی و یا نیروهای مربوط به برهم‌کنش مولکول های آب باشد[۲]. هیدروژل‌ها در کشاورزی، بیوپزشکی، فناوری مواد غذایی و مهندسی بافت کاربردهای بسیاری دارند. اگرچه هیدروژل‌های بر پایه پلیمرهای سنتزی دارای مزایای بی‌شماری از جمله ظرفیت جذب آب بالا و قدرت ژل شدن، قابل قبول می‌باشند اما به دلیل گران بودن، سمیت، عدم زیست سازگاری و زیست تخریب‌پذیری کاربرد آن‌ها محدود شده است ولی هیدروژل های طبیعی بر پایه مواد پلی‌ساکاریدی به دلیل کم هزینه بودن و زیست سازگاری بالا مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند[۳]. پلی ساکاریدها دسته ای از مواد پلیمری هستند که تا حد زیادی برای تثبیت نانوذرات تشکیل شده و توسعه هیدروژل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. از پلیمرهای بی‌شماری که برای تهیه هیدروژل‌ها پیشنهاد شده است، پلی‌ساکاریدها دارای خواص بسیار خوبی مانند غیر سمی بودن، حلالیت در آب، ظرفیت بالا برای تورم، قابلیت اصلاح شیمیایی در ساختار می‌باشند[۴, ۵]. هیدروژل های مبتنی بر پلی‌ساکارید به طور موجه به عنوان محصولات سازگار با محیط زیست تلقی می‌شوند. برای نمونه از این پلی‌ساکارید ها می‌توان به آلژینات، کیتوزان، ژلاتین،

*a.olad@yahoo.com

کاراگینان، صمغ ژلان، صمغ گوار، پکتین، سلولز، آگارز و صمغ زانتان اشاره نمود.

بخش تجربی

برای سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت مقدار معینی از موسیلاژ گیاه بامیه و دانه چیا و آب مقطر درون یک بالن سه‌دهانه مجهز به همزن مغناطیسی و رابط تزریق گاز نیتروژن افزوده شد. سپس دمای سیستم واکنش تحت همزدن مداوم با استفاده از حمام آب به ۴۰ °C رسانیده شد. عمل همزدن تا حصول مایع ویسکوز ادامه پیدا کرد. سپس مقدار معینی از پودر کلینوپتیلولیت (نسبت به جرم اولیه موسیلاژ مصرفی) در حجم ۲ میلی‌لیتر آب مقطر با استفاده از دستگاه اولتراسونیک به مدت ۲ دقیقه دیسپرس شده و سوسپانسیون حاصل تحت همزدن به داخل بالن واکنش اضافه شد. بعد از حصول مایع یکدست ویسکوز، محلول خنثی شده آکریلیک اسید ۷۰٪ و سپس آکریل آمید افزوده شد و بعد از حل شدن آن، مقداری مشخص از متیلن بیس آکریل آمید اضافه شد و تا انحلال کامل آن هم زده شد. سپس TEMED و بعد از آن آمونیوم پرسولفات به بالن سه دهانه اضافه شدند. پس از اینکه به صورت ژل در آمد، همزن را خاموش کرده و بعد از یک ساعت که هیدروژل به طور کامل خود را گرفت، آن را به قسمت‌های کوچک‌تر تقسیم کرده و در بشری حاوی اتانول ۹۶٪ به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا ناخالصی‌ها و مونومرهای شرکت نکرده در واکنش، از محیط خارج شوند. پس از گذشت ۲۴ ساعت، هیدروژل‌ها را با مقداری اتانول شستشو داده و در آون با دمای ۵۰°C قرار داده شد تا خشک شوند. هیدروژل حاصل در جایی خشک و خنک نگهداری شد تا برای آنالیزها و آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

با استفاده از رابطه سینتیکی شبه درجه دوم پیشنهاد شده توسط شوت، میزان تورم‌پذیری هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده، طبق معادلات زیر مورد بررسی قرار گرفت:

$$t/W = A + Bt \qquad \text{معادله ۱}$$

$$A = \frac{1}{k_s w_\infty{}^2} \qquad \text{معادله ۲}$$

$$B = \frac{1}{w_\infty} \qquad \text{معادله ۳}$$

در روابط فوق W و w_∞ به ترتیب مقدار آب جذب شده در مدت زمان t و در مدت زمان تعادل است. A معکوس سرعت تورم اولیه، k_s ثابت سرعت تورم و B معکوس ظرفیت جذب آب بیشینه می‌باشد. با رسم منحنی t/W بر حسب t، از روی شیب و عرض از مبدا می‌توان B و A را بدست آورد.

از معادله ۴ به جهت بررسی ماهیت نفوذ آب به داخل هیدروژل‌های تهیه شده، استفاده گردید.

$$W_t/W_\infty = kt^n \qquad \text{معادله ۴}$$

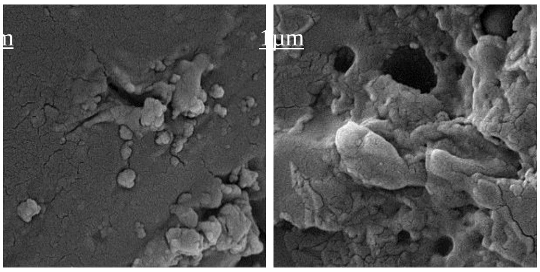
در این رابطه، W_t و W_∞ به ترتیب مقدار آب جذب شده در مدت زمان t و در مدت زمان تعادل بوده، k ثابت تناسب مشخصه هیدروژل و n نشان دهنده نوع مکانیسم نفوذ است[۶]. اگر n در محدوده ۰/۵ باشد، مکانیسم نفوذ از نوع فیکیو زمانی که n در محدوده ۰/۵ تا ۱ قرار گیرد، مکانیسم از نوع غیرفیکی خواهد بود. درمورد مکانیسم نفوذ نوع دوم یا انتقال کنترل شده با آسایش، n برابر با ۱ بوده و درمورد مکانیسم نفوذ نوع دیگر، n بالاتر از ۱ می‌باشد[۷]. از رسم نمودار $Ln\ (W_t/W_\infty)$ بر حسب Ln(t) مقدار n و ثابت تناسب مشخصه هیدروژل (k) به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدا منحنی بدست می‌آیند.

نتایج و بحث

مطالعات SEM

برای مطالعه و بررسی ریخت‌شناسی هیدروژل‌های غیر کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی تهیه شده، آنالیز SEM بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. تصاویر بدست آمده از این آنالیز در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. همانگونه که در شکل نیز مشخص است، هیدروژل غیرکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) دارای سطحی ناهموار و بدون تخلخل می‌باشد و به همین سبب میزان ظرفیت جذب آب کمی دارد. در اثر برهمکنش

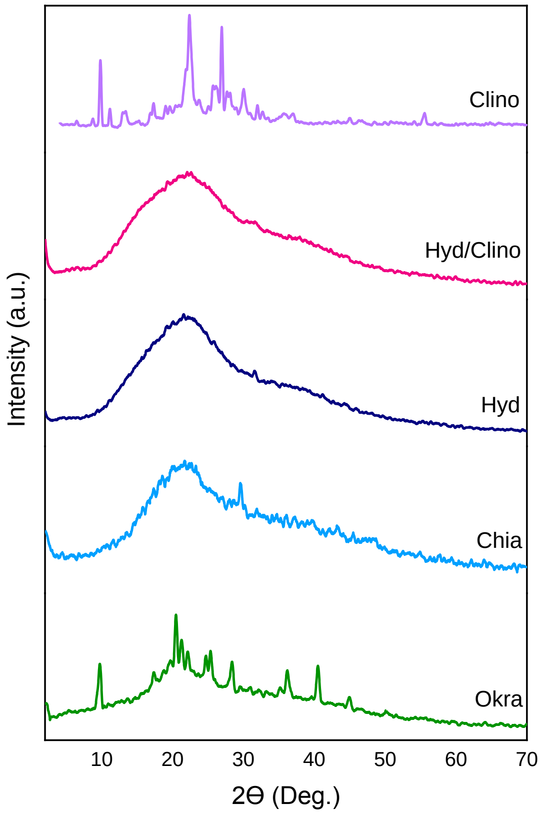
نانو ذره کلینوپتیلولیت با گروه‌های عاملی موجود در شبکه هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی (آکریلیکاسید-کو آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت، اتصالات عرضی تشکیل می گردد که باعث ایجاد ساختارهای متخلخل و افزایش میزان جذب آب هیدروژل می‌شود.



شکل ۱- تصاویر SEM مربوط به هیدروژل غیرکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) (a)، هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (b).

مطالعات XRD

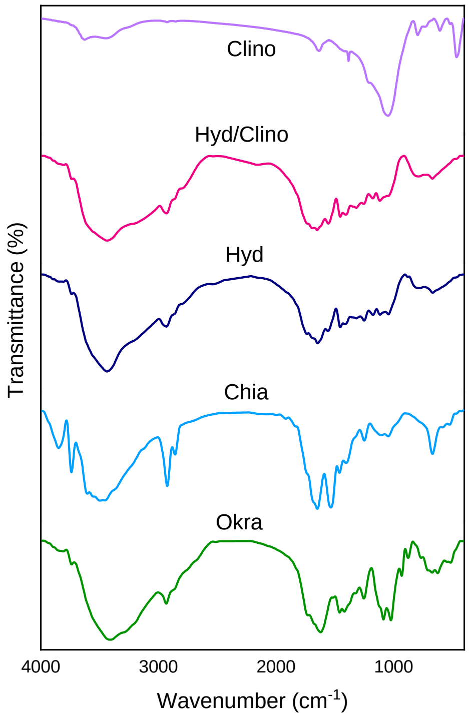
جهت بررسی ساختار و بلورینگی نمونه‌های موسیلاژ گیاه بامیه (Okra)، موسیلاژ دانه چیا (Chia)، کلینوپتیلولیت (Clino)، هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) (Hyd) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیکاسید-کوآکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/Clino) الگوی پراش اشعه X (XRD) آن‌ها ثبت شد که در شکل ۲ قابل مشاهده می‌باشد. الگوی پراش اشعه X موسیلاژ گیاه بامیه پیک‌های مشخصی را در °۲۸ و °۲۵ ،°۲۲ ،°۲۱ ،°۹=2θ نشان می‌دهد که حاکی از ساختار شبه کریستالی آن می‌باشد. در الگوی پراش اشعه X موسیلاژ دانه چیا پیکی قوی در °۲۹/۶۱=2θ مشاهده می‌شود که نشان از ساختار آمورف آن دارد[۸]. الگوی پراش اشعه X کلینوپتیلولیت دارای پیک‌هایی در زوایای پراش °۲۲/۴ و °۱۱/۱۹ ، °۲۹/۸۵ =2θ است که بیانگر ساختار کریستالی کلینوپتیلولیت هستند. با توجه به شکل ۲ هنگام مقایسه طیف‌های XRD مربوط به هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی (آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت می‌توان مشاهده کرد که این طیف‌ها تفاوت اندکی با یکدیگر داشته و تقریبا یکسان می‌باشند اما پیک ظاهر شده در °۲۲/۵۸ =2θ در طیف هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی (آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت به دلیل ساختار کریستالی کلینوپتیلولیت بوده و بیانگر ادغام موفقیت‌آمیز کلینوپتیلولیت در شبکه هیدروژل نانوکامپوزیتی می‌باشد[۹, ۱۰].



شکل ۲- طیف XRD موسیلاژ بامیه (Okra)، موسیلاژ چیا (Chia)، هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) (Hyd)، هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/Clino) و کلینوپتیلولیت (Clino).

بررسی طیف FT-IR

در طیف FT-IR موسیلاژ بامیه، پیک‌های مشخص بین نواحی ۸۷۰ cm^{-1} و ۱۴۱۶ cm^{-1} به ارتعاش خمشی C–O و پیک در ناحیه ۱۶۱۷ cm^{-1} به ارتعاش خمشی پیوند O–H آب نسبت داده می‌شود. کربونیل در ناحیه ۱۷۳۰ cm^{-1} بیانگر وجود پیوندهای استری است. پیک تیز در ۲۹۳۳ cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی C–H متیل می‌باشد. باند جذبی گسترده در ۳۴۱۷ cm^{-1} مربوط به پیوند هیدروژنی هیدروکسیل است. این طیف ماهیت پلی‌ساکاریدی موسیلاژ بامیه را تأیید می‌کند[۱۱]. با توجه به طیف FT-IR موسیلاژ چیا، پیک‌های ظاهر شده در نواحی ۳۴۱۴ cm^{-1}، ۲۹۲۵ cm^{-1} و ۱۲۵۶ cm^{-1} معمولاً در پلی‌ساکاریدها مشاهده می‌شوند که به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی O–H گروه هیدروکسیل، ارتعاش کششی C–H گروه CH_2 و C–O گروه آروماتیک پلی‌ساکاریدها می‌باشند[۱۲]. در طیف FT-IR مربوط به کلینوپتیلولیت، باند جذبی پهن در ناحیه ۳۴۴۶ cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل در گروه‌های Al–OH–Al و Si–OH–Si می‌باشد. باندهای جذبی نواحی ۱۶۳۵ cm^{-1} و ۱۰۴۹ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش خمشی پیوند H–O–H و ارتعاش کششی Si–O–Si(Al) مربرط هستند. پل‌های ارتعاشی Si–O–Al و Si–O–Si به صورت دو پیک مجزا به ترتیب در نواحی ۷۹۶ cm^{-1} و ۶۰۷ cm^{-1} دیده می‌شوند[۱۳]. با توجه به طیف FT-IR هیدروژل غیرکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت، پیک ظاهر شده در ناحیه بین ۳۶۰۰-۳۴۰۰ cm^{-1} وجود گروه‌های آمیدی آکریل آمید را نشان می‌دهد. پیک گروه‌های OH– با NH– همپوشانی کرده و باعث ایجاد پیکی پهن و نسبتاً تیزی در این ناحیه می‌گردد. همچنین ظهور پیک در ناحیه ۱۶۵۲ cm^{-1} به دلیل وجود ارتعاش کششی گروه C=O در آکریل آمید و آکریلیک اسید می‌باشد که با ارتعاش خمشی گروه NH– همپوشانی پیدا کرده است[۱۴]. در هر دو نمونه‌ی هیدروژل غیرکامپوزیتی و هیدروژل نانوکامپوزیتی، حضور پیک‌هایی به ترتیب در نواحی ۲۹۲۸ cm^{-1} و ۲۹۲۶ cm^{-1} نشان‌دهنده گروه CH_2– موجود در آکریلیک اسید و آکریل آمید است[۱۵]. پیک‌های شاخص کلینوپتیلولیت با اندکی جابجایی در طیف FT-IR هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کوآکریل آمید)/کلینوپتیلولیت قابل مشاهده هستند که حاکی از موفقیت‌آمیز بودن ادغام کلینوپتیلولیت در ساختار هیدروژل می‌باشد.



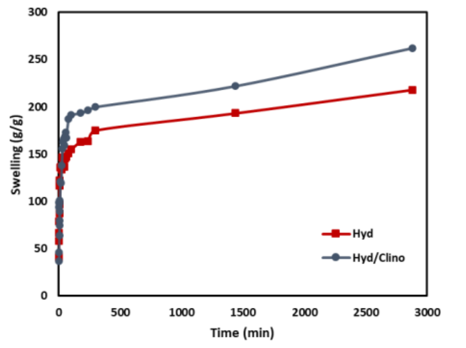
شکل ۳- طیف FT-IR موسیلاژ بامیه (Okra)، موسیلاژ چیا (Chia)، هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) (Hyd)، هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل‌آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/Clino) و کلینوپتیلولیت (Clino).

بررسی تورم‌پذیری تعادلی هیدروژل‌های تهیه شده

توانایی جذب آب و نگهداری آن در داخل شبکه خود، یکی از ویژگی‌های مهم و کاربردی هیدروژل‌ها می‌باشد که در محلول‌های آبی مختلفی مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. جهت پی بردن به اثر کلینوپتیلولیت بر ظرفیت جذب آب تعادلی هیدروژل

بهینه سنتز شده، رفتار تورمی هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت درون آب مقطر مورد بررسی قرار گرفت.

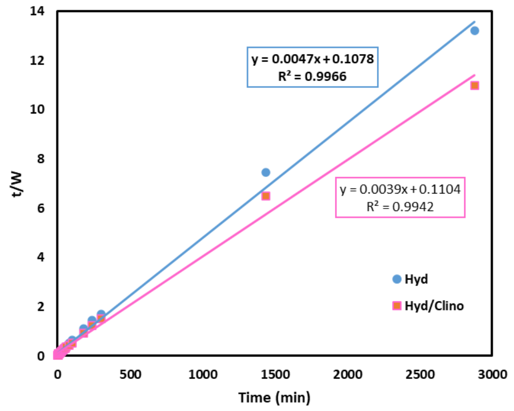
همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بعد از گذشت ۴۸ ساعت، ظرفیت جذب آب تعادلی هیدروژل ۲۱۸/۱۹۲۳(g/g) و ظرفیت جذب آب تعادلی هیدروژل نانوکامپوزیتی ۲۶۲/۳۰۷۳(g/g) می‌باشد که بیانگر تأثیر مثبت کلینوپتیلولیت بر میزان ظرفیت تورم‌پذیری هیدروژل است. دلیل این امر می‌تواند به ساختار کریستالی کلینوپتیلولیت مربوط باشد که به عنوان عامل ایجاد پیوند عرضی فیزیکی زنجیره‌های پلیمری عمل کرده و منجر به ایجاد حالت شبکه‌ای و تخلخل بیشتر در هیدروژل شود. همچنین، توانایی جذب بالای خلل و فرج باعث افزایش ظرفیت جذب آب تعادلی می‌گردد.



شکل ٤- سینتیک جذب آب هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) (Hyd) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/clino).

مطالعات سینتیکی جذب آب هیدروژل‌ها

برای مطالعات سینتیکی جذب آب نمونه های هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) (Hyd) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/clino) منحنی t/W بر حسب t (طبق رابطه سینتیکی ۱) برای نمونه‌های هیدروژلی تهیه شده رسم گردید و از روی شیب و عرض از مبدا پارامترهای سینتیکی (k_s) و بیشینه ظرفیت جذب آب تعادلی تئوری (W_∞) بدست آمد (شکل ۵). با توجه به نتایج حاصل آمده مقدار ثابت سرعت تورم (k_s) برای نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت نسبت به هیدروژل بیشتر است. این بدین معنا ست که نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت در مقایسه با هیدروژل غیر کامپوزیتی از سرعت جذب آب بالایی برخوردار می‌باشد. مسبب این پدیده وجود ساختارهای متخلخل شبکه‌ای در داخل نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت است.

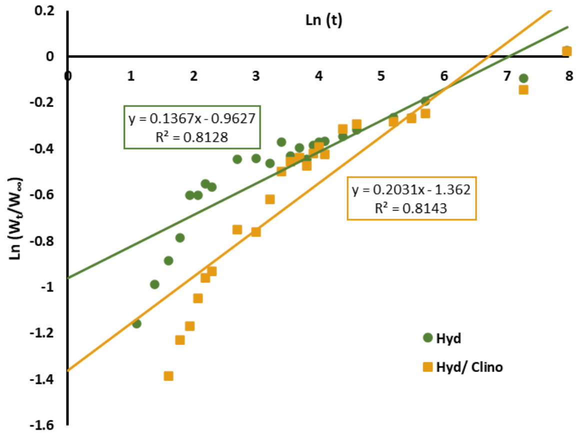


شکل ۵- نمودار سینتیکی t/W بر حسب t برای هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) (Hyd) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/clino).

مطالعه مکانیسم جذب آب

هنگامی که یک هیدروژل در تماس با یک محلول قرار می‌گیرد، محلول به درون شبکه پلیمری نفوذ کرده و باعث متورم شدن آن می‌گردد. تورم هیدروژل موجب حرکت زنجیره‌های پلیمری و در نهایت سبب ایجاد فاصله بین آن زنجیره‌های پلیمری می‌شود. ماهیت نفوذ آب به داخل شبکه هیدروژلی موسیلاژ-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) (Hyd) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/clino) مطابق با رابطه ۴ تعیین گردید. شکل ۶ نشان‌دهنده نمودار بر حسب نمودار

$Ln\ (W_t/W_\infty)$ بر حسب $Ln(t)$ برای هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت است. مقادیر هر کدام از پارامترهای سینتیکی n و k (ثابت تناسب مشخصه هیدروژل) به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودارهای ترسیم شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار n برای هر دو نمونه هیدروژل و هیدروژل/کلینوپتیلولیت در محدوده ۰/۵ بدست آمد. بنابراین مکانیسم نفوذ آب برای هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی از نوع فیکی می‌باشد که در آن سرعت آسایش مولکولی بیشتر از سرعت نفوذ است. در نتیجه پس از هر تورم و یا تغییر شکل، هیدروژل سریعا به حالت تعادلی جدید رسیده و به سرعت تنش-های به‌وجود آمده از بین می‌روند. پارامتر k که به ساختار هیدروژل مربوط است، برای هیدروژل و هیدروژل/کلینوپتیلولیت به ترتیب برابر با ۰/۳۸۲ و ۰/۲۵۶ می‌باشد.



شکل ٦- نمودار $Ln\ (W_t/W_\infty)$ بر حسب $Ln\ (t)$ برای هیدروژل موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) (Hyd) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/کلینوپتیلولیت (Hyd/clino).

نتیجه گیری

هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی طبیعی زیست تخریب‌پذیر با پیوند زدن مونومرهای آکریلاتی(آکریلیک اسید و آکریل آمید) بر روی پلی‌ساکارید استخراج شده از گیاه بامیه و دانه چیا با موفقیت سنتز و بررسی شدند. به دلیل استفاده از نانو افزودنی، مقاومت مکانیکی و استحکام خوبی از خود نشان دادند. ساختارهای متخلخل موجود در شبکه هیدروژل/کلینوپتیلولیت از راه افزایش مساحت سطح تماس هیدروژل با مولکول‌های آب باعث تسریع فرایند جذب آب و نیز افزایش ظرفیت جذب آب می‌شوند. همچنین با نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که افزودن کلینوپتیلولیت به ترکیب هیدروژل علاوه بر افزایش ظرفیت جذب آب منجر به بهبود سرعت جذب آب نیز می‌گردد. وجود کلینوپتیلولیت در شبکه پلیمری هیدروژل نانوکامپوزیتی باعث ایجاد اتصالات عرضی فیزیکی در ساختار آن می‌شود که به موجب آن هیدروژل نانوکامپوزیتی ساختار متخلخل‌تری پیدا می‌کند. تخلخل بیشتر نمونه هیدروژل/کلینوپتیلولیت منجر به افزایش سطح تماس آن با مولکول‌های آب می‌گردد و این خود موجب نفوذ سریعتر مولکول‌های آب به درون شبکه هیدروژل/کلینوپتیلولیت و نیز بهبود سرعت جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیتی نسبت به هیدروژل غیرکامپوزیتی می‌شود. این هیدروژل‌ها خاصیت جذب آب بیشتری از خود نشان داده و می-توان از این هیدروژل به عنوان یک هیدروژل زیست سازگار و زیست تخریب‌پذیر در دارورسانی استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه تبریز برای اجرای این پروژه تشکر می‌گردد.

منابع

[1] Hoffman A.S., Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev. 64:* 18-23 (2012).
[2] Roorda W., Bodde H., De Boer A., Junginger H., Synthetic hydrogels as drug delivery systems, *Pharm. Weekbl. 8:* 165-189 (1986).
[3] Iqbal M.S., Akbar J., Saghir S., Karim A., Koschella A., Heinze T., Sher M., Thermal studies of plant carbohydrate polymer hydrogels, *Carbohyd. Polym. 86:* 1775-1783 (2011).
[4] Ganji F., Vasheghani-Farahani E., Hydrogels in controlled drug delivery systems, *Iran Polym. J., 18:* 63-88 (2009).
[5] Mahinroosta M., Farsangi Z.J., Allahverdi A., Shakoori Z., Hydrogels as intelligent materials: A brief

review of synthesis, properties and applications, *Mater. Today Chem. 8:* 42-55 (2018).
[6] Li S., Liu X., Zou T., Xiao W., Removal of cationic dye from aqueous solution by a macroporous hydrophobically modified poly (acrylic acid-acrylamide) hydrogel with enhanced swelling and adsorption properties, *CLEAN–Soil Air Water, 38:* 378-386 (2010).
[7] Kaşgöz H., Durmus A., Dye removal by a novel hydrogel- clay nanocomposite with enhanced swelling properties, *Polym. Adv. Technol. 19:* 838-845 (2008).
[8] García-Salcedo Á.J., Torres-Vargas O.L., del Real A., Contreras-Jiménez B., Rodriguez-Garcia M.E., Pasting, viscoelastic, and physicochemical properties of chia (Salvia hispanica L.) flour and mucilage, *Food Struct. 16:* 59-66 (2018).
[9] Olad A., Gharekhani H., Mirmohseni A., Bybordi A., Study on the synergistic effect of clinoptilolite on the swelling kinetic and slow release behavior of maize bran-based superabsorbent nanocomposite, *J. Polymer Res. 23:* 1-14 (2016).
[10] Rashidzadeh A., Olad A., Salari D., Reyhanitabar A., On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/clinoptilolite and its application as slow release fertilizer, *J. Polym. Res. 21:* 1-15 (2014).
[11] Okunlola A., Odeniyi M.A., Arhewoh M.I., Microsphere formulations of ambroxol hydrochloride: influence of Okra (Abelmoschus esculentus) mucilage as a sustained release polymer, *Prog. Biomater. 9:* 65-80 (2020).
[12] Goh K.K.T., Matia-Merino L., Chiang J.H., Quek R., Soh S.J.B., Lentle R.G., The physico-chemical properties of chia seed polysaccharide and its microgel dispersion rheology, *Carbohyd. Polym. 149:* 297-307 (2016).
[13] Castaldi P., Santona L., Cozza C., Giuliano V., Abbruzzese C., Nastro V., Melis P., Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, *J. Mole.Struct. 734:* 99-105 (2005).
[14] Gharekhani H., Olad A., Mirmohseni A., Bybordi A., Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly (AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies, *Carbohyd. Polym. 168:* 1-13 (2017).
[15] Owens D.E., Jian Y., Fang J.E., Slaughter B.V., Chen Y.-H., Peppas N.A., Thermally responsive swelling properties of polyacrylamide/poly (acrylic acid) interpenetrating polymer network nanoparticles, *Macromol. 40:* 7306-7310 (2007).

Preparation of Nanocomposite Hydrogels from Plant Mucilages and Study of Their Properties

Sabina Fazli, Sepideh Hezari, Ali Olad*

Polymer Composite Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Abstract:

Hydrogels are three-dimensional hydrophilic polymer networks that can absorb and retain significant amounts of water. Hydrogels can be prepared using various natural and synthetic polymers. Due to their special structure, they have many applications in various fields of biomedicine, health and beauty, agriculture and industry. Natural hydrogels have received much attention for their use in various fields due to their biodegradability, better compatibility and economic efficiency than synthetic hydrogels. In order to prepare natural nanocomposite hydrogels with high water absorption capacity and speed with improved properties, clinoptilolite additive was used to improve the properties and increase mechanical strength. In this research work, mucilage extracted from Okra plant and Chia seed has been used as a basis for preparing hydrogels. The porous structures in the hydrogel/clinoptilolite network accelerate the water adsorption process by increasing the area of contact of the hydrogel with water molecules and also, increase the water adsorption capacity. The structural properties and morphology of them have been investigated using infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Keywords: Nanocomposite hydrogel; Biodegradability; Mucilage; Okra plant; Chia seed; Clinoptilolite.

*Corresponding author: a.olad@yahoo.com

مقاله ۱۱۳۰

بهینه سازی سنتز MIL-53(Al) با استفاده از روش اولتراسوند و روش گرمایش الکتریکی مرسوم

احمد نیک‌سرشت*، نرگس رضایی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: *در این تحقیق، چارچوب آلی-فلزی بر پایه آلومینیوم (III)، MIL-53(Al) با دو روش التراسوند و روش گرمایش الکتریکی مرسوم، سنتز گردید. به منظور توسعه روش‌های کآرامد سنتزی جایگزین، دو روش از نظر شاخص میزان مصرف انرژی و زمان سپری شده برای سنتز MIL-53(Al)، دو روش با هم مقایسه‌شد. شرایط عملیاتی برای هر دو روش سنتز، متفاوت بوده تا اثرات آنها روی بازده محصول، درصد کریستال‌سازی و مصرف انرژی مورد بررسی قرارگیرد. بازده محصول حاصل از روش التراسوند نسبت به گرمایش الکتریکی مرسوم، کمتر می‌باشد. گرمایش الکتریکی منجر به تشکیل دو مورفولوژی کریستالی متفاوت می‌شود، در حالیکه شرایط التراسوند به سرعت کریستال‌های کوچک و همگونی را ایجاد می‌کند. میزان مصرف انرژی تابش التراسوند نیز بسیار کمتر از گرمایش الکتریکی نشان‌داده‌شده‌است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فنآوری التراسوند، سریعتر، کارآمدتر، و جایگزین سبزتری نسبت به روش گرمایش الکتریکی مرسوم، می‌باشد.*

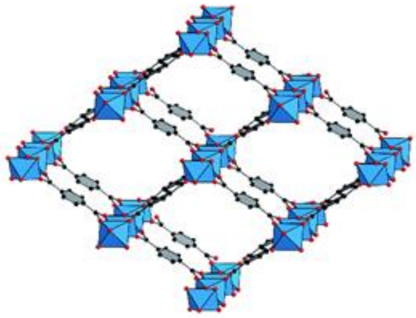
واژه های کلیدی: *MIL-53(Al)، چارچوب آلی-فلزی، التراسوند، گرمایش الکتریکی مرسوم*

مقدمه

MOFها با ساختار کریستالی از کنار هم قرارگیری واحدهای ثانویه آلی و معدنی تشکیل شده‌اند که به دلیل ساختار انعطاف-پذیر و مساحت سطح بالا نسبت به سایر مواد متخلخل نظیر زئولیت‌ها، سیلیکا و کربن فعال، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. پتانسیل‌های کاربردی چارچوب‌های آلی-فلزی شامل ذخیره و جداسازی گازها، جداسازی ترکیبات، استفاده به عنوان کاتالیست، حسگر، در سیستم‌های آزادسازی دارو، حامل نانومواد مغناطیسی و به عنوان منابع نشر لومینسانس می‌باشد [۲-۴]. تاکنون اکثریت MOFها با استفاده از فرآیندهای هیدروترمال یا سولوترمال با استفاده از گرمادهی الکتریکی مرسوم، سنتز شده-اند، که زمان واکنش آن‌ها، چند روز طول می‌کشد [۵]. اما از آنجا که MOF ها پتانسیل بالایی برای کاربردهای صنعتی دارند ضروری است که تکنیک‌های سنتز جایگزین توسعه پیدا کند که قادر باشد هزینه‌های محصول نهایی را کاهش بدهد. برای دسترسی به این سنتز، زمان باید کاهش و کارآمدی انرژی کلی می‌بایست بهبود پیدا کند [۵]. برای این هدف، روش اولتراسوند یکی از این تکنیک‌های جایگزین می‌باشد که به دلیل مصرف انرژی کمتر و بهینه‌سازی واکنش، تولید محصول با این روش مناسبتر است، اما درصد کریستال‌سازی در روش سنتز با

*a_nik55@yahoo.com & ahmad.nikseresht@pnu.ac.ir

اولتراسوند کمتر از روش گرمایش الکتریکی مرسوم می‌باشد. در این مطالعه بهینه‌سازی سنتز چارچوب فلز-آلی MIL-53(Al) با استفاده از روش اولتراسوند و روش گرمایش الکتریکی مرسوم مورد بررسی قرار گرفته شده است. بازده محصول حاصل از روش اولتراسوند نسبت به گرمایش الکتریکی مرسوم، کمتر می‌باشد. گرمایش الکتریکی منجر به تشکیل دو مورفولوژی کریستالی متفاوت می‌شود، در حالی که شرایط اولتراسوند به سرعت کریستال‌های کوچک و همگونی را ایجاد می کند. میزان مصرف انرژی تابش اولتراسوند نیز بسیار کمتر از گرمایش الکتریکی نشان داده شده است. MIL-53 یکی از اعضای این خانواده می‌باشد که تاکنون با استفاده از فلزات Fe^{III}، Al^{III}، Cr^{III} و لیگاند ۱و ۴¬بنزن دی کربوکسیلیک اسید (BDC) سنتز گردیده و در زمینه‌های گوناگون بکار گرفته شده است(شکل ۱).



شکل ۱- ساختار MIL-53(Al)

بخش تجربی

سنتز چارچوب آلی-فلزی MIL-53(Al) تحت گرمایش الکتریکی معمول

در مرحله اول آزمایش، مخلوط واکنش با حل کردن ۲/۲ گرم (معادل ۶ میلی‌مول) از $Al(NO_3)_3.9H_2O$، ۰/۴۹ گرم (معادل ۳ میلی‌مول) از H_2BDC (به عنوان منبع پیوند دهنده آلی) و محلول ۳ مولار از سود در ۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه(حلال) در PH = ۳ تهیه شده است. که نشان دهنده‌ی شرایط اسیدی می‌باشد. پس از اضافه کردن ۱ میلی¬لیتر متانول به مخلوط واکنش، آن را به ظرف تفلونی در رآکتور منتقل کرده، و به مدت یک شبانه روز در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. پس از اتمام زمان واکنش، راکتور تا دمای اتاق در آون سرد شده و رسوب بدست آمده، با استفاده از حلال DMF شستشو و سانتریفیوژ شد. سپس ۴ مرتبه با آب دیونیزه شسته شد، پس از آن مجدداً برای خالص-سازی رسوب بدست آمده، در مرحله پایانی به منظور جایگزینی حلال محبوس‌شده در حفرات چارچوب آلی-فلزی، و با هدف حذف سایر مزاحمت‌ها و شستشوی ناخالصی‌ها، رسوب بدست آمده با استفاده از حلال متانول شستشو و سانتریفیوژ شده و در آون به مدت یک شبانه روز تا دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. این رسوب خشک شده سفید رنگ همان MIL-53(Al) سنتز شده تحت گرمادهی الکتریکی معمول می‌باشد.

سنتز چارچوب فلز-آلی MIL-53(Al) تحت شرایط اولتراسوند

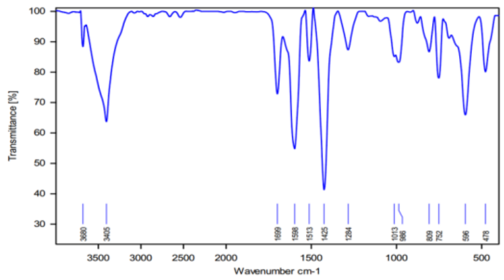
در مرحله اول آزمایش، مخلوط واکنش با حل کردن ۲/۲ گرم (معادل ۶ میلی‌مول) از $Al(NO_3)_3.9H_2O$، ۰/۴۹ گرم (معادل ۳ میلی‌مول) از H_2BDC و محلول ۳ مولار از سود در ۱۵ میلی‌لیتر از آب دیونیزه در PH = ۳ تهیه شده است. پس از اضافه کردن ۱ میلی¬لیتر متانول به مخلوط واکنش، ظرف واکنش به مدت زمان ۳۰ دقیقه و با دمای ۲۳ درجه سانتیگراد در حمام اولتراسوند قرار داده شد، رسوب بدست آمده، با استفاده از حلال DMF شستشو و سانتریفیوژ گردید. سپس ۴ مرتبه با آب دیونیزه شسته شد، پس از آن مجدداً برای خالص¬سازی رسوب بدست آمده، در مرحله پایانی به منظور جایگزینی حلال محبوس‌شده در حفرات چارچوب آلی-فلزی، و با هدف حذف سایر مزاحمت¬ها و شستشوی ناخالصی¬ها، رسوب بدست آمده با استفاده از حلال متانول شستشو و سانتریفیوژ شده و در آون به مدت یک شبانه روز تا دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. این رسوب خشک شده زرد رنگ همان MIL-53(Al) سنتز شده تحت شرایط اولتراسوند است.

نتایج و بحث

طیف FT-IR مربوط به چارچوب آلی-فلزی MIL-53(Al) در شکل ۲ نشان داده‌شده‌است. نتایج طیف FT-IR وجود نوارهای

ارتعاشی در محدوده ۱۴۳۰ و ۱۵۵۰ (cm^{-1}) که از مشخصه گروه-های –(O–C–O)– چهارچوب می‌باشد، را به وضوح نشان می-دهد، که حضور گروه‌های دی کربوکسیلات را تأیید می‌نمایند. براساس این نتایج، شبکه MIL-53(Al) شبکه‌ای از یونهای هیدروکسیل پل زننده را شامل می‌شود که AlO_6 اکتاهدرال را به زنجیره‌های بی‌نهایت متصل می کند.

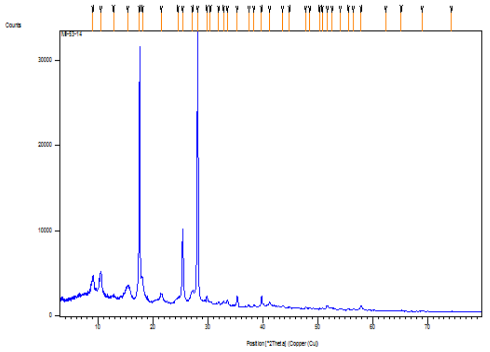
نواحی دیگر مربوط به حالتهای کششی OH گروههای هیدروکسیل هستند که دو سیگنال را نشان می‌دهند. سیگنال باریک در ناحیه ۳۶۸۰ cm^{-1} مشخص کننده پل‌های μ_2 –OH_2 می‌باشد که AlO_6 اکتاهدرال را به هم متصل می کند.



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به MIL-53(Al)

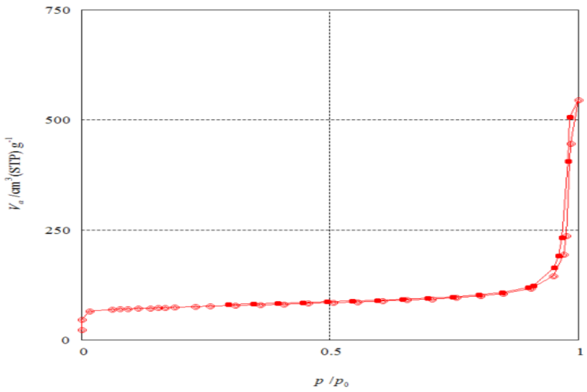
الگوهای XRD ساختار کریستالی و متخلخل MIL-53(Al)، دارای پیک‌های پراش گسترده‌تری است، زیرا کریستال‌های MIL-53(Al) که دیواره‌های ساختاری MOF انعطاف‌پذیر را می‌سازند، کریستال‌های کوچکی با اندازه‌هایی در مقیاس نانو می-باشند. در این الگو پیک های مشخصی در مقادیر ۳۵/۲۸۵، ۲۸/۰۸۲۸، ۲۵/۳۶۲۶، ۲۱/۴۷۵، ۱۸/۰۶۵، ۱۷/۵۱۴۱، ۱۵/۳۴۳، ۱۰/۴۳۸، ۹/۰۰۴ = 2θ ظاهرشده‌است. شدت پیک‌های شاخص پراش MOF بیانگر بلورینگی بالای آن است (شکل ۳).

تصاویر TEM نشان‌می‌دهد که MOF سنتز شده دارای دو نوع فاز مزومتخلخل می‌باشد که یکی دارای ساختار نامنظم (wormhole-like) بوده و دیگری ساختاری سوزنی مانند دارد. به



شکل۳- طیف XRD مربوط به MIL-53(Al)

طور خاص تصاویر TEM با وضوح بالاتر نشان می‌دهد که mesoporosity (مزوتخلخل) مربوطه در این مواد به شکل الیاف توخالی است. مساحت سطح ویژه BET اندازه‌گیری شده برای MOF نانومتخلخل سنتزشده برابر با ۲۶۳/۴۶ $m^2\ g^{-1}$ است، مهم-ترین ویژگی مشاهده‌شده برای MOF مزوساختار سنتزشده در شاخه واجذب در فشار نسبی ۰/۹۹۰ = p/p_0 است و بدین ترتیب قطر منافذ برابر با ۱۱/۲۲۶ nm می‌باشد. حجم کل منافذ ترکیب سنتزشده ۰/۷۳۹۴ $cm^3\ g^{-1}$ است، که این عدد نسبتاً زیادبوده و حجم مزومتخلخل‌ها نیز برابر ۶۳/۵۳۱ $cm^3\ g^{-1}$ است، این نتایج به وضوح تأییدکرد که محصول بدست‌آمده، حاوی محتوای بالایی از MIL-53(Al) کریستالی می‌باشد (شکل ۴).



شکل٤- طیف XRD مربوط به MIL-53(Al)

تجزیه و تحلیل منحنی TGA مربوط به MOF سنتزشده، نشان‌می‌دهد، که نانومتخلخل MIL-53(Al) دارای کاهش وزن ٪

۲۲/۶۱ بین محدوده دمایی ۶۵۰- ۳۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. در مرحله اول(< ۳۰۰ درجه سانتیگراد) مقدار باقیمانده H_2BDC آزاد (به عنوان پیوند دهنده آلی ارگانیک) از بین می‌رود و فاز MIL-53(Al) غالب می‌شود. در نهایت با بالا رفتن دما و در دمای ۶۵۰ درجه‌سانتیگراد ساختار MIL-53(Al) فرومی‌پاشد.

در این تحقیق بهینه‌سازی سنتز MIL-53(Al) با استفاده از روش اولتراسوند و روش گرمایش الکتریکی معمول مورد بررسی قرارگرفته‌شده‌است. در شرایط بهینه واکنش، تأثیر متغیرهای سنتزی بر روی بازده محصول، مصرف انرژی و درصد کریستال-سازی مورد بررسی‌قرارگرفت. سنتز MIL-53(Al) با روش اولتراسوند منجر به تشکیل کریستال‌های کوچک و هموژنی می-شود که در نتیجه‌ی هسته زایی سریع و یکنواخت اتفاق می‌افتد. مواد با حداکثر کریستال‌سازی بعد از مدت زمان ۳۰ دقیقه از روش اولتراسوند سنتز شدند و بازده ۶۶/۳۳ درصد بدست‌آمده‌است. همچنین در روش اولتراسوند مصرف انرژی محاسبه شده ۱۸۳ و ۵۴۹ کیلوژول است که به ترتیب مربوط به هسته‌زایی و حداکثر کریستال‌سازی می‌باشد که در مقایسه با روش سنتز با CE نیاز به انرژی کمتری دارد. اما در روش سنتز با گرمایش الکتریکی معمول به دلیل انتقال گرمای آهسته و توزیع دمای ضعیف در مخلوط واکنش، دو مورفولوژی کریستالی متفاوت تشکیل می-شود که بعد از مدت زمان ۱۵ ساعت مواد با حداکثر کریستال-سازی سنتز شده‌اند. انرژی مصرفی محاسبه شده با روش گرمایش الکتریکی معمول ۳۹۰۰ و ۶۷۰۰۰ کیلوژول است که به ترتیب مربوط به هسته‌زایی و کریستالیزاسیون حداکثری می‌باشد و بازده محصول ۸۴/۹ درصد بدست‌آمده‌است، که نسبت به روش اولتراسوند بازده بالاتری دارد.

نتیجه گیری

MIL-53(Al)، یک ماده با چارچوب آلی-فلزی است که در این پژوهش با استفاده از دو روش اولتراسوند (UTS) و گرمایش الکتریکی مرسوم (CE) سنتز شده‌است. سنتز با روش CE منجر به تشکیل کریستال‌هایی با اندازه و دو مورفولوژی متفاوت می‌شود و در زمان‌های طولانی‌تری، مواد به حداکثر کریستالیزاسیون خود می‌رسند. همچنین سنتز با این روش نیاز به مصرف انرژی بیشتری دارد، در حالی که بازده محصول بدست آمده بالاتر می‌باشد. در روش اولتراسوند محصولات در زمان کوتاهتری به حداکثر کریستالیزاسیون خود می‌رسند و کریستال‌های کوچک و همگونی را تولید می‌کند، که نتیجه‌ی هسته‌زایی سریع و یکنواخت می‌باشد. سنتز با روش UTS بازده پایین‌تری نسبت به روش گرمایش الکتریکی معمول دارد، اما روش اولتراسوند انرژی کمتری نسبت به سنتز با روش CE مصرف می‌کند، که تایید می‌کند این تکنولوژی سریعتر، کارآمدتر بوده و جایگزین زیست محیطی بهتری نسبت به روش های سنتز معمول می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه پیام نور به خاطر حمایت مالی از این پروژه، ابراز می‌نمایند.

منابع

[1] Cui Y., Li B., He H., Zhou W., Chen B., Qian G. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials. *Account. Chem. Res. 49 (3):* 483-93 (2016).

[2] Humphrey S.M., Angliss T.J.P., Aransay M., Cave D., Gerrard L.A.,Weldon G.F.,Wood P.T., *Fur Anorg. Allg. Chem. 633:* 2342–2353 (2007).

[3] Maspoch D., Ruiz-Molina D., Veciana J., Magnetic nanoporous coordination polymers. *J. Mater. Chem. 14:* 2713–2723(2004).

[4] Zhang X., Hao Z., Zhang W., Chen X. Dehydration-Induced Conversion from a Single- Chain Magnet into a Metamagnet in a Homometallic Nanoporous Metal–Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 46:* 3456–3459 (2007).

[5] Czaja A.U., Trukhan N., Mueller U., Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev. 38:* 1284–1293 (2009).

Optimization of MIL-53 (Al) Synthesis Using Conventional Electric Heating and Ultrasound Irradiation

Ahmad Nikseresht *, Narges Rezaei

Department of Chemistry, Payam Noor University, PO BOX 19395-4697, Tehran, Iran.

Abstract*:*

MIL-53(Al), a metal-organic framework material has been synthesized by conventional electric (CE) heating and by ultrasound (UTS) irradiation to develop rapid and energy efficient alternative synthesis techniques. The operating conditions of each of the synthesis methods were varied to study their effects on product yield and crystallinity. The product yields from ultrasound irradiation were observed to be less than those obtained from conventional electric heating. Highly crystalline materials were synthesized from CE heating. ultrasound irradiation shows small and homogeneous crystals and rapidly produced, whereas CE heating showed that the samples are two different morphologies. The energy consumption of UTS irradiation were also shown to be far less than CE heating, it is evident that this technology is quicker, more efficient and greener alternative to conventional synthesis method.

Keywords: MIL-53(Al); Metal-organic framework; Ultrasound irradiation; Conventional electric heating.

*Corresponding author: a_nik55@yahoo.com & ahmad.nikseresht@pnu.ac.ir

مقاله ۱۱۳۱

سنتز سبز نانوساختار های کربنی با استفاده از عصاره کرفس جهت کاربرد در تصفیه پساب های رنگی

فرهاد حیدری*[۱و۲]، مهدی سواری[۱]

۱- دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی
۲- دانشگاه اراک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده: *آلودگی های زیست محیطی از جمله آلودگی آب جز مشکلاتی است که چرخه حیات کره زمین به خصوص بشر با آن مواجه است و با توجه به افزایش جمعیت و گسترش صنعت، کنترل و جلوگیری از پیشرفت این آلودگی بسیار حائز اهمیت است. مصرف زیاد آب در صنعت به عنوان حلال ارزان و در دسترس و اهمیت بازیافت و تصفیه پساب های خروجی از صنایع مختلف، حذف مواد زیست تخریب ناپذیر از جمله رنگ های موجود در آب را بسیار مورد توجه قرار داده است. استفاده از مواد ارگانیک و طبیعی و تهیه آنها می تواند با عنوان سنتز سبز مطرح شود و جهت حذف رنگ از پساب های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته و معایب روش های دیگر از جمله شرایط اقتصادی و بیولوژیکی را پوشش دهد. در این پژوهش برای تهیه نانوساختارهای کربنی از عصاره کرفس به عنوان مواد اولیه در راکتور هیدروترمال استفاده شد و پارامتر های میزان دمای واکنش درون راکتور و همچنین زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت و جهت مشخصه یابی نمونه های سنتز شده از تصاویر SEM، طیف سنجی FTIR و XRD استفاده شد. نتایج نشان دادند که نانوساختار کربنی تهیه شده قابلیت بسیار خوبی در حذف متیلن بلو از آب دارد.*

واژه های کلیدی: *نانوساختار های کربنی، سنتز سبز، روش هیدروترمال*

مقدمه

امروزه با توجه به افزایش جمعیت و در نتیجه کمبود آب و همچنین استفاده از آب در صنایع و گسترش آن که باعث آلودگی آب می شوند، تصفیه آب جز دغدغه های اصلی جوامع بشری است. یکی از عوامل آلودگی موجود در آب، مواد حاوی رنگ است که تاثیرات مخرب و زیان باری بر روی طبیعت دارند و برای جانوران آبزی نیز بسیار خطرناک بوده و نکته جالب توجه این که آلودگی های رنگی حتی در غلظت های بسیار پایین نیز نامناسب هستند و آلودگی های زیست محیطی وسیعی را به همراه دارد. روش های متعددی برای حذف رنگ از پساب های صنعتی و خانگی وجود دارد که می توان از تصفیه بیولوژیکی، انعقاد، فرآیند های غشایی و ... نام برد که این روش ها با وجود این که در حذف رنگ به ما کمک می کند، ولی به دلیل هزینه های بالا، تولید لجن و فرآیند های پیچیده تصفیه مطلوب نبوده و از سوی دیگر خود این فرآیند ها باعث تخریب محیط زیست می شوند [۱-۳]. روش جذب سطحی یکی از موثر ترین روش هایی است که از لحاظ راندمان بالا، سادگی فرآیند تصفیه، در دسترس بودن و مقرون به صرفه بودن

*f-heidary@araku.ac.ir

بسیار قابل توجه است. فرآیند جذب سطحی تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. در طول فرآیند جذب سطحی، مولکول های حل شونده از محلول خارج می شوند و به وسیله جاذب جذب می شوند. بخش زیادی از مولکول ها روی سطح تخلخل های جاذب، جذب شده و به مقدار کم تری روی سطح بیرونی آن جذب می شوند. انتقال جذب شونده از محلول به سطح جاذب تا زمانی ادامه پیدا می کند که مقدار حل شونده در محلول با حل شونده در جاذب به تعادل برسند. نانو مواد کربنی موادی با اندازه زیر ۱۰۰ نانو متر هستند و به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، فعالیت شیمیایی فوق العاده، مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، سازگاری با محیط زیست و خواص ضد میکروبی به عنوان جاذب در فرآیند جذب سطحی در محلول های آبی کاربرد دارند.

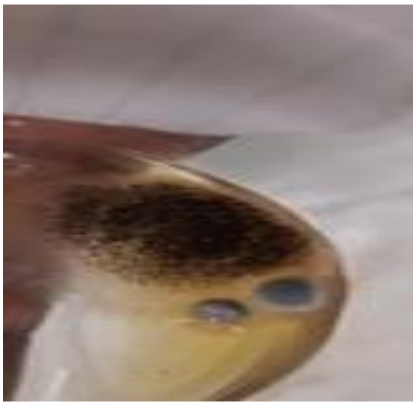
یکی از اهداف اصلی این پژوهش استفاده از یک ماده اولیه طبیعی و در دسترس مانند کرفس برای تهیه نانوساختارهای کربنی به عنوان یک جاذب زیست سازگار می باشد. در این کار تحقیقاتی سنتز نانو مواد کربنی با استفاده از عصاره کرفس به روش هیدروترمال صورت گرفت که این ساختارها به دلیل داشتن پیوند های کووالانسی قوی بین اتم های های کربن و داشتن ویژگی های مناسب مکانیکی و حرارتی مورد توجه هستند. روش هیدروترمال جهت سنتز نانو ساختار ها بر پایه شکل گیری و رشد کریستال ها در اثر واکنش های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در حلال تحت دما و فشار مناسب شناخته می شود.

بخش تجربی

سنتز نانوساختارهای کربنی با استفاده از عصاره کرفس:

۱- کرفس تازه را ابتدا با آب دو بار تقطیر شست و شو دادیم و سپس عصاره آن را تهیه کردیم و عصاره را از کاغذ صافی عبور داده و مقدار ۵ گرم از عصاره را با ۴۰ گرم آب مقطر داخل بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به مدت یک ساعت با دور ۱۲۰۰ rpm بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس مواد به راکتور هیدرو ترمال (شکل۱) منتقل شدند و راکتور به مدت ۵ ساعت درون آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. بعد از سرد کردن راکتور در دمای اتاق، رسوب ایجاد شده را جدا کرده و دوباره رسوب را جهت حذف آلودگی های احتمالی با آب مقطر شست و شو دادیم (شکل ۲).

شکل۱: راکتور هیدروترمال



شکل۲: محصول خروجی از راکتور هیدروترمال

(زمان واکنش ۵ ساعت و دما ۱۵۰ درجه سانتیگراد)

۲- کرفس تازه را ابتدا با آب دو بار تقطیر شست و شو دادیم و سپس عصاره آن را تهیه کردیم و عصاره را از کاغذ صافی عبور داده و مقدار ۱۰ گرم از عصاره را با ۴۰ گرم آب مقطر داخل بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به مدت یک ساعت با دور rpm ۱۲۰۰ بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس مواد را به راکتور هیدروترمال منتقل کرده و راکتور به مدت ۲۰ ساعت درون آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. بعد از سرد کردن راکتور در دمای اتاق، رسوب حاصل را جدا کرده و دوباره رسوب را جهت حذف آلودگی های احتمالی با آب مقطر شست و شو دادیم (شکل ۳).

شکل۳: محصول خروجی از راکتور هیدروترمال

(زمان واکنش ۲۰ ساعت و دما ۱۵۰ درجه سانتیگراد)

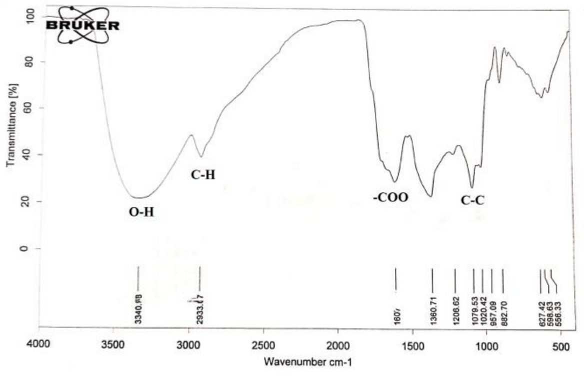
۳- کرفس تازه را ابتدا با آب دو بار تقطیر شست و شو دادیم و سپس عصاره آن را تهیه کردیم و عصاره را از کاغذ صافی عبور داده و مقدار ۵ گرم از عصاره را با ۴۰ گرم آب مقطر داخل بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به مدت یک ساعت با دور rpm ۱۲۰۰ بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس مواد به راکتور هیدرو ترمال منتقل شدند و راکتور به مدت ۵ ساعت درون آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. بعد از سرد کردن راکتور در دمای اتاق، رسوب ایجاد شده را جدا کرده و دوباره رسوب جهت حذف آلودگی های احتمالی با آب مقطر شست و شو داده شد (شکل ۴).

شکل۴: محصول خروجی از راکتور هیدروترمال

(زمان واکنش ۲۰ ساعت و دما ۱۸۰ درجه سانتیگراد)

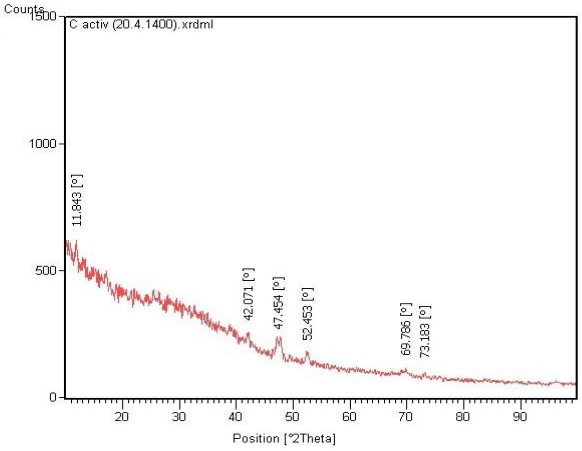
نتایج و بحث

بعد از تشکیل نانو ساختارهای کربنی در هر مرحله، جهت حصول اطمینان از وجود گروه های عاملی در محصول ایجاد شده از طیف سنجی FTIR استفاده شد (شکل ۵) و مشخص گردید در طیف ساختارهای سنتز شده گروه های عاملی مورد نظر وجود دارند.



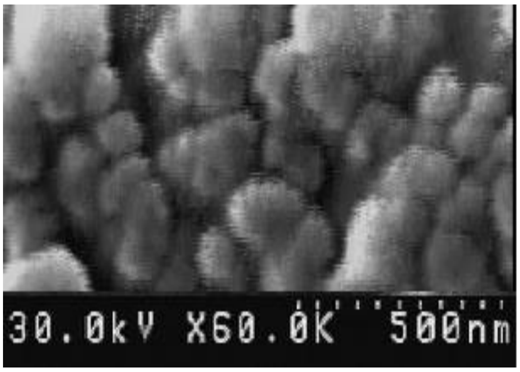
شکل۵: طیف FTIR محصول خروجی در زمان واکنش ۲۰ ساعت و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد

همچنین بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوساختارهای تهیه شده حاکی از تشکیل یک ساختار کربنی آمورف می باشد (شکل ۶).



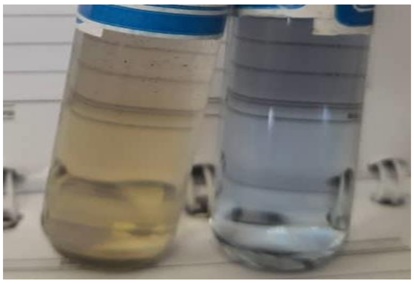
شکل۶: الگوی XRD محصول خروجی از راکتور در زمان واکنش ۲۰ ساعت و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد

تصویر SEM نانوساختار کربنی تهیه شده در شکل ۷ آورده شده است که نانوساختار بودن ترکیب سنتز شده را تایید می کند.



شکل۷: تصویر SEM محصول خروجی از راکتور در زمان واکنش ۲۰ ساعت و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد

در ادامه این کار تحقیقاتی توانایی نانوساختارهای کربنی تهیه شده در حذف آلاینده رنگی متیلن بلو از آب بررسی شد. بدین منظور نانوساختارهای کربنی بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در تماس با محلول متیلن قرار گرفت (شکل ۸). نتایج نشان دادند که نانوساختار کربنی تهیه شده قابلیت بسیار خوبی در حذف متیلن بلو از آب دارد. با توجه به نسبت سطح به حجم بالای این ساختارها، پدیده جذب سطحی محتمل ترین مکانیسم می باشد.



شکل۸: محلول حاوی متیلن بلو با غلظت ppm ۳۰ قبل (سمت راست) و بعد (سمت چپ) از تماس با ساختار کربنی (۰/۱ گرم)

نتیجه گیری

با استفاده از مواد ارگانیک و کاملا طبیعی سازگار با محیط زیست به طریق سنتز سبز می توان به نانو ساختار های کربنی دست یافت که محصولات ایجاد شده قابلیت حذف رنگ از پساب های رنگی را دارند. این جاذب ها از لحاظ بیولوژیکی خطری برای محیط زیست نداشته و همچنین از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه و قابل دسترس هستند. در این کار تحقیقاتی برای تهیه نانوساختارهای کربنی از عصاره کرفس به عنوان مواد اولیه در راکتور هیدروترمال استفاده شد و پارامتر های میزان دمای واکنش درون راکتور و همچنین زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت و جهت مشخصه یابی نمونه های سنتز شده از تصاویر SEM، طیف سنجی FTIR و پراش پرتو ایکس استفاده شد. نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR نشان داد که با افزایش میزان دمای راکتور، محصولات ایجاد شده دارای ساختار شیمیایی مطابق با نقاط کوانتومی کربنی می شوند.

منابع

[1] Guo, X., Zhang, H., Sun, H., Tade, M. O., Wang, S. Green Synthesis of Carbon Quantum Dots for Sensitized Solar Cells. *ChemPhotoChem.*, *1*: 116–119 (2017).

[2] Liu, H. et al. Synthesis of Luminescent Carbon Dots with Ultrahigh Quantum Yield and Inherent Folate ReceptorPositive Cancer Cell Targetability. *Sci Rep.*, *8*: 1086 (2018).

[3] Liu, M. L., et al. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green Chemistry.*, *21*: 449 (2019).

Green Synthesis of Carbon Nanostructures Using Celery Extract for Use in Removal of Dye Contaminants from Effluents

Farhad Heidary [a,b]*, Mehdi Savari [a]

[a] *Department of Physics, Faculty of Science, Arak University, Arak 38156-88349, Iran*

[b] *Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Arak University, Arak, Iran*

Abstract*:*

Environmental pollutions like water pollution are one of the main problems that life cycle of planet earth; especially human is dealing with it. Considering to population increase and industry development, controlling and prevention from progress of this pollution is very important. Overusing of water in industry as a cheap and available solvent and also industrial effluents refinement made it to be so important. Using organic material as removal agents for colour from industrial effluents can be propound as "green synthesis" that doesn't have undesirable effects on environment and also cover other methods defects such as economic and biologic conditions. In this study for providing carbon nanostructures the celery extract was used as feed in hydrothermal reactor. The temperature of reaction in reactor and also reaction time were examined. XRD and FTIR spectroscopy was used to characterize the synthesized samples.

Keywords: Carbon nanostructures; Green synthesis; Hydrothermal method

*Corresponding author: f-heidary@araku.ac.ir

مقاله ۱۱۳۲

کاربرد نانو ذرات اکسید روی در کنترل رهش داروی دیکلوفناک سدیم در بدن انسان

فرهاد حیدری*[۱و۲]، زهرا سلطان محمدی[۱]

۱- دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی
۲- دانشگاه اراک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده: *امروزه نانوذرات به دلیل کاربردهای وسیعشان در زمینه های مختلف بیولوژیکی، دارو و پزشکی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. نانومواد پتانسیل فوق العاده ای برای افزایش کارایی سیستم های دارویی در انتقال دارو دارند. هدف اصلی در استفاده از نانوساختارها در سیستم رهش دارو بهبود خواص سطحی و رهش داروی مورد نظر در مکان و بازه زمانی مشخص برای اثرگذاری هرچه بیشتر است. دراین پژوهش از ژلاتین به عنوان پوشش پلیمری استفاده شده است که باعث جلوگیری از تجمع مواد شده و منجر به پایداری نانو ذرات ZnO و دارو می گردند. همچنین از گلیسیرین برای بهبود انعطاف پذیری ساختارهای دارویی استفاده شد. نانو ذرات وقتی در بستر پلیمری قرار گرفته یا با پلیمرها پوشانده می شوند می توانند موجب بهبود عملکرد سیستم های رهش دارو شوند. بدین منظور در ازمایشگاه محلول هایی با pH خون در بدن انسان تهیه شد و اثر پارامترهای مختلف بر میزان و چگونگی رهش داروی دیکلوفناک بررسی گردید. همچنین برای مشخصه یابی نانوساختاراکسید روی سنتز شده از آنالیزهایی مانند FTIR و XRD بهره گرفته شد.*

واژه های کلیدی: *رهش دارو، نانو ذرات اکسید روی، دیلوفناک سدیم*

مقدمه

سیستم های انتقال دارو (DDS) به منظور بهبود خواص دارویی و درمانی داروهای مورد استفاده در بیماران ایجاد می شوند و غالبا به صورت یک مخزن، دارو را درون خود دارند. این سیستم ها دارو را به مقدار معین و در محل خاص آزاد نموده، در نتیجه بر فارماکوکینتیک و توزیع دارو در بدن موثر هستند. ذرات نانو به طور گسترده ای در دارو رسانی استفاده می شوند [۱و۲].

در طول چند سال گذشته، نانوساختارها به عنوان حامل هایی برای دارورسانی توجه فراوانی را به خود جلب کرده است، چرا که این ساختارها به دلیل کنترل و آهسته نمودن رهش دارو، حفاظت از مولکول دارویی، اندازه ذره ای کوچکتر از سلول، قابلیت عبور از موانع زیستی جهت رسانش دارو به محل هدف، افزایش ماندگاری دارو در جریان خون، دارورسانی هدفمند و زیست سازگاری می توانند به عنوان یک سیستم دارورسانی بسیار موثر در نظر گرفته شوند که باعث افزایش کارایی درمانی دارو می شوند [۳و۴].

*f-heidary@araku.ac.ir

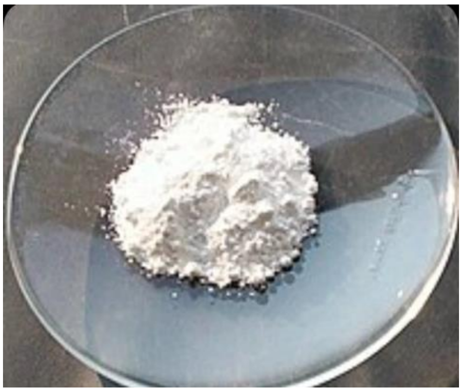
رهش دارو به مجموعه عملکردها، فرموالسیون ها، تکنیک ها و سیستمهایی برای انتقال یک داروی ترکیبی در بدن جهت ایمن کردن اثر درمان استفاده می شود. این ممکن است از نظرعلمی به درون بدن وابسته باشد یا ممکن است از طریق تسهیل در زمینه فارماکوکیینگ سیستمیک عمل کند. در هر صورت، معمولا مقدار و مدت زمان رهایش دارو و کیفیت رهایش مهم است زیرا در حالت کلی بهتر است که دارو در طی زمان و به صورت پیوسته در بدن آزاد شود و تا جایی که ممکن غلظت آن در فاصله زمانی کوتاه در بدن انسان بالا نرود. محدوده وسیعی از داروها همچون داروهای کوچک آبدوست و آبگریز، واکسن ها و مولکولهای بیولوژیکی می توانند به وسیله نانوذرات هدایت شوند.

نانوذرات اکسید فلزی مانند اکسید روی به دلیل زیست سازگاری و شکل قابل کنترل آنها کاربرد بیشتری در انتقال دارو دارند. زمانی که ابعاد بعضی از نانوذرات مغناطیسی مانند Fe_3O_4 از محدوده خاصی کوچکتر شود خاصیت ابر پارا مغناطیس پیدا می کنند و می توان با تغییر میدان خارجی حرکت آنها در بدن را کنترل کرد. سیستم های مبتنی بر فناوری نانو ذرات اکسید فلزی باعث کاهش در تغییر ماهیت دارو، افزایش نیمه عمر چرخه دارو، ترشح دارو با سرعت ثابت و کاهش سمیت وابسته به دارو می گردند. نانو ذرات اکسید روی به روش های مختلفی مانند روش سل-ژل، روش همرسوبی و تجزیه حرارتی قابل تهیه هستند . در این کار تحقیقاتی از روش همرسوبی برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شد.

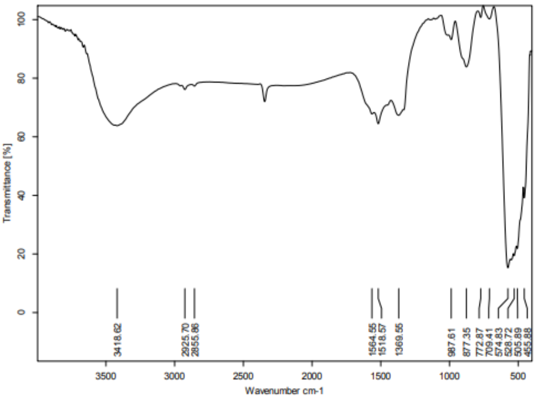
بخش تجربی

سنتزنانو ذرات ZnO به روش همرسوبی

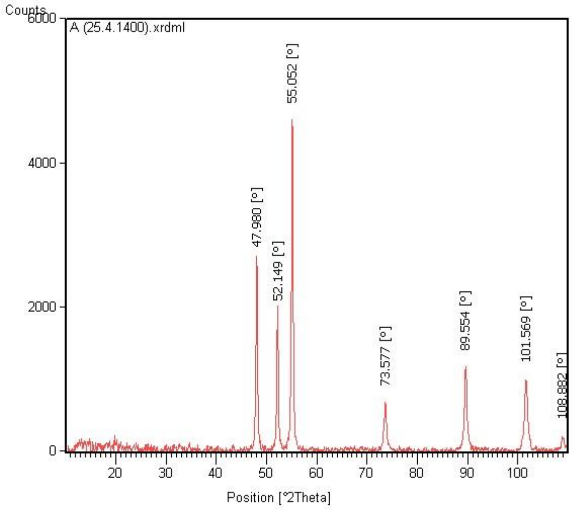
یک گرم استات روی را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کرده و NaOH یک مولار را به عنوان رسوب دهنده به ارامی و طی مدت ۲۰ دقیقه به محلول اضافه می کنیم. در این حالت رسوب سفید رنگ تشکیل شده و افزودن عامل رسوب دهنده را تا زمانی که PH در محدود ۱۰-۱۱ برسد ادامه می دهیم. سپس ظرف آزمایش را به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار می دهیم. بعد از آن محلول حاوی رسوب را با دور ۳۵۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ نموده و بعد از هر مرحله سانتریفیوژ رسوب را با آب مقطر شستشو می دهیم. رسوب تشکیل شده را در دمای ۷۰ درجه در آون خشک نموده و بعد از خشک شدن کامل رسوب آن را در کوره با دمای ۴۵۰ درجه به مدت ۴ ساعت کلسینه می کنیم. در این مرحله ماده سفید رنگ نانو ذرات اکسید روی است (شکل ۱). برای اطمینان از تشکیل نانو ذرات اکسید روی از آنالیزهای XRD و FTIRاستفاده شد که نتایج به خوبی تشکیل نانوساختار ZnO راتایید می کند. (شکل ۲و ۳).



شکل ۱: نانوذرات ZnO سنتز شده



شکل ۲: طیف FTIR نانوذرات اکسید روی



شکل۳: الگوی XRD نانوذرات اکسید روی تهیه شده

سنتز ساختار دارویی

۰/۱ گرم از نانو ذرات اکسید روی و ۱ گرم ژلاتین و ۰/۲ گرم از داروی دیکلوفناک و ۰/۱ گرم گلسیرین به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه قرار می دهیم و بعد از تشکیل حالت ژلاتینی آن را روی یک پتری دیش ریخته به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۷۰درجه خشک می کنیم. فیلم تشکیل شده از پتری دیش جدا گردیده و به صورت پودر در آورده شد (شکل ۴).

شکل٤: پودر حاوی نانو ذرات ZnO ، ژلاتین و دارو

تست رهش دارو

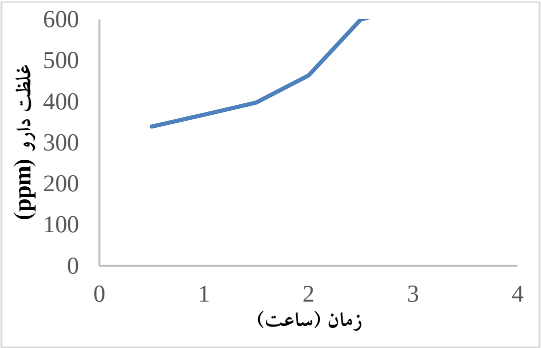
بدین منظور از محیط بافر فسفات مشابه شرایط بدن انسان استفاده می شود. ۰/۳گرم از ساختار دارویی تهیه شده حاوی داروی دیکلوفناک را به ۵۰ میلی لیتر بافر فسفات (PBS) در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد اضافه نموده و روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم. سپس در بازه های زمانی مشخص از محلول نمونه برداری کرده و توسط اسپکتروفوتومتر UV رهش دارو را اندازه می گیریم. برای محاسبه درصد رهش دارو می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$\text{درصد رهش دارو} = \frac{Drug\ Release}{Drug\ Load} \times 100$$

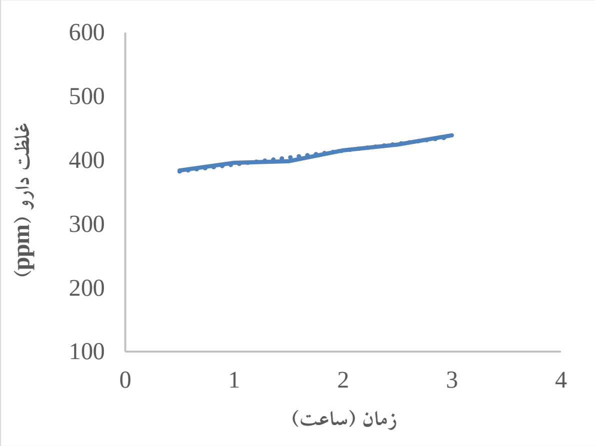
نتایج و بحث

برای اطمینان از تشکیل نانو ذرات ZnO از آنالیزهایXRD و FTIR استفاده شد (شکل های ۲و ۳). در طیف FTIR پیک جذبی ظاهر شده در ۵۷۴ cm^{-1} تشکیل پیوند Zn-O را نشان می دهد. همچنین مقایسه نتایج الگوی XRD با طیف مرجع (JCPDS: 80-0075) به خوبی تشکیل نانوساختار ZnO راتایید می کند.

دو نمونه؛ یکی حاوی ژلاتین، گلیسیرین و داروی دیکلوفناک و دیگری حاوی ژلاتین، گلیسیرین، دارو و نانو ذرات اکسید روی تهیه شد و میزان رهش دارو در شرایط یکسان مقایسه گردید. شکل های ۵ و ۶ نشان می دهند که حضور نانو ذرات ZnO باعث می شود دارو به صورت آهسته تری در بافر فسفات آزاد شود.



شکل ۵: نمودار رهش دارو مربوط به ساختار دارویی بدون حضور نانو ذرات اکسید روی



شکل٦: نمودار رهش دارو مربوط به ساختار دارویی در حضور نانو ذرات اکسید روی

نتیجه گیری

نتایج نشان دادند که در این کار تحقیقاتی وجود نانو ذرات اکسید روی باعث کند شدن رهش دارو در مدت زمان مشخص می شود. همچنین، برای مشخصه یابی نانوساختار اکسید روی سنتز شده از آنالیزهای FTIR و XRD استفاده شد.

منابع

[1] Xu T., Zhang N., Nichols H.L., Shi D., Wen X. Modification of nanostructured materials for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng: C*, 27(3): 579-94 (2007).

[2] Hans M.L., Lowman A.M. Biodegradable nanoparticles for drug delivery and targeting, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*., 6(4): 319-327 (2002).

[3] Danhier F., Ansorena E., Silva J.M., Coco R., Le Breton A., Préat V. PLGA-based nanoparticles: an overview of biomedical applications, *J. Control. Release*, 161(2): 505-522 (2012).

[4] Omrani M.M., Ansari M., Kiaie N. Therapeutic effect of stem cells and nano-biomaterials on Alzheimer’s disease, *Biointerface Res. Appl. Chem*., 6(6): 1814-1820 (2016).

Application of Zinc Oxide Nanoparticles in Controlling the Release of Diclofenac Sodium in the Human Body

Farhad Heidary [a,b]*, Zahra Soltanmohammadi [a]

[a] *Department of Physics, Faculty of Science, Arak University, Arak 38156-88349, Iran*

[b] *Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Arak University, Arak, Iran*

Abstract*:*

Today, nanoparticles have received much attention due to their wide applications in various fields of biology and medicine. Nanomaterials have tremendous potential for enhancing the efficiency of drug delivery systems. The main purpose of using nanostructures in the drug delivery system is to improve the surface properties and release of the drug in a specific place and time to be as effective as possible. In this research, gelatin has been used as a polymer coating that prevents the accumulation of materials and leads to the stability of ZnO nanoparticles and drug. Glycerin was also used to improve the flexibility of drug structures. Nanoparticles can improve the performance of drug delivery systems when placed in a polymer substrate or coated with polymers. For this purpose, solutions with blood pH in the human body were prepared in the laboratory and the effect of different parameters on the amount and manner of release of diclofenac was investigated. The FTIR and XRD were also used to characterize the synthesized zinc oxide nanostructures.

Keywords: Drug release; Zinc oxide nanoparticles; Diclofenac sodium

*Corresponding author: f-heidary@araku.ac.ir

مقاله ۱۱۳۳

تهیه غشای پلیمری حاوی گرافن اکساید و نانوذرات FeOOH جهت سختی زدایی از آب

فرهاد حیدری[*۱و۲]، راحله خلج[۱]

۱- دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی
۲- دانشگاه اراک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده: *سختی آب به غلظت کل کلسیم و منیزیم اشاره دارد که برحسب معادل کربنات کلسیم بیان می شود. مقادیر بیش ازحد Ca^{2+} و Mg^{2+} درآب منجر به عواقب جدی برای مصارف خانگی وصنایع می شود. سلولزاستات (CA) به عنوان پلیمری سازگار با محیط زیست، غیر سمی و آب دوست در ساخت غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد. در این کار تحقیقاتی از سلولز استات برای تهیه غشاهای پلیمری مورد استفاده در حذف یون های کلسیم و منیزیم بهره گرفته شد و پلی وینیل پیرولیدین به عنوان عامل حفره ساز در محلول پلیمری ساخت غشا به کار رفت. همچنین گرافن اکساید (GO) و نانو ذرات FeOOH در جهت بهبود عملکرد غشاها برای حذف سختی کل آب، به محلول پلیمری افزوده شدند. از آنالیز های FTIR و XRD نیز برای مشخصه یابی نانوساختارهای تهیه شده استفاده گردید. از مزیت های این پژوهش می توان به استفاده از پلیمر زیست سازگار سلولز استات و همچنین عملکرد مناسب غشا در فشارهای پایین (حدود ۳ بار) اشاره کرد که این موضوع باعث صرفه جویی در مصرف انرژی در مقایسه با فرآیند های غشایی فشار بالا مانند اسمز معکوس می گردد.*

واژه های کلیدی: *فرآیندهای غشایی، سلولز استات، گرافن اکساید، FeOOH*

مقدمه

سختی آب به غلظت یونهای فلزی آن اشاره دارد. از آنجا که مقدار یون های کلسیم (Ca^{+2}) و منیزیم (Mg^{+2}) در آبهای طبیعی معمولاً بسیار بیشتر از سایر یونهای فلزی است، سختی آب به غلظت کل کلسیم و منیزیم اشاره دارد که بر حسب معادل کربنات کلسیم بیان می شود. مقادیر بیش از حد کلسیم و منیزیم در آب منجر به عواقب جدی برای مصارف خانگی و صنایع می شود، از جمله افزایش میزان ابتلا به سنگهای صفراوی ، گرفتگی دیگ های صنعتی و لوله ها ، کاهش عمر عملیاتی تجهیزات و غیره. بنابراین، روش های موثر برای کاهش سختی آب در یک جامعه پایدار از اهمیت اساسی برخوردار است. چندین روش برای تهیه آب فاقد سختی یا اصطلاحا آب نرم وجود دارد، از جمله: استفاده از رزین های تبادل یونی، افزودن مواد شیمیایی یا معرفهای کیلاته، فیلتراسیون غشایی مانند اسمز معکوس و... [۱-۳].

اگرچه این روش های سنتی مانند افزودن مواد شیمیایی بسیار مورد استفاده قرار می گیرند، اما آنها هنوز هم ممکن است از برخی جنبه ها راضی کننده نباشند. به عنوان مثال ، پس از تصفیه آب با رزین تبادل کاتیونی ، آب هنوز حاوی نمک های سدیم است که ممکن است باعث خوردگی تجهیزات شود. همچنین رویکردهایی که بر اساس بهره گیری از واکنشهای شیمیایی یا مواد شیمیایی است نه تنها می تواند بر کیفیت آب

*f-heidary@araku.ac.ir

تأثیر بگذارد بلکه زباله های فراوانی را نیز تولید می کند که ممکن است باعث آلودگی محیط زیست شود. استفاده از فیلتراسیون غشایی به تکنیک ها و تجهیزات پیشرفته ای نیاز دارد که باعث افزایش هزینه می شود اما در مقابل بسیاری از مضرات و معایب روش های دیگر را ندارد و در کل از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه هستند. از طرفی نسبت به روش های دیگر مزایای متعددی از قبیل کارایی حذف بالاتر و نرخ جریان بیشتر را دارند.

استفاده از نانو مواد به عنوان پرکننده در ساختار غشاها می توانند در عملکرد غشاها بهبود حاصل نمایند و همچنین توانایی غشاها برای حذف یون های کلسیم و منیزیم را افزایش دهند؛ یعنی این نانوساختارها می توانند در ماتریکس یک ساپورت متخلخل مانند غشا قرار گرفته و به عنوان جاذب اضافی برای افزایش ظرفیت جذب بکار روند. سلولزاستات به عنوان یک پلیمر مناسب برای تهیه غشاهای اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون و به دلیل سازگار بودن با محیط‌زیست، قیمت پایین و مقاومت مکانیکی مناسب مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در این کار تحقیقاتی از نانوذرات FeOOH و گرافن اکساید به عنوان پرکننده در ساختار غشا استفاده شد. علاوه بر این، امواج فراصوت در آماده‌سازی محلول نانوکامپوزیت به منظور دستیابی به همگنی بهتر در ماتریکس غشا به کار گرفته شد. غشاهای تهیه شده برای حذف Mg(II) و Ca(II) به کار رفتند. همچنین، نانوساختارها از طریق الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی FTIR مشخصه یابی شدند. از مزیت های این پژوهش می توان به استفاده از پلیمر زیست سازگار سلولز استات و همچنین عملکرد مناسب غشا در فشارهای پایین (حدود ۳ بار) اشاره کرد که این موضوع باعث صرفه جویی در مصرف انرژی در مقایسه با فرآیند های غشایی فشار بالا مانند اسمز معکوس می گردد.

بخش تجربی

سنتز نانوذرات FeOOH:

یک گرم $FeCl_3.6H_2O$ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کرده و NaOH یک مولار را به عنوان رسوب دهنده بتدریج طی مدت۲۰ دقیقه به محلول اضافه نموده و تا تشکیل رسوب قهوه ای ادامه می دهیم که در این شرایط pH در محدوده ۱۰-۱۱ قرار می گیرد. سپس ظرف واکنش را به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار می دهیم. بعد از آن محلول حاوی رسوب را با دور ۳۵۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ نموده (۴ مرتبه) و بعد از هر بار سانتریفیوژ رسوب را با اب مقطر شستشو می دهیم. در نهایت رسوب تشکیل شده که همان نانو ذرات FeOOH است را در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در آون خشک می نماییم (شکل ۱).

شکل ۱: نانوذرات FeOOH تهیه شده

سنتز گرافن اکساید:

برای سنتز گرافن اکساید از روش هامرز بهبود یافته استفاده شد. برای اکسیداسیون گرافیت مخلوط غلیظ سولفوریک اسید و فسفریک اسید به پودر گرافیت اضافه گردید. سپس پتاسیم پرمنگنات بتدریج به این مخلوط اضافه شد. به منظورجلوگیری ازافزایش دما وکنترل آن ازحمام یخ استفاده شد. سپس واکنش در دمای ۵۰ سانتیگراد و به مدت ۱۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس ظرف واکنش از روی همزن برداشته شد تا به دمای محیط برسد.در ادامه ۴۰۰ میلی لیتر یخ و ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به منظور توقف فرآیند اکسیداسیون به مخلوط واکنش اضافه شد. بعد از سانتریفیوژ، رسوب بدست امده چندین مرحله با آب مقطر شست وشو داده شد تا به pH

خنثی رسید. در مرحله بعد رسوب به مدت ۴۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت رسوب بدست امده در آون در دمای ۶۵درجه سانتیگراد خشک شد (شکل۲).

شکل ۲: گرافن اکساید تهیه شده

تعیین سختی آب:

۱۰ میلی لیتر ازآب شهری برداشته به آن ۵قطره بافر۱۰ =pH اضافه می کنیم. سپس به آن یک قطره EBT اضافه نموده و با EDTA استاندارد تا ظاهرشدن رنگ آبی تیتر می نماییم.

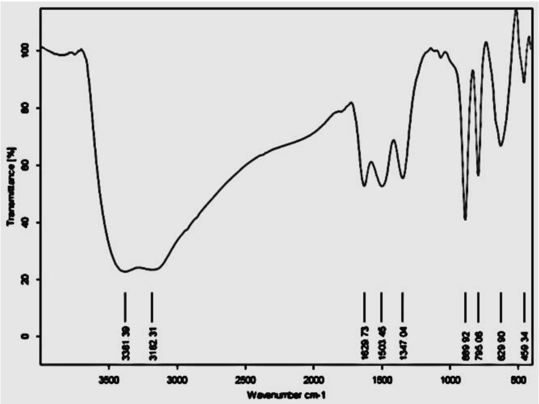
سنتز غشا حاوی نانوذرات FeOOH و گرافن اکساید:

سلولز استات را به میزان ۱۲ درصد وزنی بتدریج به استون (حلال) روی استیرر اضافه کرده و پلی وینیل پیرولیدین به عنوان عامل حفره ساز (۲ درصد وزنی) اضافه نموده و پس از سه ساعت محلول روی استیرر را برداشته و با استفاده از یک فیلم کش محلول پلیمری حاصل را بر روی یک شیشه کشیده و شیشه را به حمام ضدحلال محتوی آب دیونیزه منتقل نموده و به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار می دهیم (شکل ۳). برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی به محلول فوق گرافن اکساید و نانوذرات FeOOH را هر کدام به میزان ۲ درصد وزنی اضافه نموده و سپس با استفاده از پروب محلول را در معرض امواج التراسونیک قرار می دهیم.

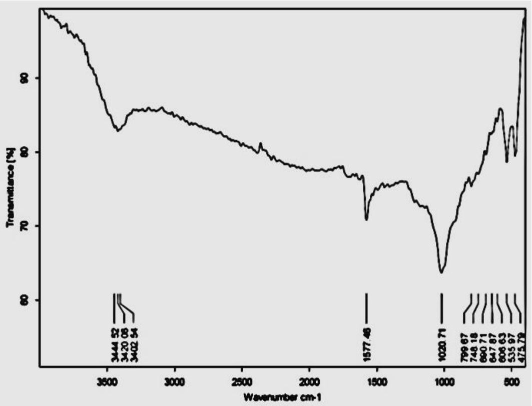
شکل ۳: تهیه غشا با استفاده از فیلم کش

نتایج و بحث

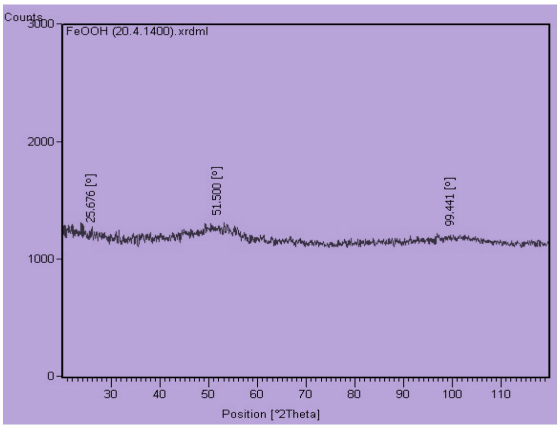
بعد ازتشکیل نانو ساختارهای در هرمرحله جهت حصول اطمینان از سنتز محصولات ایجاد شده از طیف سنجی FTIR و XRD استفاده شد که نتایج بدست آمده سنتز نانوذرات FeOOH و گرافن اکساید را تایید نمودند (شکل های ۴و ۵و ۶).



شکل ٤: طیف FTIR نانو ذرات FeOOH



شکل ٥: طیف FTIR گرافن اکساید



شکل ۶: طیف XRD گرافن اکساید

جهت بررسی کارایی غشا در حذف سختی از آب شهری میزان پس دهی (Rejection) غشا بررسی شد.

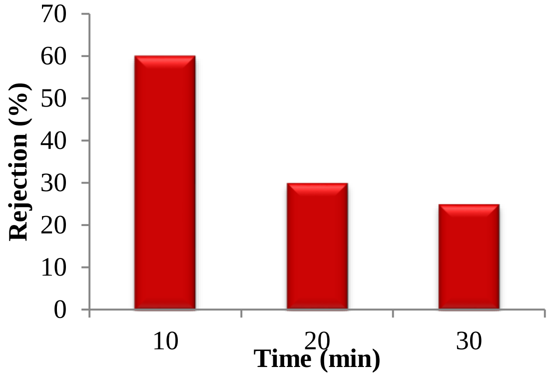
$$Rejection\ \% = (1- C_p/C_b) \times 100$$

میزان سختی آب شهری $= C_b$

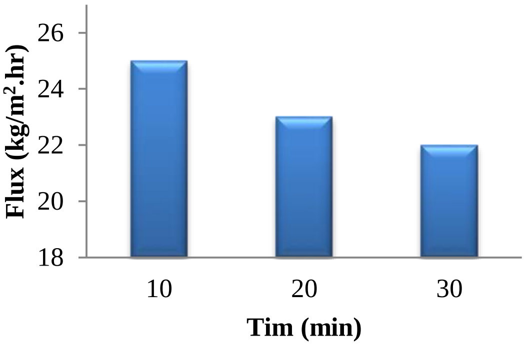
میزان سختی آب در جریان Permeate $= C_p$

بدین منظور پس از قرار دادن غشا در سل فیلتراسیون (شکل ۷) فشار مورد نیاز توسط سیلندر گاز نیتروژن تامین شد و از آب شهری به عنوان خوراک ورودی به سیستم فیلتراسیون استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان دادند غشای تهیه شده قادر به کاهش سختی آب به میزان قابل توجهی می باشد (شکل ۸). همانطور که در شکل مشخص است با افزایش زمان میزان Rejection کاهش می یابد که این پدیده در اثر اشباع شدن تدریجی سایت های جذب یون ها در ساختار غشا است. همچنین نتایج مربوط به شار عبوری از غشا (شکل ۹) نشان می دهد غشای تهیه شده عبوردهی مناسبی برای آب خالص داشته و کاهش تدریجی شار به دلیل گرفتگی جزیی غشا در طی فیلتراسیون می باشد. با توجه به اینکه غشای تهیه شده در حدود فشار ۳ بار تراوش دارد، این موضوع یکی از مزیت های این کار پژوهشی محسوب می شود، زیرا در غشاهای اسمز معکوس که برای حذف سختی به کار می روند فشار مورد نیاز برای فیلتراسیون بسیار زیاد است و باعث هزینه بالای انرژی می شود.

شکل ۷: سیستم فیلتراسیون غشایی



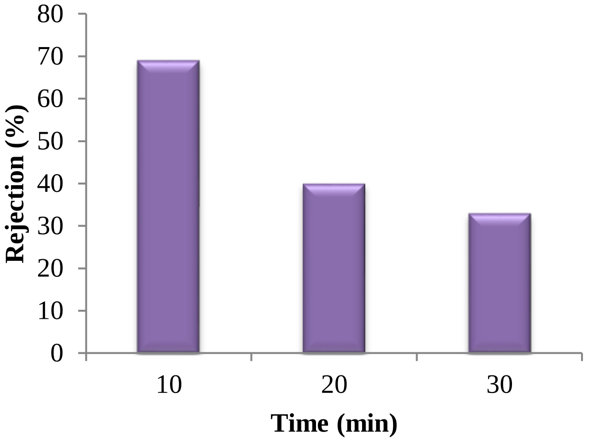
شکل ۸: میزان Rejection غشای سلولز استات اولیه بر حسب زمان



شکل ۹: میزان Flux غشا بر حسب زمان

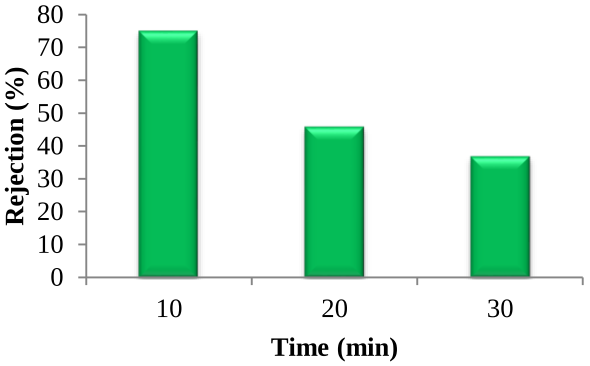
در ادامه این کار تحقیقاتی میزان کارایی غشاهای نانوکامپوزیتی برای کاهش سختی آب نیز بررسی گردید (شکل های ۱۰ و ۱۱). نتایج نشان دادند غشاهای نانوکامپوزیتی عملکرد به مراتب بهتری نسبت به غشای سلولز استات اولیه دارند.

بهبود عملکرد غشاهای حاوی گرافن اکساید به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد گرافن اکساید بوده که می تواند سطح زیادی را در ساختار غشا برای جذب یون های کلسیم و منیزیم ایجاد کند.



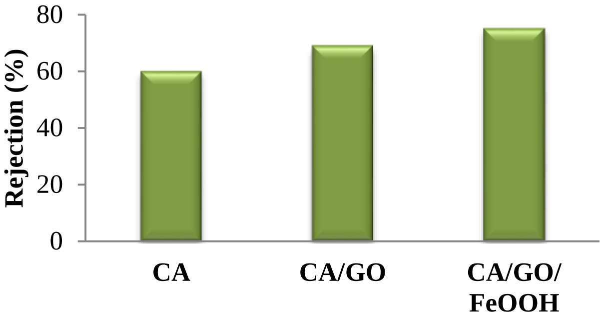
شکل ۱۰: میزان Rejection غشای حاوی گرافن اکساید بر حسب زمان

همچنین اضافه نمودن نانوذرات FeOOH به ساختار غشا باعث بهبود چشمگیری در حذف سختی آب شده است که این بهبود عملکرد در نتیجه ی حضور گروه های OH در سطح نانوذرات FeOOH بوده که می تواند خواص جذبی غشا برای جذب یون های ایجاد کننده سختی آب (کلسیم و منیزیم) را بهبود بخشد.



شکل ۱۱: میزان Rejection غشای حاوی گرافن اکساید و نانوذرات FeOOH بر حسب زمان

در شکل ۱۲ عملکرد غشای سلولز استات اولیه با غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده مقایسه شده است. همانطور که قبلا گفته شد غشاهای نانوکامپوزیتی عملکرد به مراتب بهتری را نسبت به غشای سلولز استات اولیه نشان دادند.



شکل ۱۱: مقایسه عملکرد غشای سلولز استات اولیه با غشاهای نانوکامپوزیتی

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی از نانوذرات FeOOH و گرافن اکساید به عنوان پرکننده در ساختار غشا استفاده شد. علاوه بر این، امواج فراصوت در آماده‌سازی محلول نانوکامپوزیت به منظور دستیابی به همگنی بهتر در ماتریکس غشا به کار گرفته شد. غشاهای تهیه شده برای حذف Mg(II) و Ca(II) به کار رفتند. همچنین، نانوساختارها از طریق الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی FTIR مشخصه یابی شدند. نتایج نشان دادند غشاهای تهیه شده قادر به کاهش سختی آب به میزان قابل توجهی می باشند. غشاهای نانوکامپوزیتی عملکرد به مراتب بهتری را نسبت به غشای سلولز استات اولیه نشان دادند. از مزیت های این پژوهش می توان به استفاده از پلیمر زیست سازگار سلولز استات و همچنین عملکرد مناسب غشا در فشارهای پایین (حدود ۳ بار) اشاره کرد که این موضوع باعث صرفه جویی در مصرف انرژی در مقایسه با فرآیند های غشایی فشار بالا مانند اسمز معکوس می گردد.

منابع

[1] Heidary F., Khodabakhshi A.R., Nemati Kharat A. Novel ion-exchange nanocomposite membrane containing in-situ formed FeOOH nanoparticles: Synthesis, characterization and transport properties, *Korean J. Chem. Eng.*, *33:* 1380-1390 (2016).

[2] Chen H., Li T., Zhang L., Wang R., Jiang F., Chen J. Pb(II) adsorption on magnetic γ-Fe_2O_3/titanate nanotubes composite, *J. Environ. Chem. Eng.*, *3:* 2022-2030 (2015).

[3] Garcia-Gabaldon M., Perez-Herranz V., Ortega E. Evaluation of two ion-exchange membranes for the transport of tin in the presence of hydrochloric acid, *J. Membr. Sci.*, *371:* 65-74 (2011).

Preparation of Polymeric Membrane Containing Graphene Oxide and FeOOH Nanoparticles for Removal of Hardness from Water

Farhad Heidary [a,b]*, Raheleh Khalaj [a]

[a] *Department of Physics, Faculty of Science, Arak University, Arak 38156-88349, Iran*

[b] *Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Arak University, Arak, Iran*

Abstract:

Water hardness refers to the total concentration of calcium and magnesium, which is expressed in terms of the equivalent of calcium carbonate. Excessive amounts of Ca^{2+} and Mg^{2+} in water lead to serious consequences for home and industrial use. Cellulose acetate is used as an environmentally friendly, non-toxic and hydrophilic polymer in the manufacture of polymer membranes. In this research, cellulose acetate (CA) was used to prepare polymer membranes used to remove calcium and magnesium ions. Graphene oxide (GO) and FeOOH nanoparticles were also added to the polymer solution to improve membrane performance to remove total water hardness. FTIR and XRD were also used to characterize the prepared nanostructures. The advantages of this research include the use of biocompatible polymer as well as proper membrane performance at low pressures (about 3 times) which saves energy compared to high pressure membrane processes such as reverse osmosis.

Keywords: Membrane processes; Cellulose acetate; Graphene oxide; FeOOH

*Corresponding author: f-heidary@araku.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۳۴

سنتز نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته و بررسی کارایی آن در کنترل رهش دارو

فرهاد حیدری*[۱و۲]، مولود محقق[۱]

۱- دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی
۲- دانشگاه اراک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده: *سامانه های دارورسانی فناوری انتقال هدفمند عوامل درمانی هستند و پلیمرهای طبیعی به علت خاصیت زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری مناسب حامل های خوبی برای دارو بوده که به دلیل این ویژگی منحصر به فردشان یکی از مناسب ترین مواد برای استفاده در زمینه های دارورسانی می باشند. در مراحل انجام این پژوهش با هدف بهبود بازده بارگذاری و رهش داروی دیلوفناک، نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته به عنوان یک پلیمر زیست سازگار و نانوذرات FeOOH سنتز گردید و کاربرد آن به عنوان یک ساختار دارویی در کنترل میزان رهش دارو بررسی شد. بدین منظور در آزمایشگاه محلول هایی با PH مشابه خون بدن انسان تهیه شده ورهش دارو مورد بررسی قرارگرفت. همچنین برای مشخصه یابی نانوساختار های سنتز شده از آنالیز هایی مانند XRD و FTIR بهره جستیم.*

واژه های کلیدی: *دارورسانی، نانوذرات FeOOH، نانوکامپوزیت، رهش دارو*

مقدمه

نانوسامانه های رها کننده دارو ابزار های قدرتمند درمانی هستند که با مزایایی از جمله کاهش عوارض جانبی نامطلوب در بافت های طبیعی برای محافظت از ترکیبات در برابر تخریب آنزیمی و به حداکثر رساندن اثربخشی دارو های درمانی هستند که قادربه انتقال عوامل درمانی به صورت انتخابی به سایت هدف می باشد [۱و۲]. در طول چند سال گذشته، نانوساختارها به عنوان حامل هایی برای دارورسانی توجه فراوانی را به خود جلب کرده است، چرا که این ساختارها به دلیل کنترل و آهسته نمودن رهش دارو، حفاظت از مولکول دارویی، اندازه ذره ای کوچکتر از سلول، قابلیت عبور از موانع زیستی جهت رسانش دارو به محل هدف، افزایش ماندگاری دارو در جریان خون، دارورسانی هدفمند و زیست سازگاری می توانند به عنوان یک سیستم دارورسانی بسیار موثر در نظر گرفته شوند که باعث افزایش کارایی درمانی دارو می شوند [۳و۴].

نانوکامپوزیت های پلیمری ساختارهای نانومقیاس جامدی هستندکه حداقل از دو ماده متفاوت تشکیل شده اند که به عنوان حامل های دارویی به کار رفته و اخیرا نوع زیست تخریب

*f-heidary@araku.ac.ir

پذیر آنها به دلیل توانایی در رهش ملایم دارو و امکان بارگذاری مقادیر بالای دارو و جلوگیری از تخریب آن، به عنوان سیستم هایی مناسب برای دارورسانی جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص داده اند که در این سیستم ها دارو به صورت به دام افتاده و یا توسط پیوند کولانسی در ماتریس پلیمری بارگذاری می شود. این سیستم ها به دلیل اندازه کوچکشان قادرند از سدهای مویرگی عبور کرده و وارد سلول ها شوند و در یک محل مشخص تجمع یابند [۵].

سامانه های دارورسانی تهیه شده از پلیمر های طبیعی به دلیل سازگاری زیستی و غیر سمی بودن آنها اهمیت یافته اند که به عنوان حامل دارو برای رهایش موثر دارو کاربرد های گسترده ای در حوزه تحقیق و توسعه دانشگاهی و صنعتی یافته اند که مزایایی از جمله هدف گیری انتخابی، کنترل آزاد، حفاظت از مواد مورد نظر جهت تحویل و افزایش زمان ماندگاری در گردش خون جهت تحویل هدفمند دارو نشان داده اند. اخیرا بررسی و مطالعه علمی فاکتور های مختلفی مانند مورفولوژی و اندازه نانوذرات، نوع ماده، تکنیکهای سنتز و بهینه سازی نانو مواد جهت ارائه نانوسامانه های ایده آل برای دارورسانی هدفمند و موثر انجام شده است [۶].

دیکلوفناک یک داروی ضد درد و ضد التهاب است که به منظور دارورسانی موثرتر و ثبات بهتر آن را با پلیمر های زیست تخریب پذیر و زیست سازگار از قبیل نشاسته اختلاط داده که نانوکامپوزیت دارای بیوپلیمر نشاسته می تواند حامل مناسبی برای دارو باشد. جهت رهایش کندتر و طولانی تر شدن زمان اقامت دارو در بدن به آن نانوذات از قبیل FeOOH اضافه کردیم.

پژوهش حاضر با هدف توسعه سامانه های نوین آزادسازی دارو بر پایه نانوذرات صورت گرفت که از پلیمر زیست تخریب پذیر نشاسته جهت سنتز ساختار دارویی و کنترل زمان و سرعت آزادسازی دارو استفاده شد.

بخش تجربی

سنتز نانوذرات FeOOH

ابتدا ۱ گرم از $FeCl_3$ را توزین کرده و در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کردیم و بتدریج به آن محلول NaOH ۱ مولار اضافه نمودیم. محلول NaOH می بایست قطره قطره اضافه شود تا محصول حالت کلوخه ای به خود نگیرد. در حین افزودن NaOH، pH محلول را مدام توسط pH متر بررسی می کنیم تا به حدود ۱۱ تا ۱۲برسد و در نهایت رسوب زردرنگی مشاهده شد. پس از گذشت این مراحل محلول حاصل به مدت زمان دو ساعت بر روی استیرر قرار گرفت و پس از سانتریفیوژ به مدت زمان ۱۵ دقیقه، رسوب حاصل با آب مقطر شستشو داده شد. سپس رسوب را در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت رها کرده تا رسوب حاصل کاملا خشک شود و به این ترتیب نانو ذرات قهوه ای رنگ FeOOH سنتز گردید (شکل ۱)

شکل ۱: نانوذرات FeOOH تهیه شده

تهیه ساختار دارویی محتوی نشاسته و دیکلوفناک

مقادیر مختلفی از پلیمر زیست تخریب پذیر نشاسته را ابتدا در ۳۰ میلی لیتر آب سرد حل کردیم و سپس بر روی هیتر استیرر با دمای ۷۰ درجه قرار می دهیم وسپس ۰/۲گرم داروی دیکلوفناک را به آن اضافه کرده و حدود ۴ ساعت زمان دادیم تا محلول حالت ژله ای به خود بگیرد و سپس محتوای بشر را به پتری دیش که کف آن به مقداری گلیسیرین آغشته شده بود، منتقل کردیم. سپس پتری دیش در آون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت گذاشته شد تا ماده حاصل خشک

شود. در ادامه محصول را توزین کرده و برای تست رهش در محیط بافر به کار برده شد.

تهیه نانوکامپوزیت پلیمری نشاسته / FeOOH محتوی دیکلوفناک

در این مرحله ۳۰ میلی لیتر آب مقطر را داخل بشر ریخته و پلیمر نشاسته به بشر اضافه شد. سپس نانوذرات FeOOH که در مرحله اول سنتز شده بود به همراه دیکلوفناک به محلول اضافه شد. محلول حاصل برروی هیتر استیرر با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا حالت ژله ای به خود بگیرد و در ادامه به پتری دیش که با گلیسرین آغشته بود منتقل شد. . سپس پتری دیش در آون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت گذاشته شد تا ماده حاصل خشک شود (شکل ۲). در ادامه محصول را توزین کرده و برای تست رهش در محیط بافر به کار برده شد.

شکل۱: ساختار دارویی تهیه شده حاوی نانوذرات FeOOH

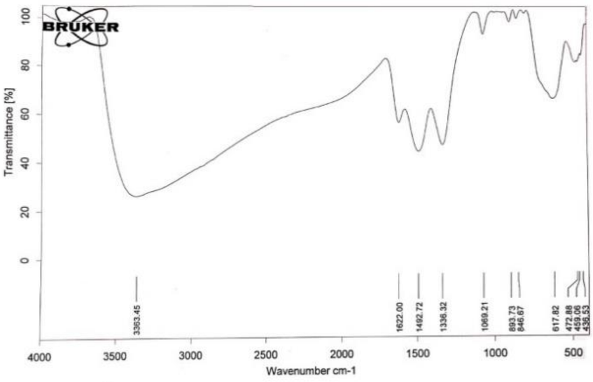
تعیین میزان رهش دارو

بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH= ۷/۴ آماده شد. نانوکامپوزیت های پلیمری سنتز شده در مراحل قبل که به شکل فیلم خشک شده بودند را ابتدا توزین کرده و مقدار مشخصی از آن را در بشری که محتوی ۵۰ میلی لیتر بافر فسفات می باشد اضافه نموده و بر روی هیتر استیرر با دمای ۳۷ درجه و دور rpm ۵۰۰ قرار داده شد. سپس در فاصله های زمانی یکسان میزان رهش دارو توسط اسپکتوفتومتر UV اندازه گیری شد. برای محاسبه درصد رهش دارو می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

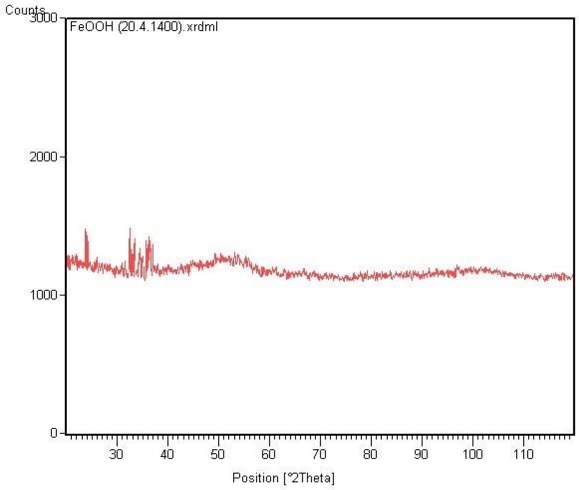
$$\text{درصد رهش دارو} = \frac{Drug\ Release}{Drug\ Load} \times 100$$

نتایج و بحث

برای تایید سنتز نانوذارت FeOOH از طیف سنجی FTIR و XRD استفاده شد. در این بررسی ها وجود پیک های مشخصه در طیف های FTIR وXRD صحت سنتز نانوذرات راتایید نمود (شکل های ۲و۳). در طیف FTIR پیک جذبی ظاهر شده در ۶۱۷ cm^{-1} تشکیل پیوند Fe-O را نشان می دهد. همچنین مقایسه نتایج الگوی XRD با طیف مرجع (JCPDS: 81-0464) به خوبی تشکیل نانوساختار FeOOH راتایید می کند.

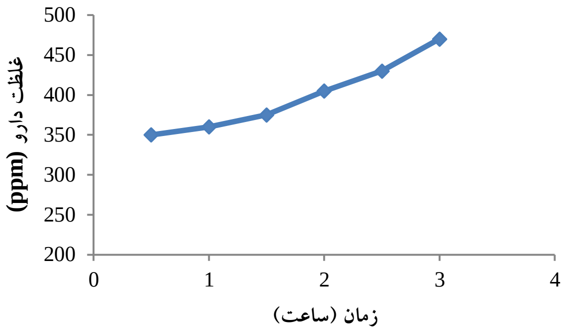


شکل۲: طیف FTIR نانوذرات FeOOH تهیه شده

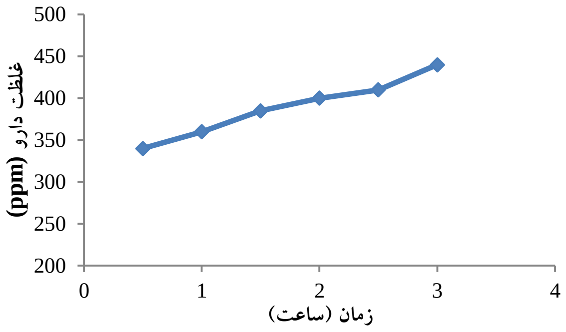


شکل۳: الگوی XRD نانوذرات FeOOH تهیه شده

برای انجام تست رهش دارو دو نمونه؛ یکی حاوی نشاسته، گلیسیرین و داروی دیکلوفناک و دیگری حاوی نشاسته، گلیسیرین، دیکلوفناک و نانو ذرات FeOOH تهیه شد و میزان رهش دارو در شرایط یکسان مقایسه گردید. شکل های ۴ و ۵ نشان می دهند که در حضور نانو ذرات FeOOH رهش دارو به صورت پیوسته و با سرعت ملایمی انجام می پذیرد.



شکل ۵: نمودار رهش دارو مربوط به ساختار دارویی بدون حضور نانو ذرات FeOOH



شکل۶: نمودار رهش دارو مربوط به ساختار دارویی در حضور نانو ذرات FeOOH

نتیجه گیری

استفاده از پلیمرهای طبیعی از جمله نشاسته به علت خاصیت زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری بالا یکی از مناسب ترین مواد برای استفاده در زمینه ی دارورسانی می باشند که به منظور کاهش عوارض جانبی و انتشار کنترل شده دارو در حال توسعه هستند. بررسی نتایج انتشار دارو از نانوکامپوزیت های حامل دارو در pH= ۷/۴ سرعت آزادسازی مناسب آن در بازه زمانی مشخص را از ماتریکس نانوکامپوزیت ها نشان داد.

منابع

[1] Cho K., Wang X., Nie S., Shin D.M. Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer, *Clin. cancer res.*, *14(5):* 1310-1316 (2008).

[2] Schwartzberg L.S., Arena F.P., Mintzer D.M., Epperson A.L., Walker M.S. Phase11 multicenter trial of albumin-bound paclitaxel and capecitabine in irst-line treatment of patients With metastatic breast cancer, *Ann. Surg.*, *12:* 87-93 (2012).

[3] Danhier F., Ansorena E., Silva J.M., Coco R., Le Breton A., Préat V. PLGA-based nanoparticles: an overview of biomedical applications, *J. Control. Release*, *161(2):* 505-522 (2012).

[4] Omrani M.M., Ansari M., Kiaie N. Therapeutic effect of stem cells and nano-biomaterials on Alzheimer's disease, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, *6(6):* 1814-1820 (2016).

[5] Sanko N., Marianne H., Morten R., Gro S. The potential of liposomes as dental drug delivery systems, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 77: 75–83 (2011).

[6] Banik B.L., Fattahi P., Brown J.L. Polymeric nanoparticles: The future of nanomedicine, Wiley Interdisciplinary Reviews, *Nanomed. Nanobiotechnol.*, *8(2):* 271–299 (2016).

Synthesis of Starch-based Polymer Nanocomposite and Evaluation of its Efficiency in Drug Release Control

Farhad Heidary [a,b]*, Molud Mohaghegh [a]

[a] *Department of Physics, Faculty of Science, Arak University, Arak 38156-88349, Iran*

[b] *Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Arak University, Arak, Iran*

Abstract:

Drug delivery systems are targeted technology transfer of therapeutic agents. For this purpose, the use of nanoparticles as a suitable carrier of drugs to different parts of the body are beneficial due to reducing unwanted harmful side effects and improving therapeutic effects. Biodegradable polymer nanoparticles due to their biocompatibility are suitable carriers for the drug, which due to their unique properties are one of the most suitable materials for use in the field of drug delivery. In this research, with the aim of improving the loading efficiency and particle size of polymer nanocomposites based on biocompatible polymers such as starch and polyvinyl alcohol, FeOOH nanoparticles was synthesized to control the release of diclofenac and its use as a drug structure in controlling the release rate. For this purpose, solutions with pH similar to human blood were prepared in the laboratory and the drug release was examined and the effect of different parameters on the amount and method of drug release was investigated. Also analyzes such as XRD and FTIR were used to characterize the synthesized nanostructures.

Keywords: Drug delivery; FeOOH nanoparticles; Nanocomposite; Drug release

*Corresponding author: f-heidary@araku.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۳۵

بررسی کارایی نانو ذرات مولیبدن دی سولفید در حذف فتوکاتالیزوری ماده رنگزا

محمدمهدی رضائی، سیده فاطمه حسینی، میرسعید سیددراجی *، محمدحسین رسولی فرد

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی

چکیده: *در پژوهش حاضر، نانو ذرات مولیبدن دی سولفید با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. سپس فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوذرات برای حذف آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو تحت تشعشع نور مرئی در شرایط پارامتری مختلف مانند غلظت نانو ذره (ppm۱۰۰،۲۰۰ و ۳۰۰)، غلظت رنگ (ppm ۱۰، ۱۵ و ۲۰) و pH(۵، ۷ و ۹) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ساختار فازی و کریستالی نانوذرات مولیبدن دی سولفید نیز با استفاده از روش مشخصه‌یابی پراش پرتو اشعه ایکس(XRD) بررسی و تایید شد. نتایج نشان داد که بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی مربوط به غلظت ۲۰۰ppm از نانوذرات مولیبدن دی سولفید، غلظت ۱۰ppm از آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو و pH = ۹ است. بنابراین، فوتوکاتالیست مولیبیدن دی سولفید با بار سطحی منفی می‌تواند گزینه مناسبی برای حذف رنگ های کاتیونی از قبیل متیلن بلو باشد.*

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست ، مولیبدن دی سولفید ، ماده رنگزا، اکسایش پیشرفته*

مقدمه

آلودگی آب یکی ازمهمترین نگرانی‌های اخیر زیست محیطی است[۱]. ترشح آلاینده‌های آلی مضر، سرطان زا و جهش زا باعث تأثیرات نامطلوب بر کیفیت آب می شود وخطرات بسیاری برای موجودات زنده و انسان به همراه دارد[۲]. متیلن بلو(MB) یک ماده رنگی مصنوعی کاتیونی است که توسط کارو در سال ۱۸۷۸ اختراع شد و حاوی یک ساختار معطر هتروسیکلیک با فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ است و به طور گسترده برای رنگ آمیزی در صنایع ابریشم ، کاغذ ، چوب و پنبه استفاده می شود. این ماده رنگی مضرات بسیاری دارد، برای مثال استنشاق حاد این ماده منجر به اثرات آزار دهنده ای بر بدن انسان مانند استفراغ ، تحریک چشم ، حالت تهوع ، اسهال، زردی، تنگی نفس و... می شود. بنابراین، از بین بردن این قبیل ترکیبات آلی سمی و پایدار از فاضلاب ها و پساب ها از اهمیت بالایی برخوردار است و محققان مدت هاست بر حذف این آلاینده تلاش مـــی‌کنند [۳-۵]. یکی از بهترین روش ها برای این کار استفاده از روش های فرآیند پیشرفته اکسیداسیون ، مانند فرایند های فوتوکاتالیستی است که

*dorraji@znu.ac.ir

امروزه توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فرآیندهای فوتوکاتالیستی می‌توانند جایگزین خوبی برای روش‌های قدیمی و سنتی پاکسازی آب و از بین بردن باکتری‌ها و آلاینده های محلول در آب ها و پساب‌ها باشند[۷]. استفاده از نیمه هادی‌ها در فرایندهای فوتوکاتالیستی، یک فناوری تجدید پذیر، سالم، پایدار و جدید برای حذف آلودگی های محیط زیست و پساب-ها است[۸]. از میان مواد فوتوکاتالیستی، مواد دو بعدی مانند دی سولفید مولیبدن MoS_2 به دلیل ظرفیت جذب بالا، بی اثر بودن شیمیایی، در دسترس بودن آسان، سمیت کم، باند گپ مناسب و پایداری حرارتی کافی توجهات گسترده ای را به خود جلب کرده است[۶]. تحقیقات نشان میدهد که فوتوکاتالیست مولیبدن دی سولفید با بار سطحی منفی گزینه مناسبی برای حذف رنگ های کاتیونی از قبیل متیلن بلو است. بنابراین در مقاله حاضر، نانوذرات مولیبدن دی سولفید به روش هیدروترمال سنتز شد و فعالیت فوتوکاتالیستی آن بر روی رنگ متیلن بلو در غلظت های مختلف رنگ و کاتالیست و همچنین در شرایط اسیدی، بازی و خنثی بررسی شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

تمامی مواد مورد استفاده در این مقاله مانند آمونیـــوم هپتا مولـــیبدات($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2$)، تیواوره (CH_4N_2S)، هیدروکلریک اسید غلیظ و CTAB با خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک خریداری شد.

سنتز نانوذرات مولیبدن دی سولفید

در بشر حاوی ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه، پودرهای تیواوره و آمونیوم مولیبدات به ترتیب به مقدار ۱/۲ و ۰/۷ گرم اضافه شد و با استیرر به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. سپس به‌مقدار ۰/۱۲ گرم CTAB به عنوان سورفکتانت به محلول اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه با سرعت کم بوسیله استیرر و مگنت مجددا هم زده شد و سوسپانسیونی نسبتا شفاف پدیدار شد. سپس با افزودن محلول HCl غلیظ (۱۲مولار) جهت کاهش pH در حوالی ۲ محلولی کاملا شفاف بدست آمد. محلول بالا به اتوکلاو حاوی محفظه ی تفلونی ۷۵ میلی لیتری انتقال داده شد و درون آون به مدت ۱۸ ساعت با دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. در نهایت بعد از رسیدن به دمای اتاق، رسوبات سیاه رنگ ه به تعداد ۲ مرتبه با آب مقطر و ۲ مرتبه با اتانول شستشو داده شد. رسوبات جمع آوری شده به آون انتقال داده شد و در دمای ۸۰ درجه و به مدت ۱۲ ساعت خشک شد .

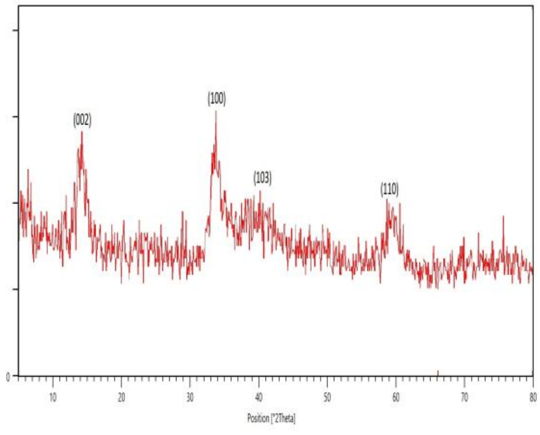
تست فعالیت فوتوکاتالیستی

در این مقاله اثر فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات مولیبدن دی سولفید بر حذف رنگ متیلن بلو در شرایط مختلف مانند غلظت رنگ در محدوده ۱۰،۱۵و۲۰ppm ، غلظت فوتوکاتالیست در محدوده ۱۰۰،۲۰۰ و۳۰۰ppm و pH در محدوده ۵،۷و۹ بررسی شد. مقادیر جذب در طول موج ماکسیمم ۶۶۴ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومترuv-visible مدل uv-2601 اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

شناسایی فوتوکاتالیست مولیبدن دی سولفید

مشخصه یابی پراش اشعه ایکس



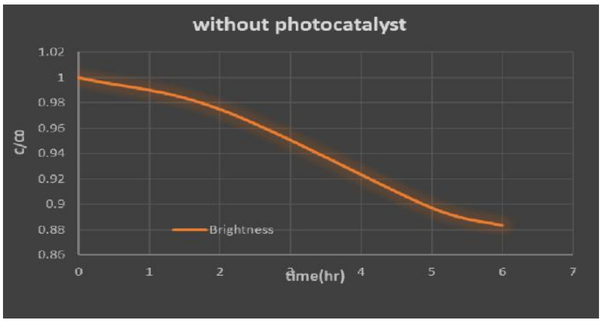
شکل ۱-الگوی پراش اشعه ایکس مولیبدن دی سولفید

شکل ۱ الگوی پراش نانوذرات مولیبدن دی سولفید را نشان میدهد. با توجه به شکل مشاهده میشود که قله های 2θ در حوالی ۱۴، ۳۴، ۶۰ و۴۰ درجه به ترتیب متناظر با صفحات

(۱۱۰)، (۱۰۰)، (۰۰۲)و (۱۰۳) است. همچنین با قله های پراش استاندارد به شماره کارت(۰۷۴۴-۱۷)مولیبدن دی سولفید مطابقت خوبی دارد.

فعالیت فوتوکاتالیستی مولیبدن دی سولفید

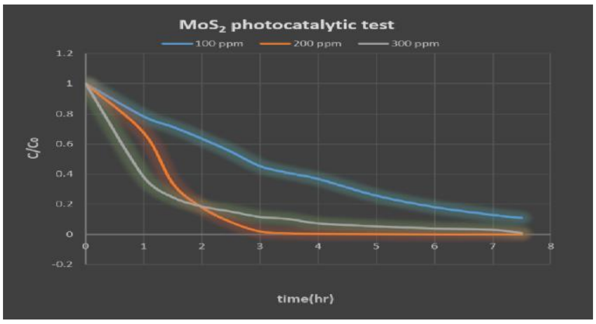
فوتولیز



شکل۲-فوتولیز متیلن بلو

با توجه به شکل ۲، حذف ۱۱ درصدی برای MB به تنهایی در نور و بدون حضور فوتوکاتالیست در مدت زمان ۶ ساعت مشاهده می‌شود.

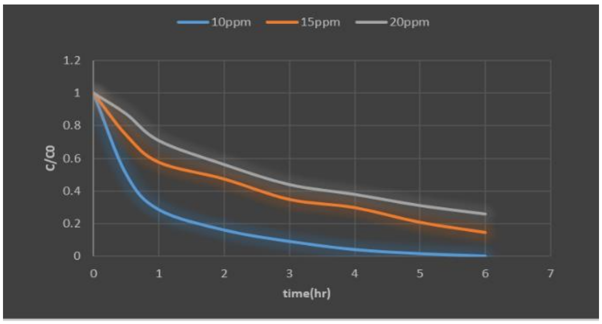
بررسی غلظت نانوذره



شکل۳- نمودار مربوط به تست حذف محلول حاوی ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ppm فوتوکاتالیست با غلظت رنگ ۲۰ppm و pH=۷

در این بررسی جهت تعادل جذب و واجذب، نیم ساعت اول تست در تاریکی و مابقی در روشنایی سپری شده است. با توجه به شکل۳، حذف نزدیک به ۹۰و ۱۰۰ درصدی برای غلظت های ۱۰۰و ۳۰۰ppm از فوتوکاتالیست در مدت زمان ۷ ساعت مشاهده میشود. اگرچه، در غلظت ۲۰۰ppm از فوتوکاتالیست حذف کامل در مدت زمان تقریبی ۳ ساعت انجام شده است. در نتیجه، غلظت ۲۰۰ppm بعنوان غلظت بهینه انتخاب شد. در این غلظت از نانو ذره تعداد بیشتری از سایت های فعال برای حذف فوتوکاتالیستی نسبت به غلظت های پایین تر وجود دارد و در غلظت های بالاتر به علت اشباع شدن سایت های فعال، کارایی فوتوکاتالیستی کمتر می شود.

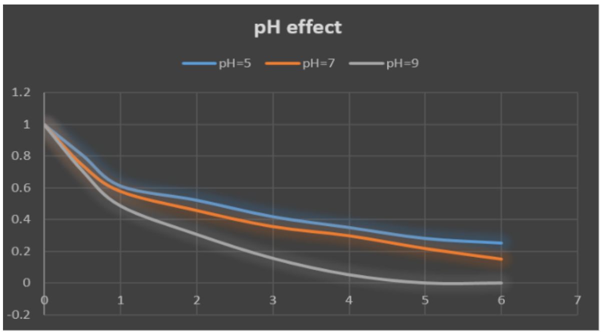
بررسی غلظت رنگ



شکل٤- نمودار مربوط به تست حذف محلول حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm رنگ با غلظت نانوذره ۲۰۰ppm و pH=۷

همانگونه که مشاهده میشود از بین غلظت های مختلف رنگ ،غلظت ۱۰ppm حذف بهتری نسبت به سایر غلظت ها از خود نشان داده است. در نتیجه، غلظت ۱۰ppm بعنوان غلظت بهینه انتخاب شد. بدیهی است هرچه غلظت آلاینده کمتر باشد حذف آن در مقادیر یکسان نانو ذره بیشتر است.

بررسی **pH**



شکل۵-نمودار مربوط به تست حذف فوتوکاتالیستی محلول ۱۰۰ppm نانوذره در pHهای ۵، ۷ و ۹ با غلظت ۲۰ppm رنگ

همانگونه که درشکل ۵ مشاهده میشود در بین pHهای مختلف، pH= ۹ دارای بیشترین مقدار حذف (حدود ۹۵ درصد در ۴ ساعت) است. درنتیجه، pH=۹ بعنوان pH بهینه انتخاب شد. با توجه به نقطه IEP(isoelectric point) مولیبدن دی سولفید که در حوالی ۳ میباشد، نشان دهنده این است که نانوذره در حذف رنگ های کاتیونی عملکرد بهتری دارد لذا در pHهای بالاتر از ۷ حذف بیشتری رخ میدهد.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی، ابتدا نانو ذرات مولیبدن دی سولفید به روش هیدروترمال سنتز شد. سپس فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها در غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰و۳۰۰ppm از فوتوکاتالیست، غلظت های ۱۰،۱۵و۲۰ppm از رنگ و همچنین در شرایط مختلف اسیدی، بازی و خنثی برای حذف آلاینده رنگی متیلن بلو تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. مکانیسم حذف فوتوکاتالیستی توسط نانو ذرات مولیبدن دی سولفید به این صورت می باشد که جذب فوتون و انرژی به اندازه‌ی انرژی باند گپ توسط این نانوذرات منجر به ایجاد یک جفت الکترون-حفره می‌شود. این الکترون و حفره ایجاد شده عامل اکسایش و کاهش که باعث حذف آلاینده‌ی رنگی است. نتایج نشان داد که نانوذرات مولیبدن دی سولفید دارای بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی در غلظت ۲۰۰ppm فوتوکاتالیست، ۱۰ppm رنگ و pH= ۹ هستند. درنتیجه، نانوذرات مولیبدن دی سولفید میتوانند بعنوان نانوذرات مناسب برای حذف آلاینده های رنگی در تصفیه ی پساب ها معرفی شوند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه زنجان از جهت حمایت مالی تشکر می کنند.

منابع

[1] Mai NX, Yoon J, Kim JH, Kim IT, Son HB, Bae J, Hur J. Hybrid hydrogel and aerogel membranes based on chitosan/prussian blue for photo-fenton-based wastewater treatment using sunlight. *Science of Advanced Materials. 9(9):*1484-7(2017).

[2] Kaur A, Umar A, Anderson WA, Kansal SK. Facile synthesis of CdS/TiO2 nanocomposite and their catalytic activity for ofloxacin degradation under visible illumination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 360*:34-43(2018).

[3] Kermanioryani, M.; Mutalib, M.I.A.; Kurnia, K.A.; Lethesh, K.C.; Krishnan, S.; Leveque, J.-M. Enhancementbof _-_ aromatic interactions between hydrophobic ionic liquids and methylene blue for an optimum removalefficiency and assessment of toxicity by microbiological method. *J. Clean Prod.137*, 1149–1157(2016).

[4] El Qada EN, Allen SJ, Walker GM. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal.;124(1-3):*103-10(2006).

[5] Almeida CA, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CA. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. Journal of colloïd and interface science. 2009 Apr 1;332(1):46-53.Almeida CA, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CA. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of colloïd and interface science.;332(1):*46-53(2009).

[6] Kaur M, Umar A, Mehta SK, Singh S, Kansal SK, Fouad H, Alothman OY. Rapid solar-light driven superior photocatalytic degradation of methylene blue using MoS2-ZnO heterostructure nanorods photocatalyst. *Materials. 11(11*):2254(2018).

[7] Anandan S, Ponnusamy VK, Ashokkumar M. A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment. *Ultrasonics sonochemistry.Oct 1;67*:105130(2020).

[8] Li B, Lai C, Zeng G, Huang D, Qin L, Zhang M, Cheng M, Liu X, Yi H, Zhou C, Huang F. Black Phosphorus, A Rising Star 2D Nanomaterial in the Post- Graphene Era: Synthesis, Properties, Modifications, and Photocatalysis *Applications. Small. Feb;15(8):*1804565(2019).

Efficacy of Molybdenum Disulfide Nanoparticles in Dye Photocatalytic Removal

Mohammad Mahdi Rezaei, Seyyedeh Fatemeh Hosseini, Mir Saeed Seyed Dorraji *, Mohammad Hossein Rasoulifard

Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Factually of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract:

In this work, molybdenum disulfide nanoparticles were synthesized by hydrothermal method. Then the photocatalytic activity of these nanoparticles was investigated to remove methylene blue dye under visible light radiation in different parametric conditions such as nanoparticle concentration (100,200,300ppm), dye concentration(10,15,20ppm), and pH(5,7,9). The crystal structure of molybdenum disulfide nanoparticles was also investigated using X-ray diffraction (XRD). The results showed that the highest photocatalytic activity was related to 200 ppm of nanoparticles, 10 ppm of dye pollutant and pH = 9. Therefore, molybdenum disulfide photocatalyst with Negative surface load can be a good option for removing cationic dyes such as methylene blue.

Keywords: Photocatalyst, Molybdenum disulfide, Dye, Advanced oxidation

*Corresponding author: dorraji@znu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۳۶

بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات بیسموت سولفید دوپه شده با تیتانیوم در حذف آلاینده رنگی متیلن بلو

پگاه لطیفیان، سیده فاطمه حسینی، میر سعید سید دراجی*، محمدحسین رسولی فرد

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی

چکیده: *در این پژوهش تأثیر دوپ شدن عنصر تیتانیوم در ساختار کریستالی بیسموت سولفید به‌منظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آن موردمطالعه و بررسی قرار گرفت. به‌منظور سنتز نانو ذرات بیسموت سولفید دوپ شده با تیتانیوم از روش هیدروترمال استفاده شد. ساختار کریستالی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده توسط الگوی پراش پرتوایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با توجه به این‌که شکاف انرژی نانوذرات سنتز شده می‌تواند بر روی خواص الکتریکی نمونه‌های سنتز شده مؤثر باشد؛ لذا باند گپ تمامی نانو ذرات توسط آنالیز (DRS) مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین فعالیت تخریب فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده در حضور ماده آلاینده آلی رنگ‌زای متیلن بلو (MB) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis موردبررسی قرار گرفت. میزان تخریب ماده رنگ‌زا در حضور بیسموت سولفید تحت نور مرئی، در مدت‌زمان ۸ ساعت ۴۵٪ بود که این میزان در حضور نانو ذرات $Ti\text{-}Bi_2S_3$ به ۶۰٪ افزایش یافت. پارامتر اصلی موردبررسی در این فرآیند تخریب، درصد دوپ عنصر تیتانیوم در مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱ درصد بود که ازاین‌بین میزان ۰/۶ درصد دارای بالاترین میزان تخریب در حدود ۶۰ درصد تحت تابش مرئی بود.*

واژه‌های کلیدی: *روش هیدروترمال، فرآیند اکسایش پیشرفته، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی ناهمگن، نیمه‌رسانا*

مقدمه

آب یکی از مهم‌ترین منابع طبیعی در جهان است که بدون آن ادامه زندگی امکان‌پذیر نیست و به‌عنوان یک منبع طبیعی نیازمند مدیریت و نگهداری دقیق می‌باشد [۱]. رنگ‌ها ازجمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیبات شیمیایی یافت شده در پساب‌های صنعتی بوده که بنا به دلایلی از قبیل کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرآیند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت فراوان ای برخوردار می‌باشند. این ترکیبات همچنین ازنقطه‌نظر زیبائی‌شناختی بر کیفیت آب برای مصارف شرب و سایر مصارف اثر منفی برجای گذاشته و درعین‌حال سبب بروز آلرژی، درماتیت، تحریک پوستی سرطان و نیز جهش‌های ژنتیکی در انسان می‌شوند [۲]. پساب‌های رنگی در بعضی موارد می‌توانند توسط اکسیداسیون، هیدرولیز یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، تولید محصولات جانبی خطرناک نمایند. فاضلاب‌های صنعتی حاوی مواد رنگ‌زا به خاطر قابل‌مشاهده بودن و مقاومت در مقابل تجزیه‌پذیری، منبع مهم آلودگی محیط‌زیست به‌حساب می‌آیند. مواد رنگ‌زای آلی به علت استفاده وسیع و توانایی آن‌ها در تشکیل آمین‌های آروماتیک سمی و سرعت‌پایین حذف آن‌ها توسط روش‌های هوازی، ازنظر زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت هستند. تخمین زده می‌شود که حدود ۱ تا ۱۵ در صد از مواد رنگرزی سنتزی مورداستفاده طی فرایندهای ساخت و بهره‌برداری وارد پساب می‌شوند [۳-۴]. درصورتی‌که پساب‌های رنگی بدون تصفیه به محیط‌زیست تخلیه شوند، می‌توانند اکوسیستم آبی را به‌طور

*dorraji@znu.ac.ir

نامطلوبی تحت تأثیر قرار دهند [۱]. متیلن بلو یک‌رنگ شیمیایی آروماتیک پرکاربرد و مهم در صنایع نساجی است که به دلیل آروماتیک بودن، اغلب سمی، سرطان‌زا، جهش‌زا و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است [۵]. با توجه به تنوع مواد آلاینده موجود در پساب‌ها و نیز گستره وسیع آن‌ها، روش‌های متفاوتی برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌ها پیشنهادشده است. روش-های تجزیه زیستی هوازی و بی‌هوازی، اکسایش شیمیایی، اکسایش الکتروشیمیایی، اکسایش فوتوشیمیایی، انعقاد سازی، فیلتراسیون، تبادل‌یونی، جذب سطحی مواد آلی توسط کربن فعال، شناورسازی ذرات، تخریب بیولوژیکی و اوزوناسیون ازجمله این موارد هستند [۶]. ناتوانی فرایندهای رایج و معمول تصفیه آب در تجزیه آلاینده‌های آلی مقاوم، استفاده از روش‌های اکسایش شیمیایی در تصفیه آب مانند فرایندهای اکسایش پیشرفته را به امری ضروری تبدیل کرده است. فرایندهای اکسایش پیشرفته به فرایندهایی اطلاق می‌شود که در آن‌یک اکسیدانت یا کاتالیست در حضور یا عدم حضور تابش فرابنفش برای تخریب مواد آلی به کار می‌رود. ویژگی اصلی فرایندهای اکسایش پیشرفته قابلیت انجام آن در دما و فشار محیط می‌باشد. فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی از فناوری‌های روبه رشد بوده و اهمیت زیادی درزمینه تصفیه پساب‌ها به‌خصوص برای پساب‌هایی که شامل مقادیر کم مواد آلی مقاوم در مقابل تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی هستند، پیداکرده است. به‌طوری‌که مهم‌ترین روش تصفیه در مورد آلاینده‌های آلی در پساب‌ها، روش اکسیداسیون با کمک کاتالیست در حضور نور است. این روش اکسیداسیون ترکیبات آلی در پساب، به‌وسیله اکسیژن محلول و یا در حضور واکنشگرهای اکسیدکننده دیگر مانند پر اکسید هیدروژن و در مجاورت کاتالیست مناسب و در مقابل تابش نور انجام می‌شود [۷]. فوتوکاتالیست‌ها گروهی از کاتالیست‌ها می‌باشند که عملکرد خوبی در حذف آلاینده‌ها با قرار گرفتن در معرض تابش نور نشان می‌دهند. درواقع فوتوکاتالیست‌ها از انرژی نور به‌منظور انجام واکنش‌های اکسیداسیون- احیا استفاده می‌کنند. عملکرد فوتوکاتالیست‌ها به این صورت است که با تابش‌دهی آن‌ها توسط انرژی نوری یک الکترون از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) فوتوکاتالیست برانگیخته می‌شود و حفره‌ای را باقی می‌گذارد. حفره‌ها و الکترون‌های ایجادشده توسط نور وقوع فرایندهای اکسیداسیون - احیا را امکان‌پذیر می‌سازند [۸]. بیسموت سولفید به‌عنوان مهم‌ترین نیمه‌رسانایی که دارای ساختار لایه‌ای باانرژی شکاف نوار ۱/۳ الکترون‌ولت با ضریب جذب بالا است، شناخته می‌شود. ساختار آن به دلیل کاربردهایی مانند ذخیره‌سازی هیدروژن، تصویربرداری با اشعه X، تشخیص مولکول زیستی و غیره موردتوجه بسیاری قرارگرفته است [۹]. تیتانیوم به دلیل پایداری ساختار شیمیایی، خواص زیست‌تخریب‌پذیری، خواص فیزیکی و الکتریکی بسیار معروف بوده و توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. همچنین آلایش شبکه کریستالی بیسموت سولفید با عناصری مانند مس سبب بهبود خواص فوتوکاتالیست آن می‌گردد [۱۰]. به همین دلیل در پژوهش حاضر نیز به بررسی تأثیر درصد دوپ تیتانیوم با مقادیر ۰٫۳٪-۰٫۶٪-۱٪ بر روی بهبود خواص فوتوکاتالیستی بیسموت سولفید پرداخته خواهد شد.

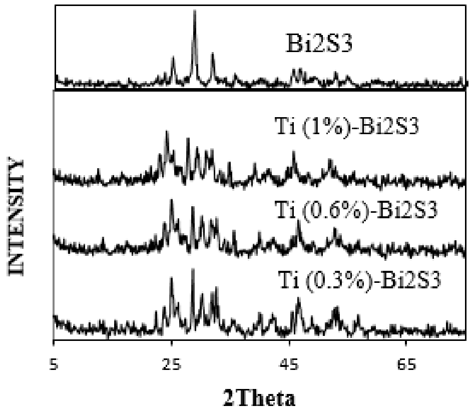
بخش تجربی

به‌منظور سنتز ذرات بیسموت سولفید به روش هیدروترمال، در ابتدا دو محلول با اسامی A و B تهیه می‌شوند؛ محلول A شامل ۲ میلی مول از تیواوره حل‌شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و محلول B محتوی ۲ میلی مول از بیسموت نیترات ۵ آبه حل‌شده در ۲۰ میلی‌لیتر اوره می‌باشند. سپس محلول A قطره‌قطره به محلول B که تحت هم زدن می‌باشد، اضافه می‌شود؛ این عمل تا ۳۰ دقیقه ادامه پیدا می‌کند تا یک محلول زردرنگ به دست آید. سپس محلول به‌دست‌آمده به داخل اتوکلاو منتقل‌شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته می‌شود. نمونه به‌دست‌آمده سانتریفوژ شده و رسوب حاصل چندین مرتبه با آب و اتانول شست‌وشو داده می‌شود. در انتها رسوب صاف‌شده در دمای ۶۰ درجه به مدت یک شبانه‌روز در آون خشک گردید [۹]. برای بارگذاری تیتانیوم بر روی Bi_2S_3، در مرحله‌ی سنتز بیسموت سولفید حین تهیه محلول B، به‌منظور تهیه بیسموت سولفید-تیتانیوم ۰٫۳٪، ۱ میکرولیتر، برای تهیه بیسموت سولفید-تیتانیوم

۰٫۶٪، ۳ میکرولیتر و برای تهیه بیسموت سولفید-تیتانیوم ۱ درصد، ۵ میکرولیتر از تیتانیوم کلرید به محلول B اضافه گردید. برای تهیه محلول A ۰/۱۵ گرم تیواوره در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل می-گردد. محلول A قطره‌قطره به محلول B اضافه‌شده و نیم ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. سپس محلول تهیه‌شده به اتوکلاو منتقل و به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای ۱۲۰ درجه حرارت داده شد. رسوب حاصل با آب و اتانول به‌خوبی شسته شده و سپس در آون تحت دمای ۸۰ درجه به مدت یک شبانه‌روز قرار گرفت. رسوب سیاه‌رنگ به‌دست‌آمده بیسموت سولفید دوپ شده با تیتانیوم است [۱۰].

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) ذرات بیسموت سولفید سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. موقعیت و شدت نسبی پیک‌ها در الگوی پراش بیسموت سولفید سنتز شده منطبق با شماره کارت استاندارد (00-017-0320) می‌باشد که بیانگر حضور فاز کریستالی بیسموت سولفید و صحت سنتز انجام‌گرفته است. طبق این کارت ساختار نانو ذرات سنتز شده اورتورومبیک می‌باشد. همچنین الگوهای پراش پرتوایکس برای ذرات بیسموت سولفید دوپ شده با مقادیر مختلفی از تیتانیوم (۱٪، ۰/۶٪ و ۰/۳٪) در شکل ۱ آورده شده است. موقعیت و شدت نسبی این پیک‌ها نیز منطبق با شماره کارت استاندارد (-00-045 1197) برای بیسموت-تیتانیوم سولفید می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود این الگوها تفاوت قابل‌توجهی در موقعیت و شدت نسبی پیک‌ها با یکدیگر ندارند و نشانگر این هستند که عنصر تیتانیوم به‌درستی در ساختار کریستالی بیسموت سولفید دوپ شده است. با تائید درستی تهیه فوتوکاتالیست به‌منظور بررسی خواص تخریب رنگ متیلن بلو از آن‌ها استفاده شد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی ایکس فوتوکاتالیست‌های سنتز شده

به‌منظور بررسی خواص فوتوکاتالیستی ذرات سنتز شده، در هنگام شروع آزمایش و سپس در فاصله‌های زمانی مشخص غلظت باقیمانده آلاینده در محلول اندازه‌گیری شد. بر اساس قانون بیر-لامبرت میزان جذب (A) و غلظت ماده رنگ‌زا (C) باهم متناسب هستند:

$$A = \varepsilon bC \ \rightarrow A \ \alpha \ C \qquad (۱)$$

بنابراین برای تعیین غلظت باقیمانده ماده رنگ‌زای متیلن بلو، از طیف جذبی آن در ناحیه‌ی فرابنفش-مرئی بهره گرفته می‌شود. برای محاسبه میزان درصد حذف ماده رنگ‌زا در فواصل زمانی مختلف از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\%dye\ removal = \frac{C_0 - C_t}{C^0} \times 100 \qquad (۲)$$

با توجه به رابطه (۲) می‌توان درصد حذف ماده رنگ‌زا را در فرایندهای فوتوکاتالیزوری، در لحظه (t) پس از آغاز واکنش از رابطه‌ی زیر به دست آورد:

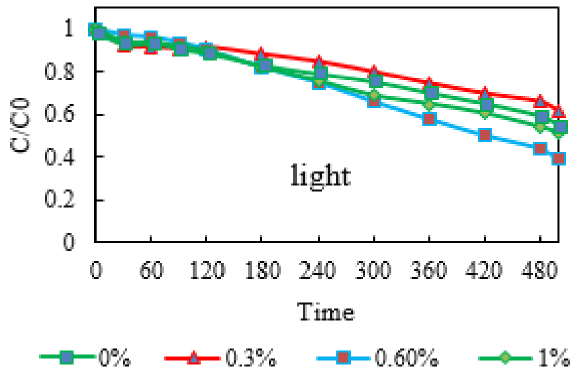
$$\%dye\ removal = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \qquad (۳)$$

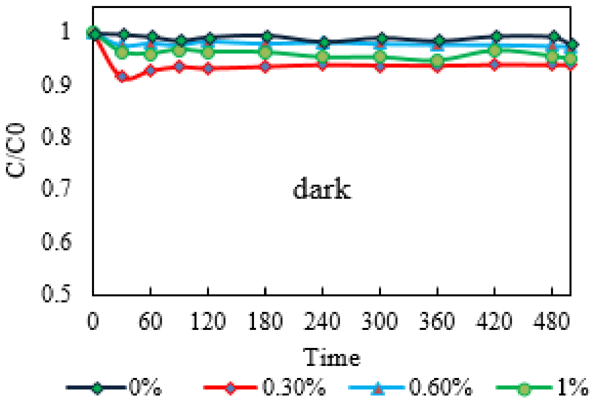
فعالیت فوتوکاتالیستی بیسموت سولفیدهای دوپه‌شده با مقادیر متفاوت تیتانیوم با غلظت فوتوکاتالیست ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به‌منظور حذف رنگ متیلن‌بلو تحت تابش نور مرئی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر طی مدت ۸ ساعت در جدول ۱ نشان شده است.

جدول ۱- درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط فوتوکاتالیست‌های سنتز شده

درصد حذف	درصد دوپ Ti در Bi_2S_3			
	0	0.3	0.6	1
تحت تابش	45.4%	37.8%	60.73%	48.3%
تاریکی	2.08%	6.21%	0.62%	2.56%

همچنین مقادیر غلظت آلاینده در زمان‌های مختلف واکنش برای درصد مختلف دوپ شدن تیتانیوم به داخل شبکه کریستالی بیسموت سولفید تحت تابش نور مرئی و در شرایط تاریکی در شکل ۲ آمده هست. نتایج نشان می‌دهد که در اثر دوپ شدن تیتانیوم بر بیسموت سولفید به مقدار ۰/۶ درصد، فعالیت فوتوکاتالیستی بیسموت سولفید در نور مرئی افزایش معناداری پیدا می کند که منجر به حذف رنگ‌زای متیلن‌بلو به مقدار ۶۰/۷۳ درصد می‌شود. با افزایش مقدار دوپ شدن تیتانیوم در ساختار بلور بیسموت سولفید نوار انرژی آن بهبودیافته و انتقالات الکترونی و به سبب آن فعالیت فوتوکاتالیستی و تخریب رنگ آن نیز افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش بیشتر مقدار دوپه تیتانیوم، نقص-های بلوری ایجادشده به‌عنوان مراکز ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره عمل کرده و درنتیجه خصلت فوتوکاتالیستی کاهش می-یابد. شکل ۲ فعالیت فوتوکاتالیستی بیسموت سولفیدهای اصلاح-شده با مقادیر متفاوت تیتانیوم در حذف متیلن بلو تحت تشعشع نور مرئی را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار جذب سطحی در تاریکی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده، بیسموت سولفید دوپ شده به مقدار ۰/۳ درصد بیشترین جذب سطحی با مقدار ۶/۲۱ درصد را در بین سایر مقادیر دوپ تیتانیوم دارد. همچنین دوپ ۰/۶ درصد تیتانیوم به داخل شبکه بیسموت سولفید دارای کمترین میزان جذب سطحی در حدود ۰/۶۲ درصد می‌باشد که این موضوع بیان گر تخریب بیشتر رنگ در این مقدار دوپ شدگی با تیتانیوم می‌باشد. دلیل این افزایش در فرآیند تخریب را می‌توان به افزایش شکاف انرژیِ بیسموت سولفید دوپه شده به میزان ۰/۶ درصد در مقایسه با بیسموت سولفید خالی نسبت داد که باعث افزایش خاصیت اکسیدکنندگی حفره تولیدشده توسط تابش می-شود.





شکل ۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی بیسموت سولفیدهای اصلاح‌شده با تیتانیوم در حذف محلول حاوی متیلن‌بلو

با توجه به اینکه شکاف انرژی نانو ذرات سنتز شده می‌توانند بر روی خواص الکتریکی نمونه‌های سنتز شده مؤثر باشد، لذا شکاف انرژی نانو ذرات با استفاده از DRS مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار شکاف انرژی فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از معادله $(\alpha h\upsilon)^{0.5} = A(h\upsilon\text{-}Eg)$ محاسبه شد که در این معادله α ضریب جذب، h ثابت پلانک، υ فرکانس نور و E_g شکاف انرژی می-باشد. با رسم منحنی $(\alpha h\upsilon)^{0.5}$ در برابر hυ و برون‌یابی قسمت خطی $(\alpha h\upsilon)^2$ تا صفر، شکاف انرژی به دست می‌آید. همچنین شکاف انرژی با معادله $\lambda_g = 1240/E$ نیز محاسبه می‌شود. در این معادله λ_g طول‌موج پیک مربوط به باند گپ است. باند گپ بیسموت سولفید ۱/۳ eV الکترون‌ولت می‌باشد که در اثر دوپ تیتانیوم بر روی بیسموت سولفید شکاف انرژی به ۱/۳۴ eV افزایش‌یافته است.

نتیجه‌گیری

ذرات بیسموت سولفید دوپه‌شده با تیتانیوم در مقادیر دوپ ۰، ۰/۳، ۰/۶ و ۱ درصد به روش هیدروترمال سنتز شدند. خواص فوتوکاتالیستی این ذرات در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به‌منظور حذف آلاینده رنگ‌زای متیلن‌بلو با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر طی مدت ۸ ساعت تحت تابش نور مرئی بررسی شد. شکاف انرژی نانو ذرات با استفاده از آنالیز DRS مورد ارزیابی قرار گرفت. شکاف انرژی بیسموت سولفید ۱/۳ الکترون می‌باشد که در اثر دوپ تیتانیوم به مقدار ۰/۶ درصد به داخل شبکه کریستالی بیسموت سولفید شکاف انرژی به ۱/۳۴ درصد افزایش‌یافته است. بیسموت سولفید دوپ‌شده با ۰/۶ درصد تیتانیوم حداکثر میزان تخریب رنگ را نسبت به سایر مقادیر نشان داد. میزان تخریب رنگ این فوتوکاتالیست ۶۰/۷۳ درصد به دست آمد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از مجموعه دانشگاه زنجان برای فراهم کردن تجهیزات و حمایت مالی کمال تشکر و قدردانی رادارند.

منابع

[۱] دانشور، نظام‌الدین، اصول کنترل کیفیت آب، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تبریز: تبریز، (۱۳۸۴).

[۲] بذرافشان، ادریس، کرد مصطفی پور، فردوس، بررسی حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از خاکستر ساقه گیاه پرسیکا، مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، (۴)۴: ۵۳۲ تا ۵۲۳ (۱۳۹۱).

[3] Holtappels P., Bagger, C., Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes, *Journal of the European Ceramic Society*., 22(1): 41-48 (2002).

[۴] عطاردی، هانیه، باباخانیان، آرش، به‌کارگیری جاذب اسپینل در جداسازی رنگ از پساب‌های آلوده، ارائه‌شده در کنگره بین‌المللی شیمی و نانو شیمی از پژوهش تا فناوری، دانشگاه تهران، (۱۳۹۷).

[۵] نوری مطلق، زهرا، درویشی، رضا، همکاران، بررسی عوامل مؤثر بر رنگ بری متیلن بلو با استفاده از پرتودهی فرابنفش در حضور کاتالیست تثبیت‌شده، مجله دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ۲۱(۱): ۳۶ تا ۴۶ (۱۳۹۲).

[6] Suarez-Parra, R., Hernández-Pérez, I., et al. Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO_2/CdO–ZnO coupled nanoporous films, *Solar energy materials and solar cells*., 1, 76(2); 189-99 (2003).

[7] Huang K.C., Zhao Z. et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*., 1, 61(4): 551-60 (2005).

[۸] موحدی، مریم، کاظمی چریانی، فهیمه، همکاران، سنتز و کارایی فوتوکاتالیستی روی اکسید کوپل شده با اسپینل روی‌فریت برای حذف آلاینده رنگی. ارائه‌شده در اولین همایش ملی محیط‌زیست، دانشگاه پیام نور، (۱۳۹۳).

[9] Zhao G.Q., Zheng Y.J., et al. Synthesis of Bi2S3 microsphere and its efficient photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*., 1, 28, 10, 2002-10 (2018).

[10] Demir H., Şahin Ö., et al. Investigation of the properties of photocatalytically active Cu-doped Bi2S3 nanocomposite catalysts. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*., 31: 1034 (2020).

Investigation of Photocatalytic Properties of Titanium Doped Bismuth Sulphide Nanoparticles for the Removal of Methylene Blue Dye

Pegah Latifian, Seyyedeh Fatemeh Hosseini, Mir Saeed Seyed Dorraji *, Mohammad Hossein Rasoulifard

Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Factually of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract*:*

In this study, the effect of titanium doping on the crystal structure of bismuth sulphide to improve its photocatalytic activity was studied. In order to synthesize titanium-doped bismuth sulphide nanoparticles, hydrothermal method was used. The crystal structure of the synthesized photocatalysts was examined by X-ray diffraction pattern (XRD) analysis. Considering that the energy gap of the synthesized nanoparticles can affect the electrical properties of the synthesized samples; therefore, the band gap energy of all synthesized nanoparticles was evaluated by DRS analysis. Also, the photocatalytic degradation activity of the synthesized nanoparticles in the presence of methylene blue (MB) organic pollutant was investigated by an UV-Vis spectrophotometer. The rate of degradation of the dye in the presence of bismuth sulphide under visible light was 45% in 8 hours, which increased to 60% in the presence of Ti-Bi_2S_3 nanoparticles. The main parameter in this degradation process was the percentage of titanium doped in the value of 0.3, 0.6 and 1%, of which 0.6% had the highest degradation rate of about 60% under visible light radiation for 8 hours.

Keywords: Hydrothermal method; Advanced oxidation process; Heterogeneous photocatalytic oxidation; semiconductor

---

*Corresponding author: dorraji@znu.ac.ir

مقاله ۱۱۳۷

غشاهای اصلاح شده ضد رسوب و آبدوست لایه نازک کامپوزیتی و ارزیابی عملکرد آن در نمک زدائی و تصفیه آب در فرآیند اسمز مستقیم

مهدی حسین زاده*[۱]، حسین میقانی[۲] ، علیرضا شاکری[۳]

۱- دانشگاه گلستان، دانشکده علوم، گروه شیمی، گرگان، ایران
۲- دانشگاه گلستان، دانشکده علوم، گروه شیمی، گرگان، ایران
۳- دانشگاه تهران، دانشکده علوم، بخش شیمی، تهران، ایران

چکیده: *اخیراً، فرآیند اسمز مستقیم به دلیل پتانسیل های قابل توجه در حل کمبود آب، مورد توجه بسیار زیادی از طرف جامعه تحقیقاتی و صنعتی قرار گرفته است. فرآیند اسمز مستقیم با یک غشا نیمه نفوذ پذیر انجام می شود و گرادیان فشار اسمزی طبیعی نیروی محرک است. فشار اسمزی، مولکول های آب را از یک محلول خوراک (FS) با پتانسیل شیمیایی بالاتر به یک محلول رسم غلیظ (DS) با پتانسیل شیمیایی پایین می کشاند. در مقایسه با سایر فرآیندهای غشایی تحت فشار مانند اسمز معکوس (RO)، اسمز مستقیم در عمل فواید زیادی مانند تمایل رسوب کم و همچنین پتانسیل کاهش مصرف انرژی دارد. فقدان فشار هیدرولیکی منجر به چنین دستاوردهای مهمی در اسمز مستقیم می شود که یک فاکتور ضروری برای هر فرآیند غشایی مبتنی بر فشار است. علی رغم این مزایا، برنامه های کاربردی عملی اسمز مستقیم در کارخانه های آب شیرین کن واقعی محدود شده است که چالش های آن در دسترس بودن، داشتن شار آب زیاد، تمایل به رسوب دهی کم و گزینش پذیر بودن است. به عنوان یک انتخاب عالی، از غشاهای لا یه نازک کامپوزیتی(TFC) برای نمک زدایی آب دریا با فناوری های مختلف استفاده شده است. امروزه ، کاربردهای نانومواد در تهیه غشاهای کامپوزیتی لا یه نازک با ماتریس های مخلوط، چشم انداز جدیدی را برای افزایش عملکرد غشا فراهم کرده است، بنابراین ما آن را با نانوذرات گرافن اکسید پلی آکریل آمید بهینه سازی کرده و خاصیت آب دوستی و ضد رسوب غشا را افزایش دادیم. داده های ارزیابی عملکرد فرآیند اسمز رو به جلو در حدود ۵۰٪ بهبود نشان دادند.*

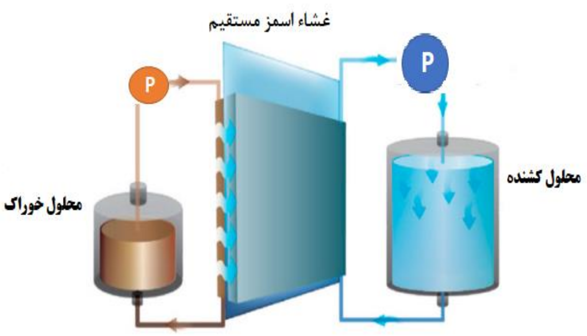
واژه های کلیدی: *غشاء، لا یه نازک، کامپوزیتی، اسمز مستقیم، نانومواد.*

مقدمه

قرن بیست و یکم فرصت های جدید و مهیجی را در ارتباط با فناوری نانو در ساخت غشا به وجود آورده است. از طریق دستکاری ساختار شیمیایی، مورفولوژی و اندازه نانومواد، مسیرهای احتمالی فراوانی را برای دور زدن موانع فنی فراهم می کند. فناوری نانو غشاء را با بسیاری از خواص ترجیحی مانند جذب کننده، خصوصیات نوری، کوانتومی، کاتالیزوری، الکتریکی یا خواص ضد آلودگی و ضد رسوبی معرفی می شود. به طور خاص، برای جداسازی نمک آب، نانومواد متخلخل امکانات زیادی را برای تغییر مکانیسم جداسازی از انتشار به دفع اندازه ای ایجاد می کنند، جایی که منافذ گسسته موجود در نانوذرات (NP) به آب اجازه می دهد از آب عبور کند و املاح ناخواسته که دارای بزرگتر هستند را از بین ببرد. اندازه های فناوری نانو همچنین پارادایم های جدیدی برای طراحی غشا ارائه می دهد که می تواند بر رابطه تبادل نفوذ پذیری و انتخاب غشاهای فعلی غلبه کند. علاوه بر این، فناوری نانو ساخت غشاهای چند منظوره با مقاومت در برابر سوخت زیستی را به دلیل نسبت سطح به حجم بزرگتر و تمایل ضد میکروارگانیسم

*mahdi.h75@birjand.ac.ir

را در برخی از نانوذرات امکان پذیر می کند. پیش از این غشاها با نانوذرات مختلف مانند نانوذرات تیتانیوم اکسید، سیلیسیم اکسید، سریم اکسید، نقره، نانوذرات مبتنی بر کربن، نانوذرات مزومتخلخل، نانوصفحات گرافن اکسید و کربن نیترید و ... انجام شده است. همچنین از سایر مواد متخلخل مانند زئولیت ها، چارچوب های فلزی آلی نیز استفاده شده است. همچنین از نانولوله های کربن، نانولوله های تیتانات و ... نیز برای اصلاح غشاهای اسمز مستقیم و اسمز معکوس استفاده شده است. گرافن اکسید (GO) از مشتقات گرافن است که گروههای عاملی سطح آن زیاد است، سطح ویژه بسیار بالا و خصوصیات مکانیکی و حرارتی فوق العاده دارد. این می تواند با ایجاد کانال های آب بین لایه های گرافن اکسید، جایی که مولکول های آب در ابتدا توسط گروه های حاوی اکسیژن آب دوست جذب می شوند، انتقال آب را تسریع کنند و سپس به سرعت بین ورق های کربن آب گریز پخش می شوند. بعلاوه، بر خلاف نانوذرات نقره، نانو صفحات گرافن اکسید نانومواد غیر تخریبی هستند که با تماس مستقیم، باکتریها را غیرفعال می کنند. در مقایسه با غشاهای TFC معمولی، عملکرد پیشرفته غشاهای لایه نازک کامپوزیتی گرافن اکسید به دلیل تغییرات آب دوستی، بار سطحی، زبری سطح و ضخامت لایه پلی آمید نسبت داده شده است[۱]. برای تحقیق در مورد عملکرد غشاء ها در فرآیند اسمز مستقیم و همچنین بررسی غشاء های اصلاح شده از سیستم اسمز مستقیم استفاده می کنیم. در این سیستم فشاری اعمال نشده و تنها اختلاف فشار اسمزی محلول های خوراک و کشنده به عنوان نیروی محرکه این فرآیند در نظر گرفته می شود که همین نیرو یا فشار اسمزی باعث عبور آب از سمت محلول خوراک به سمت محلول کشنده می شود. این سیستم از دو طرف تشکیل می شود که در یک طرف آن محلول خوراک و پمپ و تعلقات آن را شامل شده و در طرف دیگر محلول کشنده و پمپ و تعلقات آن را شامل می شود. سرعت جریان در تمامی غشاء ها ۰٫۲ لیتر بر دقیقه تنظیم شده است. نحوه قرارگیری غشاء نیز به این صورت است که لایه فعال غشاء در تماس با محلول خوراک و لایه نگهدارنده در تماس با محلول کشنده است. در این مطالعه از آب مقطر به عنوان محلول خوراک و از سدیم کلرید 1M به عنوان محلول کشنده استفاده کرده ایم که این سیستم در تمام ارزیابی های عملکرد غشاء از جمله شار آب، مقدار رسوب دهی، آبدوستی و ... استفاده شده است. سیستم فرآیند اسمز مستقیم در تصویر زیر به وضوح قابل مشاهده است[۲]:



شکل ۱- نمایی از فرآیند اسمز مستقیم

بخش تجربی

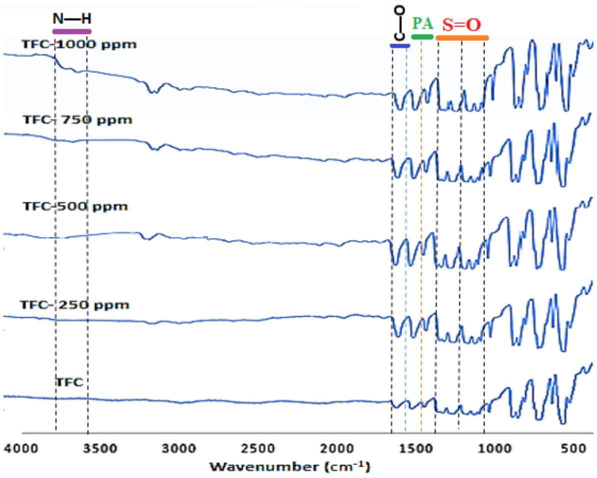
ابتدا برای آنکه با استفاده از نانوذرات گرافن اکسید- پلی آمید خواص غشاء از جمله آب دوستی، زبری، رسوب و ... را بهبود دهیم، نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید را با دستگاه سونیکیت به صورت کاملا یکنواخت در می آوریم و در هر مرحله در محلول از ماده MPD حل می کنیم، به صورتی که یک محلول ۲wt% (۲ درصد وزنی) بدست آید، همچنین یک محلول ۰٫۱wt% (۰٫۱ درصد وزنی) در حلال هگزان آماده می کنیم. برای سنتز لایه فعال پلی آمیدی، ابتدا لایه نگهدارنده تهیه شده در مرحله قبل را به صورت خیس بین دو حلقه چوبی قرار داده و با چند گیره آن را محکم می بندیم، سپس سمت بالای لایه نگهدارنده را به طرف بالا قرار داده و طوری قرار می دهیم که محلول از بین حلقه ها نشت نکند و هدر نرود، سپس محلول حاوی نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید که حاوی MPD است را روی لایه نگهدارنده می ریزیم به طرزی که تمام سطح لایه نگهدارنده را بپوشاند و مونومرهای MPD بتوانند به داخل منافذ لایه نگهدارنده نفوذ کنند. به محلول روی لایه نگهدارنده ۲ دقیقه فرصت می دهیم و محلول اضافه را دور می ریزیم و به

لایه نگهدارنده فرصت می دهیم تا به طور کامل خشک شود. در نهایت محلول TMC را به مدت ۱٫۵ دقیقه روی سطح لایه نگهدارنده می ریزیم تا با استفاده از پلیمریزاسیون بین سطحی، MPD و TMC پلیمریزه شوند. بعد از سپری شدن مدت زمان مورد نظر محلول اضافی TMC را نیز دور ریخته و غشاء را به مدت ۱ دقیقه در دمای ۶۰ درجه قرار می دهیم تا واکنش پلیمریزاسیون کامل شود. غشاء پس از طی این مراحل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط قرار داده می شود و پس از آن برای راندمان گیری و سایر آزمون ها آن را مورد استفاده قرار می دهیم[۳].

جدول ۱- مقادیر مختلف نانوذرات گرافن اکسیدپلی آمید بر روی غشاء

غلظت گرافن اکسید- پلی آمید	نام لایه فعال غشاء
۰	**PES**
۲۵۰ppm	**PES-250 ppm**
۵۰۰ppm	**PES- 500 ppm**
۷۵۰ppm	**PES-750 ppm**
۱۰۰۰ppm	**PES- 1000 ppm**

شکل ۲ مربوط به غشاهای اصلاح نشده (TFC) و اصلاح شده (TFN) است که بر روی غشاهای اصلاح شده مقادیر مختلفی از نانوذرات گرافن اکسید- پلی آمید بارگذاری شده است. ساختار PES در پایین ترین شناسایی شده است، قابل مشاهده است. وجود پیک در محدوده cm^{-1} ۱۶۳۰-۱۶۰۰ ناشی از ارتعاش کششی پیوند C—O آمیدی است که با افزایش میزان نانوذرات دارای پلی آمید و وجود این پیوند میزان جذب آن بالا رفته است. همچنین وجود دو پیک دو شاخه در cm^{-1} ۱۱۴۶ و ۱۳۰۵ نشانگر گروه سولفونی مربوط به پلی اتر سولفون و ارتعاش کششی نامتقارن قوی مربوط به پیوند S=O است. وجود جذب در cm^{-1} ۱۵۷۴ نیز به دلیل ارتعاش کششی آمید نوع اول و دوم است که تاییدی بر تشکیل لایه پلی آمیدی و همچنین وجود نانوذرات دارای پلی آمید است که با افزایش میزان نانوذرات دارای پلی آمید و افزایش پیوندهای آمیدی جذب آن افزایش یافته است. همچنین نوارهای در محدوده بین cm^{-1} ۳۶۰۰-۳۱۰۰ نیز مربوط به پیوند N—H است که در این مورد نیز با افزایش پلی آمید موجود در نانوذرات گرافن اکسید- پلی آمید افزایش جذب نشان داده است:



شکل ۲- طیف های FTIR مربوط به غشاهای اصلاح نشده (TFC) و اصلاح شده (TFN)

برای اندازه گیری شار آب عبوری از غشاء، هر کدام از غشاء ها را به مدت یک ساعت داخل سل قرار می دهیم و با استفاده از تغییر حجم محلول خوراک می توان مقدار شار عبوری را بدست آوریم. برای اینکه خطا را در سیستم به حداقل برسانیم هر غشاء سه بار مورد آزمایش قرار دادیم و میانگین آن را به عنوان نتیجه گزارش کردیم. میزان شار آب (J_W) و شار معکوس نمک (J_S) را می توانیم از رابطه های زیر محاسبه کنیم:

$$J_w = \frac{\Delta V}{A.\Delta t}$$

$$J_s = \frac{\Delta (C_t V_t)}{A.\Delta t}$$

در معادلات فوق ΔV_t، تغییر حجم در محلول خوراک در بازه زمانی Δt می باشد. مقدار A نیز مقدار سطح فعال غشاء خواهد بود که با هر دو محلول در تماس است. برای محاسبه میزان نمک معکوس از یک هدایت سنج استفاده می کنیم که در سمت محلول خوراک قرار دارد. در این مطالعه با استفاده از سیستم آزمایشگاهی اسمز معکوس، خواص ذاتی غشاء های

اصلاح شده و اصلاح نشده مانند نفوذ آب خالص، نفوذ املاح و میزان نمک برگشتی اندازه گیری شد. با استفاده از این روش سمت لایه فعال غشاء را در تماس با محلول خوراک قرار داده و آن را درون سل RO قرار می دهیم. مخزن سل را یک بار با آب مقطر پر کرده و یک بار سل را با آب نمک ۱۰۰۰ppm پر می کنیم و در هر دو مورد فشار ۵ بار به سل اعمال می کنیم، EC آب را نیز به کمک هدایت سنج اندازه گیری می کنیم. به منظور به حداقل رساندن خطا هر آزمایش را سه مرتبه تکرار می کنیم. پس از آن با کمک روابط زیر پارامترهای A ، B و R را محاسبه می کنیم:

$$J_w = \frac{\Delta V}{A.\Delta t}$$

$$A = \frac{J_w}{\Delta P}$$

در روابط فوق نیز مانند روابط گذشته، J_w شار آب نفوذی و ΔV حجم آب خالص نفوذی در مدت زمان Δt می باشد. A نیز مساحت سطح کل موثر غشاء ها را نشان داده و همچنین ΔP نیز فشار اعمالی است.

$$R_s = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

رابطه بالا نشان دهنده درصد املاح برگشتی توسط محلول نمکی NaCl با غلظت ۱۰۰۰ppm است که به عنوان محلول خوراک استفاده شده است. C_p غلظت نمک نفوذ کرده و C_f نیز غلظت نمک محلول خوراک است.

$$\frac{1-R_s}{R_s} = \frac{B}{A(\Delta P - \Delta\pi)}$$

در رابطه بالا B ضریب نفوذپذیری نمک، A ضریب نفوذ پذیری آب، ΔP مقدار اختلاف فشار اعمالی خارجی و $\Delta\pi$ مقدار فشار اسمزی خوراک می باشد. خاصیت رسوب در غشاها در یک سیستم جریان متقاطع توصیف شده برای آزمایش اسمز مستقیم انجام شد. در حالت اسمز مستقیم، از آلژینات سدیم (SA) به عنوان رسوب دهنده برای بررسی خاصیت رسوب زدگی غشاها استفاده شد. خواص ضد رسوب غشا بیشتر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت، میزان بازیابی (FRR) و مقدار کل رسوب (Rt) به شرح زیر ارزیابی شد:

$$FRR = \frac{J_R}{J_0} \times 100\%$$

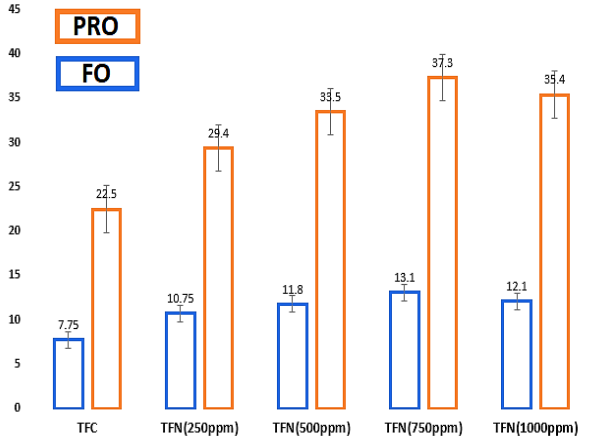
$$R_t = \frac{J_0 - J_s}{J_0} \times 100\%$$

شار آب اولیه J_0 است ، شار آب بازیابی شده پس از شستشو J_R است و شار آب ثابت پس از افزودن SA به دست آمده نشان دهنده J_S است[۴].

نتایج و بحث

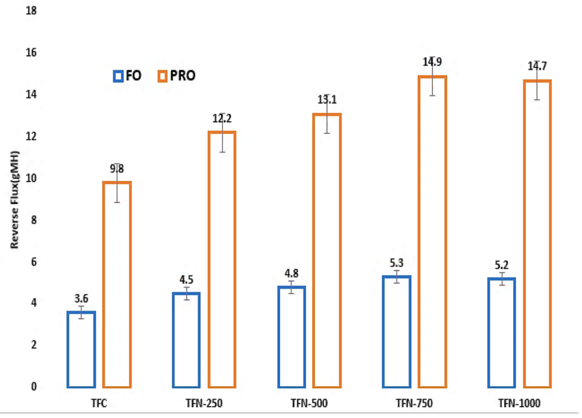
برای آنکه تاثیر اصلاح غشاء را بر روی عملکرد (از جمله شار آب و نمک) اسمز مستقیم بررسی کنیم، از یک سیستم آزمایشگاهی اسمز مستقیم استفاده می کنیم که دمای محلول های خوراک و کشنده در دمای اتاق نگهداری می شود. سیستم از طریق گردش محلول های خوراک و کشنده که با یک سرعت جریان ثابت که ۰,۲ L/min (۸ cm/s) است کار می کند، برای ارزیابی بهتر عملکرد غشا، تمام آزمایش ها در هر دو حالت PRO (لایه فعال پلی آمیدی رو به محلول کشنده باشد) و حالت FO (لایه فعال پلی آمیدی رو به محلول خوراک باشد) انجام شد و همچنین برای دقت بیشتر تمام آزمایش ها برای به حداقل رساندن خطا سه مرتبه تکرار شده است.[۵] نتایج به دست آمده نشان می دهد که شار آب غشاهای TFN در مقایسه با غشاء TFC اصلاح نشده، افزایش قابل توجهی داشته است که این افزایش شار آب نشان دهنده ارتقاء ویژگی های ساختاری غشاء است که به اصلاح لایه فعال غشاء با نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید مربوط می شود. نتایج مربوط به شار آب در دو حالت PRO و FO در نمودار شکل ۳ قابل مشاهده است:

برای آنکه میزان آب دوستی لایه فعال اصلاح شده توسط نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید را مشخص کنیم از آزمون زاویه تماس استفاده کردیم تا مقدار تمایل سطح غشاء به آب که پارامتر مهمی برای تعیین میزان شار آب است را اندازه گیری کنیم. بر طبق داده های بدست آمده ثابت شده است که آب دوستی علاوه بر اینکه باعث بهبود میزان شار آب و نمک برگشتی می شود، باعث بهبود رطوبت پذیری غشاء و عملکرد بهتر آن نیز می شوند. در آزمون زاویه تماس هر چه زاویه قطره در روی سطح غشاء پخش تر شود و زاویه آن به صفر نزدیک تر شود میزان آب دوستی آن بیشتر خواهد بود و هر چه زاویه بین قطره و سطح غشاء به ۱۸۰ درجه نزدیک تر شود، میزان آب گریزی سطح غشاء بیشتر است.[۷] نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس نشان می دهد که بیشترین میزان آب گریزی مربوط به غشاء اصلاح نشده PES است که زاویه آن به طور میانگین ۴۷٫۵° بوده است که کمترین میزان آب دوستی در بین سایر غشاء های اصلاح شده را داراست. با افزایش مقدار نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید میزان آب دوستی هم افزایش یافته است که به حدود ۳۰٫۰° در غلظت ۷۵۰ppm نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید رسیده است. افزایش آب دوستی با افزایش غلظت نانوذرات را می توان به خاصیت آب دوستی بهتر گروه های اکسیژن دار گرافن اکسید و وجود نیتروژن در پلی آکریل آمید که می تواند با آب پیوند هیدروژنی برقرار کند نسبت داد. همچنین توزیع یکنواخت نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید عامل دیگر افزایش میزان آب دوستی است. همچنین کاهش میزان آب دوستی در غلظت های بالاتر از ۷۵۰ppm به دلیل آن است که میزان غلظت بهینه همین غلظت است و با افزایش بیشتر غلظت میزان گروه های آب گریز بر گروه های آب دوست غلبه کرده و باعث کاهش آب دوستی غشاء می شود. در شکل ۵ می توان نمودار تغییرات زاویه تماس و همچنین تصاویر به دست آمده از دستگاه که زاویه تماس را اندازه گیری کرده است به وضوح مشاهده کرد:

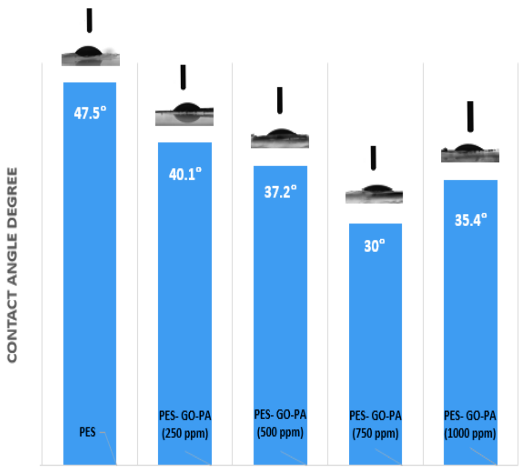


شکل ۳- نمودار میزان شار آب در غشاهای اصلاح شده در دو حالت FO و PRO

مقدار شار نمک برگشتی، به عنوان میزان نسبت گزینش پذیری غشاء نیز استفاده می شود. نسبت گزینش پذیری (J_s/J_w)، مقدار میزان برگشتی نمک به شار آب عبوری است، این نسبت نباید زیاد و ناپایدار باشد زیرا اگر نسبت گزینش پذیری زیاد باشد باعث می شود که عامل ایجاد فشار اسمزی اتلاف زیادی داشته باشد و در نتیجه غشاء برای فرآیند اسمز مستقیم مناسب نخواهد بود. نسبت گزینش پذیری کم نشانگر لایه فعال پلی آمیدی بی عیب و نقص است. پس غشاهای با نسبت کم J_s/J_w ایده آل و دارای عملکرد مناسب خواهند بود. [۶] در نمودار بدست آمده از نسبت گزینش پذیری غشاهای مختلف، می توان مشاهده کرد که این نسبت در غشاها تقریبا مقدار ثابتی دارد، همچنین میزان گزینش پذیری برای TFN-750 کمترین میزان است که با سایر داده های بدست آمده مطابقت دارد.

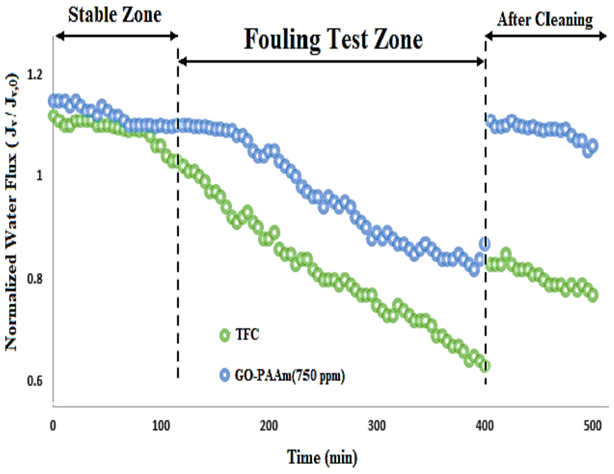


شکل ٤: نمودار میزان نمک برگشتی در دو حالت FO و PRO



شکل ۵- تغییرات زاویه تماس و میزان آبدوستی

همچنین برای ارزیابی خاصیت ضد رسوب غشاها در حالت اسمز مستقیم، از آلژینات سدیم (SA) به عنوان رسوب دهنده برای بررسی خاصیت رسوب زدگی غشاها استفاده شد. NaCl (۱۰ میلی متر) و $CaCl_2$ (۰٫۵ میلی مولار) به عنوان محلول خوراک پس زمینه و NaCl (۱ میلی متر) برای اجرای آزمایش ها در نقش محلول کشش استفاده شد. قبل از هر بار اجرا، محلول ها به طور جداگانه و به مدت ۲ ساعت در هر طرف غشاها برای تعادل غشایی و تثبیت جریان گردش می کردند. پس از آن، سدیم آلژینات با غلظت (ppm ۱۰۰) به محلول خوراک اضافه شد و به مدت ۵ ساعت ۰٫۲ لیتر در دقیقه در سیستم جریان متقابل پمپ شد. در پایان هر آزمایش، سطح غشاها با افزایش سرعت جریان متقاطع به ۱٫۵ لیتر در دقیقه شسته شد. به منظور ارزیابی برگشت پذیری رسوب، پس از تمیز کردن سطح، سرعت جریان متقاطع به سطح اولیه خود بازگشت و با ۱۰ میلی مولار NaCl به عنوان محلول خوراک، شار آب غشاها دوباره ثبت شد.[۸] پس از ثبت شار آب غشاها و تمام داده های مربوط به شار آب و آزمون رسوب دهی غشاء، نمودار مربوط به این داده ها در شکل ۶ رسم شد که همان طور مشاهده می شود شار آب در غشاء بهینه سازی شده افزایش داشته است که نتیجه رسوب کمتر گونه بر روی غشاء است که در مقایسه با غشاء شاهد بدون نانوذرات میزان شار آب بیشتری داشته است.



شکل ٦- رفتار رسوبی و بازیابی شار در غشاء شاهد و اصلاح شده

نتیجه گیری

اسمز مستقیم به دلیل آنکه از فشار هیدرولیکی استفاده نمی کند، برای شیرین سازی آب دریا و پساب مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در اسمز مستقیم از غشاهای نیمه تراوا استفاده می کنیم و نیروی محرکه آن هم اختلاف فشار اسمزی بین محلول خوراک و کشنده است. غشاهای TFC دارای دو لایه نگهدارنده و فعال هستند که لایه نگهدارنده با پلیمریزاسیون فاز معکوس تولید می شود و لایه فعال پلی آمیدی از پلیمریزاسیون بین سطحی تشکیل می شود. اما با وجود مزایای متعدد در اسمز مستقیم، چالش هایی نیز پیش روی آن قرار دارد که عبارت اند از آبدوستی کم به دلیل ساختار پلیمری آن و همچنین تمایل به رسوب که به دلیل زبری سطح است. به همین دلیل غشاهای لایه نازک کامپوزیتی نیاز به اصلاح و بهینه سازی دارند که در این پژوهش با اضافه کردن نانوذرات گرافن اکسید-پلی آمید موفق شدیم خواص غشاء از جمله شار آب، ضد رسوب بودن و آبدوست بودن را تا ۵۰٪ ارتقاء دهیم.

تقدیر و تشکر

از زحمات پدر و مادر عزیزم و همچنین اساتید عزیزم آقایان دکتر علیرضا شاکری و دکتر حسین میقانی کمال قدردانی و تشکر را دارم.

منابع

[1] Zhao D. L., Japip S., Zhang Y., Weber M., Maletzko C., & Chung T. S. Emerging thin-film nanocomposite (TFN) membranes for reverse osmosis: A review., *Water research*, *173*: 115557 (2020).

[2] Shakeri A., Salehi H., Ghorbani F., Amini M., & Naslhajian H. Polyoxometalate based thin film nanocomposite forward osmosis membrane: Superhydrophilic, anti-fouling, and high water permeable. *Journal of colloid and interface science.*, *536*: 328-338 (2019).

[3] Shakeri A., Razavi R., Salehi H., Fallahi M., & Eghbalazar, T. Thin film nanocomposite forward osmosis membrane embedded with amine-functionalized ordered mesoporous silica. *Applied Surface Science.*, *481*: 811-818 (2019).

[4] Salehi H., Rastgar M., & Shakeri A. Anti-fouling and high water permeable forward osmosis membrane fabricated via layer by layer assembly of chitosan/graphene oxide, *Applied Surface Science*, *413*: 99-108 (2017).

[5] Salehi H., Shakeri A., & Rastgar, M. Carboxylic polyethersulfone: a novel pH-responsive modifier in support layer of forward osmosis membrane, *Journal of Membrane Science.*, *548*: 641-653 (2018).

[6] Liu X., & Ng H. Y., Fabrication of layered silica–polysulfone mixed matrix substrate membrane for enhancing performance of thin-film composite forward osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, *481*, 148-163 (2015).

[7] Ramezani Darabi, R., Peyravi, M., & Jahanshahi, M. Modified forward osmosis membranes by two amino-functionalized ZnO nanoparticles: A comparative study. *Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers.*, Part A, 145. (2019).

[8] Rastgar M., Shakeri A., Bozorg A., Salehi H., & Saadattalab V. Highly-efficient forward osmosis membrane tailored by magnetically responsive graphene oxide/Fe3O4 nanohybrid. *Applied Surface Science.*, *441*: 923-935 (2018).

The Modified Anti-Fouling and Hydrophilic Thin-Film Composite Membranes and its Performance Evaluation in Desalination and Water Treatment in the FO Process

Mahdi HussainZadeh [a*], Hossein Mighani [b], and Alireza Shakeri[c]

[a] *Golestan University, Science Faculty, School of Chemistry, Gorgan, Iran*

[b] *Golestan University, Science Faculty, School of Chemistry, Gorgan, Iran*

[c] *Tehran University, Science Faculty, School of Chemistry, Tehran, Iran*

Abstract:

Recently, the FO process has got remarkable attention from both research and industrial communities because of its significant potentials in resolving water scarcity. The FO process across a semi-permeable membrane, the natural osmotic pressure gradient is the driving force. The osmotic pressure drags water molecules from a feed solution (FS) with higher chemical potential to a concentrated draw solution (DS) with lower chemical potential. In Comparison with other pressure-driven membrane processes such as reverse osmosis (RO), FO has many benefits in practice such as lower fouling propensity as well as the potential of the reduction of energy consumption. The lack of hydraulic pressure leading to such important achievements in FO, which is a necessary factor for any membrane processes based on pressure-driven. In spite of these advantages, FO practical applications in actual desalination plants are restricted, the challenges are the availability, water flux, fouling tendency, and selectivity. As a great choice, thin-film composite (TFC) membranes have been used for seawater desalination with various technologies. Today, the applications of nanomaterials in the preparation of thin-layer composite membranes with mixed matrices have provided a new perspective for increasing membrane performance so we optimized it with graphene oxide polyacrylamide nanoparticles and we enhanced hydrophilicity and anti-fouling properties of the membranes. The data from the performance evaluation of forward osmosis process have shown about 50% improvement.

Keywords: FO process; Membrane; Thin-film; Composite; Nanoparticles.

مقاله ۱۱۳۸

حذف سم دیازینون با فرآیند اکسایش پیشرفته تحت تشعشع نور مرئی توسط Ag/AgBr

پروانه نخستین پناهی*، میلاد ملاکه مطوری

گروه شیمی؛دانشکده علوم؛دانشگاه زنجان؛زنجان

چکیده: *در این کار پژوهشی ابتدا Ag/AgBr با روش هم رسوبی سنتز شد و فعالیت فوتوکاتالیستی آن برای حذف سم دیازینون تحت تشعشع نور مرئی با غلظت های مختلف آلاینده مورد بررسی قرارگرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که Ag/AgBr قابلیت بالایی برای حذف سم دیازینون با غلظت‌های مختلف در نور مرئی دارد. فوتوکاتالیست سنتز شده ابتدا در تاریکی و عدم حضور نور فعالیتی نداشت اما پس تابش نور مرئی توانست طی مدت زمان ۶/۵ ساعت بطور کامل هر دو غلظت آلاینده دیازینون را طی فرآیند فوتوکاتالیستی حذف کند. در ادامه ساختار کامپوزیت سنتز شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص شد.*

واژه های کلیدی: *فتوکاتالیست،دیازینون،روش هم رسوبی،ارگانوفسفر*

مقدمه

علیرغم این واقعیت که آفت کش ها مضر شناخته شده اند، استفاده از آنها از زمان پایان جنگ جهانی دوم به دلیل مزایای زیادی که برای بخش کشاورزی به همراه دارد، رواج دارد. صنعت کشاورزی به دلیل عواقب نامطلوب سموم دفع آفات؛ به سمت آفت کشهای ارگانوفسفر (OPPs) در مزارع سوق داده شده است.دیازینون حشره کش و کنه کشی غیر سیستمیک،از گروه ارگانوفسفره است. این حشره کش از طریق پوست بدن نیز جذب می‌شود. بنابراین باید از تماس آن با پوست جلوگیری شود . فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی یکی از روشهای موثر در حذف آلاینده‌ها می باشد که طی فرآیند فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور و در حضور کاتالیست‌های نیمه‌رسانا به دی‌اکسیدکربن و آب و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۱]. بسیاری از تحقیقات نشان داده اند که نانوذرات فلز نجیب مانند Ag، Au و Pt به دلیل خاصیت تشدید پلاسمون سطح (SPR)، جذب فوتون نور مرئی را به شدت و بسیار موثر نشان-داده اند.سری فوتوکاتالیست های جفت شده جدید مبتنی بر اثر SPR فلزات نجیب،یعنی فوتوکاتالیست‌های پلاسمونیک ، قادر به تولید حامل های بار شیمیایی مفید تحت تابش نور مرئی برای استفاده در تخریب آلاینده های آلی مختلف هستند در میان آنها نانو ذرات فلزی نقره دارای پدیده SPR در منطقه نور مرئی هست و نشان داده شده است که پس از کوپل شدن با نیمه هادی های مختلف، برای افزایش کارایی واکنش‌های فوتوکاتالیستی مطلوب است و با توجه به خاصیت SPR مواد Ag/AgX نه

*panahi@znu.ac.ir

تنها به عنوان کمک کاتالیزور برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نیمه هادی‌ها استفاده شده اند بلکه به عنوان فتوکاتالیست مستقل عمل می‌کند که فعالیت و پایداری بسیار کارآمدی را به نمایش می‌گذارد [۲].

بخش تجربی

سنتز Ag/AgBr

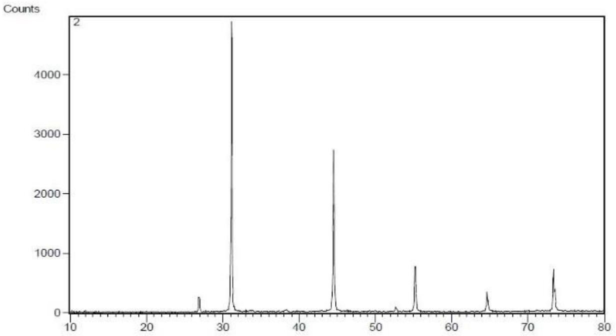
تمام مواد اولیه برای سنتز Ag/AgBr با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد و فوتوکاتالیست Ag/AgBr با روش هم‌رسوبی سنتز شد. در این روش از نقره نیترات به عنوان پیش ماده نقره و از سدیم برمید به عنوان پیش ماده برم استفاده شد. در این روش دو محلول با مقدار مشخص از نقره نیترات و سدیم برمید را در آب مقطر بصورت جداگانه تهیه و سوسپانسیون نقره برمید را به آرامی به محلول سدیم برمید اضافه شد و محلول به مدت دو ساعت در تاریکی تحت هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت سپس سوسپانسیون جهت تبدیل مقداری از Ag^{+} به Ag° تحت تشعشع نور فرابنفش قرار گرفت و در نهایت رسوبات حاصل یا سانتریفوژ جدا شده و در دمای ۶۵ °C در آون خشک شد.

بررسی فعالیت فتوکاتالیستی

فعالیت فتوکاتالیستی Ag/AgBr در فرآیند حذف دیازینون تحت تشعشع نورمرئی مورد بررسی قرار گرفت.ابتدا مقدار موردنیاز از فتوکاتالیست (۵۰۰ppm) به ظرف های حاوی ۱۰۰میلی‌لیتر محلول دیازینون (۳۰ppm) و (۵۰ppm) منتقل شد و به مدت نیم ساعت در تاریکی توسط هم‌زن مغناطیسی همزده شد تا تعادل جذب–واجذب حاصل شود. سپس لامپ نور مرئی روشن شد تا واکنش های فوتوکاتالیستی شروع شوند و در زمان‌های مختلف از ظرف‌های حاوی واکنش نمونه برداری کرده و مقدار جذب محلول به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج مشخص اندازه گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه‌ی بیر- لامبرت و مقدار جذب اندازه گیری شده، درصد حذف آلاینده دیازینون محاسبه گردید.

نتایج و بحث

شناسایی فتوکاتالیستAg/AgBr
آنالیز پراش اشعه ایکس



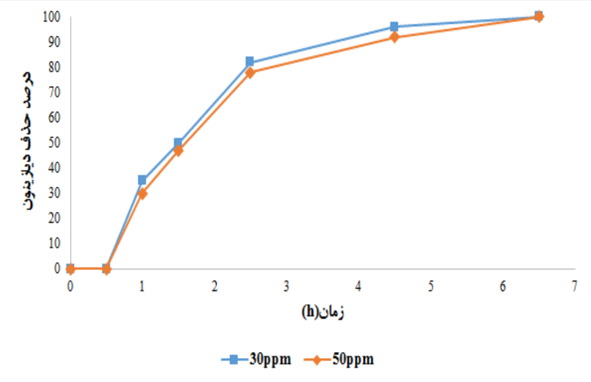
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس Ag/AgBr

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس Ag/AgBr را نشان می-دهد.با توجه به شکل مشاده می‌شود که الگوی پراش پرتو ایکس Ag/AgBr دارای ۵ پیک در $2\theta=$ ۲۷،۳۱،۴۴،۵۵،۶۴،۷۳ هستند که به ترتیب متناظر با پراش از دسته صفحات (۱ ۱ ۱) (۰ ۰ ۲) (۱ ۱ ۳) (۰ ۲ ۲) (۲ ۲ ۲) (۰ ۰ ۴) هستند که الگوی پراش ایکس استاندارد AgBr مطابقت خوبی دارد. (JCPDS file: 66–2871)

از آنجا که پیک ها کاملا تیز بوده و دارای پهنای کم هستند، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه کاملا بلورین است. علاوه بر این، نبود هر گونه پیک اضافی در الگوی پراش پرتو ایکس حاکی از عدم حضور هر گونه فاز ناخالصی در ترکیب سنتز شده است.

فعالیت فتوکاتالیستی Ag/AgBr

فعالیت فتوکاتالیستی Ag/AgBr در حذف دو غلظت متفاوت از دیازینون تحت تشعشع نورمرئی در شکل ۲ نشان داده می‌شود



شکل ۲- درصد حذف دیازینون با دو غلظت 30ppm و 50ppm طی ٦.٥ ساعت توسط فوتوکاتالیست Ag/AgBr

مطابق شکل ۲ قبل از تابش نور تقریبا هیچ درصد حذفی وجود ندارد که نشانگر این است که میزان جذب آلاینده بر روی فتوکاتالیست کم است و برای حذف آلاینده دیازینون توسط فتوکاتالیست حضور نور الزامی است . سپس محلول تحت تشعشع نور مرئی قرار گرفت تا فرآیند فتوکاتالیستی شروع شود. حذف هر دو غلظت ۳۰ppm و ۵۰ppm پس از ۶ ساعت از شروع فرآیند فتوکاتالیستی تحت تشعشع نور بصورت کامل صورت گرفت که نشان می‌دهد فتوکاتالیست Ag/AgBr عملکرد بسیار خوبی داشته است.

فعالیت بالای Ag/AgBr تحت تابش نورمرئی را می توان به این موضوع نسبت داد که Ag فلزی تشکیل شده در سطح AgBr می‌تواند با تشکیل سد شاتکی جفت الکترون-حفره را جدا کند در نتیجه ترکیب مجدد فوتوالکترون و حفره کاهش پیدا کرده و عملکرد فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. به طور کلی ، انتظار می رود که الکترون های تولید شده توسط مولکول های O_2 جذب شده و یون های سوپراکسید (O_2^-) و سایر گونه های فعال ایجاد کنند که ازگونه های اصلی فرآیند حذف فوتوکاتالیستی است [۵-۳].

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی Ag/AgBr با روش هم رسوبی سنتز شد و فعالیت فوتوکاتالیستی آن جهت حذف دو غلظت متفاوت دیازینون تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از ۶/۵ ساعت تابش نورمرئی فوتوکاتالیست سنتز شده توانست هر دو غلظت دیازینون را بصورت کامل حذف کند

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی این پروژه تشکر می کنند.

منابع

[1] Chulska A., Morawski W., Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B.*, 36: 45-51 (2002).

[2] Awazu K., Fujimaki M., Rockstuhl C., Tominaga J., Murakami H., Ohki Y., Yoshida N., Watanabe T., Am J., *Chem. Soc*. 130: 1676–1680 (2008)

[3] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann W., *Chem. Rev*., 95: 69–96 (1995)

[4] Jiang J., Li H., Zhang L.Z., New insight into daylight photocatalysis of AgBr@Ag:synergistic effect between semiconductor photocatalysis and plasmonic photocatalysis, *Chem. Eur. J.*, 18: 6360–6369 (2012)

[5] Zhang H., Wang G., Chen D., Lv X.J. Li, J.H. Tuning photoelectrochemical performances of Ag–TiO_2 nanocomposites via reduction/oxidation of Ag, Chem. *Mater*., 20: 6543–6549 (2008)

Removal of Diazinon Toxin by Advanced Oxidation Process Under Visible Light Radiation by Ag/AgBr

Parvaneh Nakhostin Panahi *, Milad Malakeh Matori

Department of Chemistry, Factually of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract*:*

In this research work, Ag / AgBr was first synthesized by co-precipitation method and its photocatalytic activity to remove diazinon toxin under visible light radiation with different concentrations of pollutants was investigated. The results showed that Ag / AgBr has a high ability to remove diazinon toxin with different concentrations in visible light. The synthesized photocatalyst was initially inactive in the dark and in the absence of light, but then visible light irradiation was able to completely remove both concentrations of diazinon during the photocatalytic process in 6/5 hours. The structure of the synthesized composite was determined by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Photocatalyst; Diazinon; Co-precipitation method; Organophosphorus

* Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

مقاله ۱۱۳۹

سنتز کامپوزیت $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ و بررسی خاصیت فتوکاتالیستی آن برای حذف آنیلین در نور مرئی

میلاد ملاکه مطوری، پروانه نخستین پناهی*

گروه شیمی؛دانشکده علوم؛دانشگاه زنجان؛زنجان

چکیده: *در این مقاله ابتدا کامپوزیت های $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با درصد های وزنی مختلف از $g\text{-}C_3N_4$ با روش هم رسوبی سنتز شده و خاصیت فتوکاتالیستی آنها در فرآیند حذف آلاینده ی آنیلین ابتدا در تاریکی و سپس تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت . نتایج نشان داد کامپوزیت های $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ سنتز شده عملکرد بالایی در حذف آنیلین تحت تشعشع نور مرئی داشته و کامپوزیت $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با ۱۰٪وزنی $g\text{-}C_3N_4$ توانست طی ۶.۵ ساعت ۱۰۰٪ آلاینده آنیلین را حذف کند. همچنین میزان حذف آلاینده توسط $Ag/AgBr$ نیز بررسی شد و ادامه ساختار فوتوکاتالیست سنتز شده با پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *فتوکاتالیست ، آنیلین ، کامپوزیت*

مقدمه

آنیلین به عنوان ماده اولیه یا واسطه ای در سنتز ترکیبات آلی از جمله پلی اورتان ها،رنگ ها،آنتی اکسیدان ها،مواد افزودنی لاستیکی،رزین ها،عطرها،علف کش ها،قارچ کش ها و سموم دفع آفات به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است. با این وجود سالانه حدود ۳۰۰۰۰ تن آنیلین از فاضلاب خانگی و صنعتی در جهان تخلیه می شود.آنیلین پایدار، جهش زا ، بسیار سمی و بالقوه کشنده است و به عنوان یکی از ۱۲۹ آلاینده اولویت دار توسط U.S.EPA (آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده) در نظر گرفته شده است [۱].

تلاشهای زیادی برای از حذف آنیلین از فاضلاب صورت گرفته است مانند فیلتراسیون،استخراج جذب،الکتروپلیمریزاسیون و ترکیبی از روشهای فوق . متاسفانه؛این روش ها هنوز اشکالاتی دارند. جذب، استخراج و فیلتراسیون با مشکل آلودگی ثانویه و مشکل در مدیریت پسماندهای جامد روبرو هستند. در سال های اخیر ، تکنیک های فوتوکاتالیستی به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند تا مسئله آلودگی محیط زیست را حل کنند[۲]. در میان فوتوکاتالیست ها ،نیترید کربن گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$)، یک فوتوکاتالیست جدید بدون فلز است که به دلیل فراوانی، غیر سمی بودن و قابلیت مقاومت در برابر تغییر شیمیایی ، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال باندگپ بزرگ کربن نبتریدگرافیتی؛ باعث شده که فعالیت کمی در نور مرئی

*panahi@znu.ac.ir

داشته باشد. اخیرا اثبات شده است که Ag/AgX یک فتوکاتالیست پلاسمونیک فعال در نور مرئی است بنابراین در مقاله حاضر سعی شده است از طریق کوپل کردن $g\text{-}C_3N_4$ با Ag/AgBr عملکرد فتوکاتالیستی جهت حذف آنیلین در نور مرئی افزیش یابد[۵-۳].

بخش تجربی

سنتز $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$

تمام مواد برای سنتز کامپوزیت ها با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد. کامپوزیت $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با روش هم رسوبی و با سه درصد وزنی مختلف از $g\text{-}C_3N_4$ ۵٪ ، ۱۰٪ و ۱۵٪ سنتز شد در این روش ابتدا مقدار مورد نظر از $g\text{-}C_3N_4$ را در آب دیونیزه پراکنده کرده و سپس مقدار معینی NaBr به سوسپانسیون اضافه می‌شود و در دستگاه اولتراسونیک قرار می-گیرد. پس از آن محلول $AgNO_3$ بصورت قطره قطره درحین هم زدن به داخل سوسپانسیون فوق اضافه شد و سوسپانسیون تحت تشعشع نور فرابنفش قرار گرفت تا مقداری از AgBr به Ag فلزی احیا شود. سرانجام $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ فیلتر شد و چندین بار با آب دیونیزه شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد. به همین ترتیب نمونه های ۵٪ و ۱۵٪ وزنی نیز سنتز شدند .

بررسی فعالیت فتوکاتالیستی $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$

فعالیت فتوکاتالیستی $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با سه درصد وزنی مختلف از $g\text{-}C_3N_4$ در فرآیند حذف آنیلین تحت تشعشع نورمرئی مورد بررسی قرار گرفت.ابتدا مقدار مورد نیاز از فتوکاتالیست (500ppm) به ظرف حاوی محلول آلاینده آنیلین (20ppm) منتقل شد و به مدت نیم ساعت در تاریکی توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا تعادل جذب-واجذب حاصل شود.سپس لامپ نور مرئی روشن شد و در فواصل زمانی مشخص شده ۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون جمع آوری شد ، سپس به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شد و سرانجام محلول آنیلین بدون فتوکاتالیست با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب آن اندازه گیری شده و درصد حذف آنیلین با استفاده از رابطه ی زیر تعیین شد.

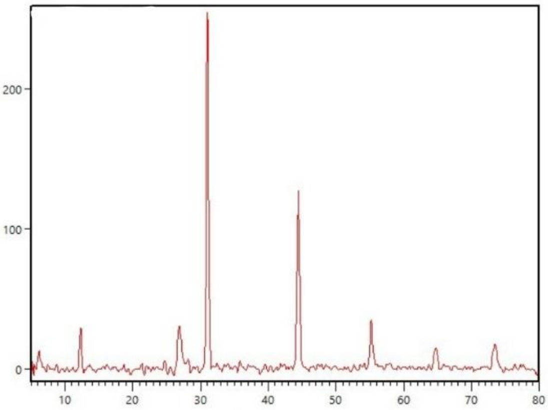
$$D\%=\left(1-\frac{C_t}{C_o}\right)\times 100$$

نتایج و بحث

شناسایی فتوکاتالیست $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$

آنالیز پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس فتوکاتالیست $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ ۱۰درصد وزنی در شکل ۱ نشان داده شده است.

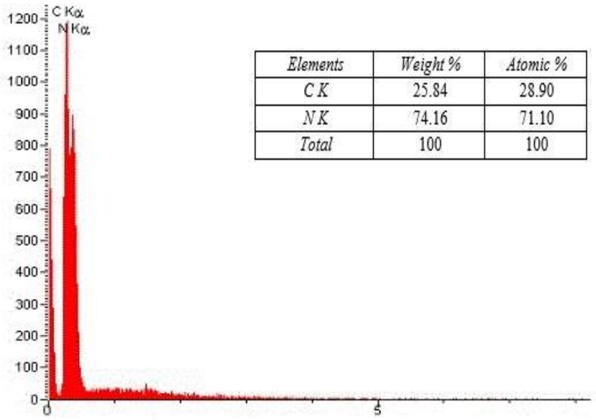


شکل۱- الگوی پراش $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ 10%wt

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است پیک موجود در ناحیه $2\theta = 27°$ مربوط به ساختار $g\text{-}C_3N_4$ و انعکاس از صفحات (4 0 0) می‌باشد هفت پیک موجود در $2\theta = 27،31،44،55،64،73$به ترتیب مربوط به دسته صفحات (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) (2 2 2) (4 0 0) (4 2 0) می‌باشد که در این شکل نشان از ساختار مکعبی AgBr است. (JCPDS File : 6-438)

آنالیز EDX

طیف EDX کربن نیترید گرافیتی در شکل ۲ نشان داده شده است.

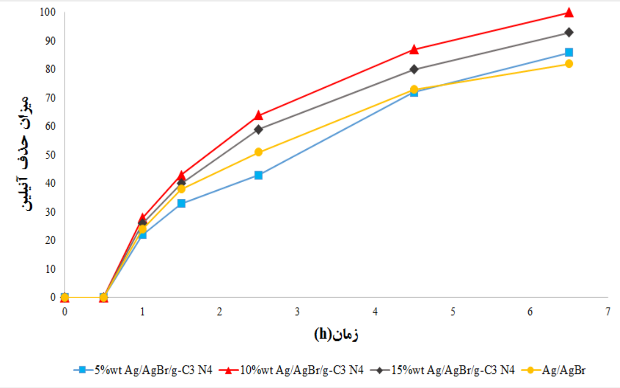


شکل ۲- طیف EDX کربن نیترید گرافیتی

شکل ۲ آنالیز EDX کربن نیترید گرافیتی را نشان می دهد که پیک های کربن و نیتروژن در آن بیانگر عدم وجود ناخالصی است.

بررسی فعالیت فتوکاتالیستی $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$

در این پژوهش از آنیلین برای ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی؛ فتوکاتالیست های سنتز شده استفاده شد. فعالیت فتوکاتالیستی $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با سه درصد وزنی مختلف از $g\text{-}C_3N_4$ ٪۵ ، ٪۱۰ ، ٪۱۵ در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل۲-درصد حذف آنیلین توسط Ag/AgBr و $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با سه درصد وزنی مختلف از $g\text{-}C_3N_4$ ٪۵ ، ٪۱۰ ، ٪۱۵ تحت تشعشع نورمرئی

مطابق با شکل ۲ در ۳۰ دقیقه ابتدایی قبل از تابش نورمرئی هیچ گونه حذفی رخ نداد که این نشانگر این است که واکنش جهت حذف آلاینده وابسته به تابش نورمرئی است.

پس از تابش نور هر چهار فتوکاتالیست فعالیت مناسبی از خود نشان دادند. فوتوکاتالیست Ag/AgBr توانست طی ۶.۵ ساعت ٪۸۲ آلاینده را حذف کند. فوتوکاتالیست $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با افزایش مقدار $g\text{-}C_3N_4$ در کامپوزیت، مقدار حذف زیاد می‌شود و سپس در ۱۵ درصد وزنی فعالیت کاهش می‌یابد که $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4 - \%10$ بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد و درصد حذف آلاینده آنیلین با این کامپوزیت به ۱۰۰ درصد رسید. اثرات هم افزایی بین Ag/AgBr و $g\text{-}C_3N_4$ باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود.کربن نیترید گرافیتی باعث به دام انداختن فوتوالکترون ها شده و در نتیجه جداسازی فوتوالکترون و حفره بهبود پیدا کرده و راندمان حذف فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

نتیجه گیری

در این مقاله تحقیقاتی، کامپوزیت $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4$ با روش هم رسوبی سنتز شد. $Ag/AgBr/g\text{-}C_3N_4 - \%10$ که حاوی ۱۰درصد وزنی $g\text{-}C_3N_4$ می‌باشد، بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی و راندمان حذف آلاینده آنیلین را از خود نشان داد. نقش موثر کربن نیترید گرافیتی در به دام انداختن فتوالکترون‌های تولیدی و در نتیجه کاهش باز ترکیبی فوتو الکترون-حفره، باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود.

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی این پروژه تشکر می کنند.

منابع

[1] Shang H., Xia Y. , Zhou Y. , Liu G. , Hu X. Removal of aniline from wastewater by electro-polymerization with superior energy efficiency, ISSN 0013-9351.

[2] Hoffmann M.R. Martin, S.T., Choi W., Bahnemann D.W., *Chem. Rev., 95:* 69–96 (1995)

[3] Cheng H.F., Huang B.B., Wang P., Wang Z.Y., Lou Z.Z., Wan JP, et al. *Chem Commun; 47*:7054–6 (2011).

[4] Wang D.S., Duan Y.D., Luo Q.Z., Li X.Y., An J., Bao L.L., etal. *Mater Chem; 22:*4847–54 (2012).

[5] Xu Y.G., Xu H.,Yan J., Li H.M., Huang L.Y., Xia J.X., et al. *Colloids Surf.A., 436*: 474–83 (2013).

Synthesis of Ag/AgBr/g-C_3N_4Composite and Investigation of its Photocatalytic Properties for Aniline Removal in Visible Light

Milad Malakeh Matori [a], Parvaneh Nakhostin Panahi [b]

Department of Chemistry, Factually of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract*:*

In this paper, first Ag/AgBr/g-C_3N_4composites with different weight percentages of g-C_3N_4 were synthesized by co-precipitation method and their photocatalytic properties in the process of removing aniline contaminant under visible light were investigated. The results showed that all synthesized composites had a high performance in the removal of aniline under visible light radiation and the composite Ag/AgBr/g-$C_3N_4$with 10 wt% showed the highest activity.

Keywords: Photocatalyst; Aniline; Composite

* Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۴۰

سنتز سونوشیمیایی و شناسایی نانوذرات کمپلکس جدیدی از سرب (II) با استفاده از لیگاندی از مشتقات ترپیریدین

حکیمه احمدی[۱]، ربابه علیزاده[۱*]، وحید امانی[۲]

۱-دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان ،صندوق پستی۳۶۴-۳۶۷۱۵، ایران

۲ -گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده: *در کار تحقیقاتی حاضر کمپلکس جدیدی از سرب (II)، $[Pb(NO_3)_2(Pytpy)]$ سنتز و سپس در اندازه نانو به روش سونوشیمیایی در دما و زمان‌های متفاوت تهیه شد. این نوع مواد کاربرد و مصارف گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌ها از قبیل جداسازی و ذخیره گاز، کاتالیست‌ها، فعالیت‌های نوری غیر خطی، مواد مغناطیسی و شناسایی مولکولی دارند. نانو ساختارهای جدید با آنالیز-های طیف سنجی IR، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، پراش پرتو X پودری (XRD) و تجزیه عنصری شناسایی شد. متوسط اندازه نانو ذره ها در حدود ۲۰ نانومتر است. اثرات زمان و دما بر روی نانوذره‌های کمپلکس $[Pb(NO_3)_2(Pytpy)]$ مطالعه شد و نشان داد که با افزایش دما و زمان، اندازه نانو ذره‌ها کاهش یافته است.*

واژه های کلیدی: *نیترات سرب (II)، پیریدیل ترپیریدین، اولتراسونیک، نانوذرات*

مقدمه

اخیرا علاقه به ترکیبات کوئوردیناسیونی سرب (II) به طور قابل توجهی افزایش یافته است، این امر احتمالا به تنوع حالت‌های کوئوردیناسیونی فلز و معماری منحصر به فرد شبکه‌ی مولکولی کمپلکس مربوط است. یون سرب (II) با سمیت بالا دارای شعاع بزرگ و فعالیت استریوشیمیایی متغیر و انعطاف پذیر است بنابراین یون سرب (II) کوئوردیناسیونی منحصر به فرد را فراهم می کند [۱-۲].

خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مواد جامد به اندازه و شکل ذرات میکروسکوپی که از آن‌ها ساخته شده‌اند، بستگی دارد. این امر به ویژه در مورد مواردی با خصوصیات مورفولوژیکی (شکل، ساختار، رنگ، الگو) کوچکتر از یک میکرون در حداقل یک بعد صدق می‌کند، که نانو مواد گفته می‌شوند. در این مواد نسبت سطح به حجم بسیار زیاد می‌شود که در مقایسه با ترکیبات با اندازه دانه بزرگتر و اثرات مکانیکی کوانتومی مانند اثر اندازه کوانتومی، نقش مهمی را ایفا می‌کنند . این تاثیرات در هنگام رفتن از ابعاد ماکرو به میکرو نقش جزیی دارند، اما هنگام رسیدن به محدوده اندازه

*r.alizadeh@du.ac.ir, robabeh_alizadeh@yahoo.com

نانومتر بسیار مهم می‌شوند [۴-۳] .

برخی از خواص مواد نانو را می‌توان به واکنش پذیری شیمیایی زیاد، خواص الکتریکی و مغناطیسی، استحکام، چگالی زیاد و همچنین در مورد خواص کاتالیزوری برخورداری از سطح تماس زیاد، جهت راه انداختن واکنش به طرف تولید محصول بیشتر و در مورد خواص تخلخل برخورداری از فضاهای خالی بیشتر، جهت به دام انداختن مواد و بسیاری از خواص دیگر که باعث کاربرد زیاد این مواد می شود نیز اشاره کرد[۵] .

یکی از روش‌های مؤثر که در سال‌های اخیر برای سنتز مواد نانوساختار مورد توجه قرار گرفته است، سونوشیمی یا استفاده از امواج فراصوت برای انجام واکنش‌های شیمیایی است. به دلیل گستردگی کاربردهای امواج فراصوت در علم شیمی، امروزه پژوهش‌هایی که در این زمینه صورت می گیرند در شاخه جدیدی موسوم به سونوشیمی تقسیم بندی می‌شوند. سونوشیمی در حقیقت بررسی اثرات امواج فراصوت بر فرایندها و واکنش‌های شیمیایی است که در آن مولکول‌ها به دلیل استفاده از تابش فراصوت با فرکانس (۱۰ مگا هرتز تا ۲۰ کیلوهرتز) تحت واکنش قرار می‌گیرند فرایندی که در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول اتفاق می‌افتد شامل تشکیل، رشد و ترکیدن حباب در مایع است و تحت عنوان حفره‌زایی یا کویتاسیون شناخته می‌شود. رشد حباب، از طریق نفوذ بخار حلال به درون حباب ناشی می‌شود و تا انفجار حباب ادامه می‌یابد. ترکیدن حباب موجب آزادسازی انرژی به صورت موضعی می‌شود. انرژی ناشی از این موج ضربه‌ای برای شکستن پیوندهای کووالانسی، همگن‌سازی انجام برخی واکنش‌های شیمیایی مخصوصاً سنتز نانوذرات سنتز مواد آلی استفاده می‌شود [۶].

در حال حاضر برای تهیه‌ی کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی، روش‌های سنتزی متعددی ارائه شده است که عبارت‌اند از: انتشار از فاز گاز، تبخیر حلال در فشار محیط یا کاهش فشار. با این حال در مقابل منابع انرزی قدیمی، امواج فراصوت به عنوان یک منبع انرژی آسان و سازگار با محیط زیست در نظر گرفته می‌شود که می‌تواند شرایط واکنش نسبتا غیر معمولی (مدت زمان کوتاه و فشارهای بسیار زیاد در مایعات) را فراهم کند، این شرایط شدید می‌تواند واکنش‌های شیمیایی را تحریک کرده و سپس باعث تشکیل نانو ذرات شود [۹-۷].

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

برای تهیه نانو ذرات کمپلکس سرب (II) از نیترات سرب، ۲-استیل پیریدین، آمونیوم استات ، سدیم هیدروکسید، متانول ، استیک اسید، ان هگزان، آب مقطر و ۳- پیریدین کربوکسالدهید استفاده شد. همه‌ی مواد استفاده شده ساخت کمپانی مرک هستند.

ژنراتور فراصوت چند موج Bandelin ، مدل DT510H Berlin، با کارکرد ۳۵ کیلو هرتز با حداکثر توان خروجی ۶۴۰ وات ، برای تابش اولتراسونیک استفاده شد. نقاط ذوب با دستگاه تعیین نقطه ذوب Electromental مدل Buchi B-540 اندازه گیری شد . اندازه گیری پراش پودر اشعه ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج X'pert تولید شده دستگاه ساخت شرکت Panalytical از کشور هلند و مدل آن X'Pert Pro و قادر به انجام آنالیز فازی بصورت کیفی می باشد. جهت تجزیه و تحلیل و شناسایی فازهای موجود در نمونه از نرم افزار قدرتمند X'Pert Highscore استفاده شده است . این نرم افزار جهت شناسایی فازهای موجود در نمونه از بانک اطلاعاتی PDF-2 Powder Diffraction File (که شامل بیش از ۱۶۰۰۰۰ گراف می باشد) به عنوان مرجع بهره می گیرد. اندازه کریستالیت نمونه های انتخاب شده با استفاده از فرمول شرر تخمین زده شد. این نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM (zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300-HV) با پوشش طلا مشخص شدند.

سنتز لیگاند ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین

به منظور تهیه ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین، ترکیب‌های ۳-پیریدین کربوکسالدهید (۱/۹۹ mmol و ۲-استیل پیریدین ۴/۷۵ mmol و هیدروکسید سدیم (۲/۴ g و ۶۰mmol) درون هاون ساییده شد که پودر قرمز مایل به نارنجی رنگ حاصل شد. سپس مخلوط آمونیوم استات (۷/۹۰g~ ۷/۷۵ و ۱۰۲/۴۹ mmol) و اسید استیک (۲۵/۳۱ mmol) به صورت سوسپانسیون با پودر ترکیب شد و پس از هم زدن محلول قهوه ای تیره بدست آمد. سپس تحت تقطیر برگشتی در حمام روغن با دمای بین ۹۴ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱/۵ ساعت محلول سبز رنگی به‌دست آمد. به محلول سبزرنگ ۱۴۰ mmol آب مقطر اضافه و رسوب گیری انجام شد.
نقطه ذوب ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین: ۲۱۴°C

سنتز کمپلکس $[Pb(NO_3)_2(Pytpy)]$ به روش اولتراسونیک

به منظور تهیه کمپلکس واکنش بین نمک نیترات سرب(II) و ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین به عنوان لیگاند با نسبت مولی ۱:۱ انجام گرفت.

(۰/۰۶۴g و ۰/۰۹۶ mmol) نمک سرب (II) نیترات در ۱۰ ml متانول و (۰/۰۶g و ۰/۰۹۶mmol) لیگاند در ۲۰ ml متانول حل شد و پس از افزودن محلول لیگاند به فلز به‌صورت قطره قطره محلولی کدر به‌دست آمد محلول را صاف کرده رسوب به دست آمده کمپلکس مورد نظر بود.

برای تهیه چهار نمونه نانو کمپلکس $[Pb(NO_3)_2(Pytpy)]$ توسط فرآیند سونوشیمی، در مرحله اول به کمپلکس به دست آمده در مرحله قبل ۵ ml ان هگزان اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد در دستگاه اولتراسونیک با فرکانس ۳۵ کیلو هرتز و توان ۶۴۰ وات در قرار داده شد کمپلکس دوم مانند روند کمپلکس اول با این تفاوت که زمان به ۱۲۰ دقیقه افزایش داده شد اما کمپلکس در همان دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد با توجه به اینکه سنتزکمپلکس سوم مانند دو کمپلکس قبل بود با این تفاوت که به مدت ۶۰ دقیقه و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد و کمپلکس چهارم باهمان روند سه کمپلکس قبل سنتز شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. به دنبال روند فوق، نقش دما و زمان مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته شد.

نتایج و بحث

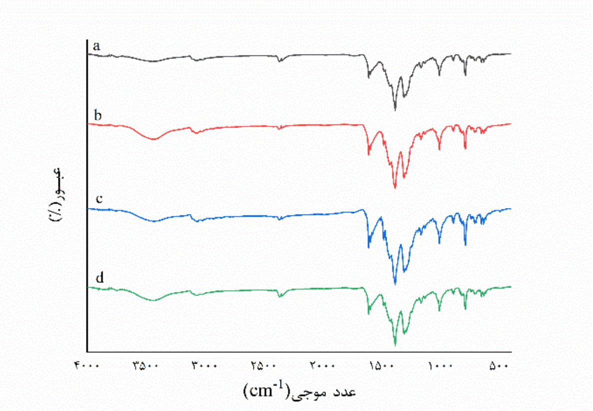
واکنش بین سرب نیترات (II) و لیگاند ′۴-(۳-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین با حلال‌های متانول و ان هگزان منجر به تشکیل نانو کمپلکس جدید $[Pb(NO_3)_2(Pytpy)]$ شد. کمپلکس فوق دارای نقطه ذوب ۳۵۰-۳۴۹ سانتی‌گراد و دارای قابلیت پایداری در هوا بود.

نانو ساختار کمپلکس های جدید به وسیله موج اولتراسونیک سنتز شد. تجزیه عنصری و طیف FT-IR نانو ذره‌های سنتز شده به روش سونوشیمی در شکل ۱ نشان داده شده است.

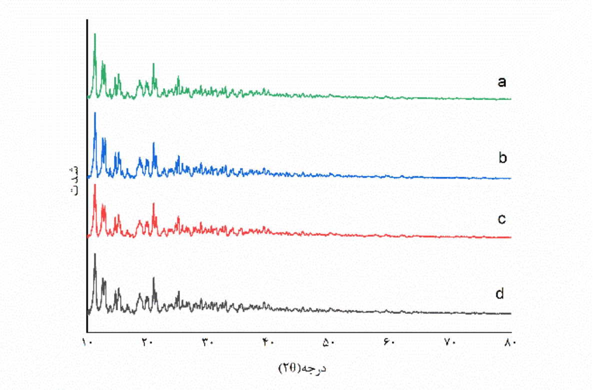
شکل ۲، الگوی XRD نانو پودر به دست آمده از دستگاه اولتراسونیک را نشان می‌دهد. ساختار و اندازه ذره‌های سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی FESEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳، اندازه نانو ذره‌ها را که به وسیله روش سونوشیمی در زمان و دمای متفاوتی تهیه شده است نشان می‌دهد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات در تصاویر a) ۱۳۶/۷ نانومتر، b) ۲۰/ ۳۸ نانومتر، c) ۲۲/۲۵ نانومتر، d) ۱۳/۶۷ به دست آمده است.

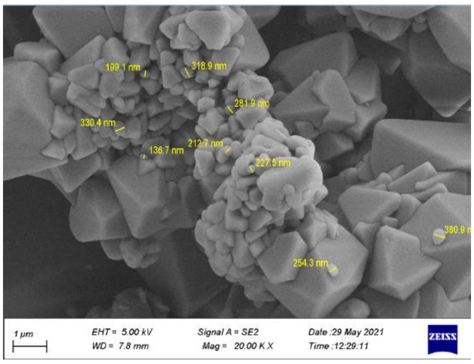
مقایسه بین نمونه‌ها نشان می‌دهد که اندازه ذره‌های نانو ساختارها به دما و زمان بستگی دارد و با افزایش زمان و دما اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد.



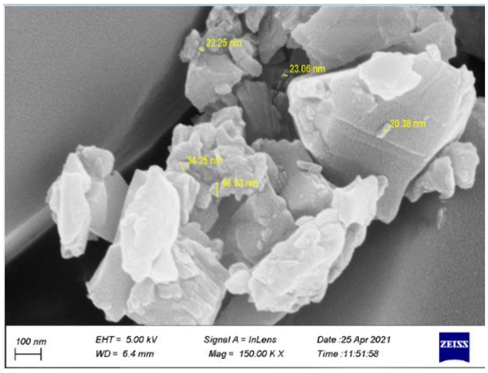
شکل ۱) طیف FT-IR ، a) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، b) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه، c) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، d) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه



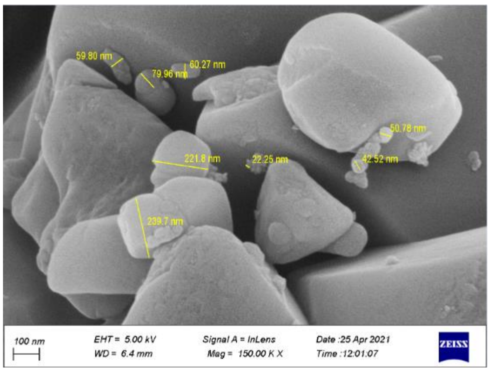
شکل ۲) الگوی XRD ، a) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، b) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه، c) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، d) نانو کمپلکس سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه



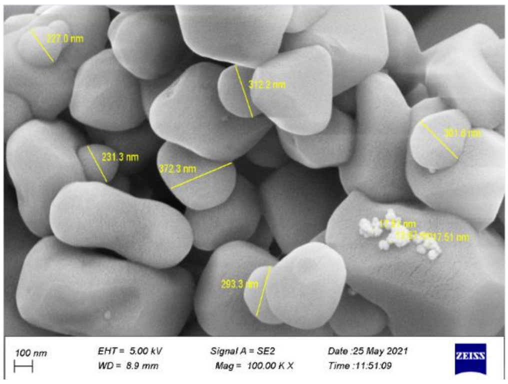
a) سنتز نانو کمپلکس به مدت ۶۰ دقیقه و دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد



b) سنتز نانو کمپلکس به مدت ۱۲۰ دقیقه و دمای ۳۵ درجه سانتی-گراد



c) سنتز نانو کمپلکس به مدت ۶۰ دقیقه و در دمای ۶۰ سانتی گراد



d) سنتز نانو کمپلکس به مدت ۱۲۰ دقیقه و دمای ۶۰ سانتی گراد

شکل ۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختار به دست آمده از سونو شیمی

نتیجه گیری

کمپلکس جدیدی از سرب (II)، $[Pb(NO_3)_2(Pytpy)]$ در اندازه نانو به روش سونوشیمیایی در زمان و دماهای گوناگون

سنتز شد. نانو ساختارهای نوین با انالیزهای طیف سنجی IR، پراش پرتو X پودری (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) شناسایی شد.

با استفاده از تصویرهای FESEM مشخص شد که اندازه نانو ذره‌ها به زمان و دما بستگی دارد و با افزایش زمان و دما اندازه نانو ذرات نیز کاهش می‌یابد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه‌های دامغان و فرهنگیان صمیمانه تشکر می-نمایند.

منابع

[1] Taheri S., Marandi F., Fun H.K., Kia R. {[Pb(PDT)$_4$][PbBr$_3$]$_2$}n: Aggregation of novel discrete cationic lead (II) complexes with an anionic 1D coordination polymer. *Z. Anorg. Allg. Chem., 635:* 1352-1354 (2009).

[2] Hu M.L. Morsali A. Aboutorabi L. “Lead (II) carboxylate supramolecular compounds: Coordination modes, structures and nano-structures aspects. *Coord. Chem. Rev., 255:* 2821-2859. (2001).

[3] Safarifard V. Morsali A. Sonochemical syntheses of a nanoparticles cadmium (II) supramolecule as a precursor for the synthesis of cadmium (II) oxide nanoparticles. *Ultrason. Sonochem., 19:* 1227–1233 (2012).

[4] Zhang H., Yang D.R., Li D.S., Ma X.Y., Li S.Z., Que D.L., Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process. *Cryst. Growth Des., 5:* 547-550 (2005)

[5] Fischer H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Mater. Sci. Eng. 23:* 763-772. (2003).

[6] Martos M., Morales J., Sanchez L., Ayouchi R., Leinen D., Martin F., Ramos Barrado J.R., Electrochemical properties of lead oxide films obtained by spray pyrolysis as negative electrodes for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta, 46:* 2939-2948 (2001).

[7] Akhbari K., Morsali A. Silver nanofibers from the nanorods of one-dimensional organometallic coordination polymers. *Cryst. Eng. Comm., 12:* 3394-3396 (2010).

[8] Hanifehpour Y., Safarifard V., Morsali A., Mirtamizdoust B., Joo S.W. Ultrasound-assisted fabrication of a new nano-rods 3D copper (II)-organic coordination supramolecular compound. *Ultrason. Sonochem., 31:* 201-205 (2016).

[9] Konstantinova K., Ng S.H., Wang J.Z., Wang G.X., Wexler D., Liu H.K. Nanostructured PbO materials obtained in situ by spraysolution technique for Li-ion batteries. *J. Pow. Sourc. 59:* 241–244. (2006).

Sonochemical Synthesis and Characterization of a New Lead (II) Complex Nanoparticles Using a Ligand of Terpyridine Derivatives

Hakimeh Ahmadi [a], Robabeh Alizadeh [a]*, Vahid Amani [b]

[a] *School of Chemistry, Damghan University, Damghan, P.O. Box 36715-364, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Shahid Beheshti Campus, Farhangian University, Tehran, Iran*

Abstract*:*

A new co-ordination polymer of lead (II) has been synthesized by ultrasonic method under laboratory conditions of different temperatures and times. Compared to traditional and newly developed techniques, the sonochemical approach to making coordination polymers is simpler, easier and more controllable. The use of ultrasonics in the synthesis of metal-organic coordination polymers is now one of the most powerful tools in the preparation of coordination polymers. In this research work, the structures of nanoparticles and microparticles have been identified by scanning electron microscopy (FSEM), X-ray diffraction (XRD) and FTIR spectroscopy and fundamental analysis. Two complexes of nanoparticles at 30 °C and 60 minutes and microparticles at 30 °C and 30 minutes were compared and investigated.

Keywords: Lead (II) Nitrate; Pyridyl Terpyridine; Ultrasonic; Nanoparticle

*Corresponding author: r.alizadeh@du.ac.ir; robabeh_alizadeh@yahoo.com

مقاله ۱۱۴۱

الکترواکسایش اتانول درسطح الکتروکاتالیست پالادیوم-پلاتین تقویت شده با فریت منیزیم متخلخل

فریبا کائدی*[۱]، پریسا شاهوزهی[۱]، زهرا یاوری[۱]، احمدرضا عباسیان[۲]

۱- گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، صندوق پستی ۹۸۱۳۵-۶۷۴، ایران
۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

چکیده: *کاهش قیمت و افزایش عملکرد الکتروکاتالیست‌ها دو پارامتر اصلی در پیل‌های سوختی پلیمری هستند. به همین منظور، فلزات نجیب به روی بسترهای مختلف قرار داده می‌شوند. ساختار پایدار، مساحت سطح زیاد و خصوصیات الکترونیکی و هندسی خوب از جمله معیارهای انتخاب بستر مناسب برای الکتروکاتالیست‌ها می‌باشند. در مطالعه حاضر، پودر فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$) از طریق روش هم‌رسوبی ساخته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار اسفنجی مانند و تکنیک پراش اشعه X ساختار اسپینلی بستر ساخته شده را تایید کردند. سپس این بستر برای نانوکاتالیست پالادیوم – پلاتین (Pd-Pt) به کاربرده شد. جهت بررسی کارایی این الکتروکاتالیست اصلاح شده، از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و کرونوآمپرومتری استفاده شد. نتایج نشان داد که بستر اکسیدی معرفی شده به خوبی توانسته است با ساختار اسفنجی مانند خود مکان‌های فعال الکتروکاتالیست فلز نجیب را افزایش دهد. به همین دلیل مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست قرار گرفته به روی بستر(۱۰۲۰٫۸۳ $m^2.g^{-1}$) در مقایسه با الکتروکاتالیست بدون بستر (۱۴۲٫۷۶ $m^2.g^{-1}$) بسیار بیشتر گزارش شد. همچنین این الکتروکاتالیست اصلاح شده، توانست جریان قابل توجهی برای اکسیداسیون اتانول نشان دهد (۱۱۲۵٫۹۸ $mAmg^{-1}_{Pd}$). این افزایش به دارا بودن اکسیژن در ساختار فریت و ایجاد چرخه اکسید و احیا در بین Fe^{2+} و Fe^{3+} نسبت داده شد که این عوامل به حذف حد واسط های مسموم کننده الکتروکاتالیست از سطح برداشته شوند.*

مقدمه

از میان انواع مختلف پیل‌های سوختی پلیمری، پیل سوختی اتانولی به دلیل طبیعت قابل تجدید زیستی [۱]، چگالی انرژی بالا (بالاتر از ۳۰ ٪ در مقایسه با متانول) [۱]، سمیت کم‌تر نسبت به متانول [۲] بسیار مورد توجه می‌باشد. در واکنش اکسیداسیون اتانول، یکی از حدواسط‌ها مونوکسید کربن می‌باشد که موجب اشغال شدن سطح کاتالیست توسط این گونه‌ها و مسدود شدن مکان‌های فعال الکتروکاتالیست می‌شود. از این رو، جایگزینی سوخت اتانول جهت اکسیداسیون روی سطح مختل می‌شود و در نتیجه فعالیت کلی پیل سوختی را کاهش می‌دهد [۳]. بنابراین، کاهش قیمت و افزایش عملکرد الکتروکاتالیست‌ها دو پارامتر اصلی در پیل های سوختی پلیمری هستند. خصوصیات الکترونیکی و هندسی خوب از جمله معیارهای انتخاب بستر مناسب برای الکتروکاتالیست‌ها می‌باشند [۴] استفاده از بسترهایی که باعث افزایش سطح الکتروکاتالیست فلز نجیب می‌شوند بسیار مهم است. امروزه، اکسیدهای فلزی جهت ارتقا کارایی الکتروکاتالیست و جلوگیری از مسمومیت سطح فلزنجیب زمینه‌های تحقیقاتی زیادی را ایجاد کرده است.

*Faribakaedi73@gmail.com.com

اکسیژن موجود در ساختار اکسیدها نقش موثری در از بین بردن کربن مونوکسید جذب سطحی شده بر روی فلز نجیب و در نتیجه افزایش کارایی کاتالیزور مؤثر باشد [۵]. به علاوه، فلزات واسطه (مانند: کبالت، آهن، نیکل و مس) کاتالیزورهای جذابی با ظرفیت‌های متغیر هستند و قابلیت انتقال الکترون سریع را دارا می باشند [۶]. به عنوان مثال: چرخه کاهش اکسیداسیون بین Fe^{2+}وFe^{3+} به نفع بهبود توانایی ردوکس الکتروکاتالیست‌ها است، که می‌تواند به افزایش ظرفیت اکسیژن آزاد مربوط شود . [۷]. در کار تحقیقاتی حاضر، اکسید مغناطیسی $MgFe_2O_4$ با ساختار اسپینلی ساخته شد. پودر آماده شده با استفاده ازXRD و SEM شناسایی شد. پس از آن، با کاهش یون‌های پالادیوم و پلاتین، به عنوان بستر الکتروکاتالیست Pd-Pt به کاربرده شد. سطح فعال الکتروشیمیایی و توانایی الکتروکاتالیستی -Pd $Pt/MgFe_2O_4$ نسبت به الکترواکسیداسیون اتانول از طریق مطالعات الکتروشیمیایی در نظر گرفته شد.

بخش تجربی

تمامی مواد استفاده شده در بررسی‌های این کار تحقیقاتی از خلوص کافی برخوردار بوده و نیاز به خالص سازی مجدد نداشته است. در تمام مراحل تحقیق به خصوص در محلول سازی‌ها از آب دو بار تقطیر به عنوان حلال استفاده شده است. تمامی مواد شیمیایی به کار برده شده به جز پالادیوم کلراید (سیگما-آلدریچ) و کیتوزان (فلوکا) از شرکت مرک خریداری شد.

دستگاه‌ها

دستگاه روتاری با سرعت گردش ۳، آنالیزور تفرق اشعه ایکس 4XRD مدل Philips PC-APD با تابش CuKα و مونوکرومایدک گرافیت، دستگاه الکتروآنالیز SAMA 500 ساخت مرکز تحقیقات ایران -اصفهان و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, KYKY 3900 EM).

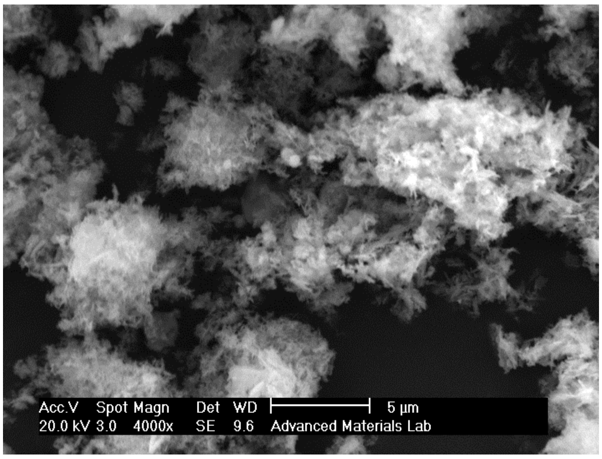
برای تهیه بستر اکسیدی $MgFe_2O_4$ با استفاده از روش هم‌رسوبی، نمک نیترات منیزیم ۶ آبه ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$)و نیترات آهن ۹ آبه ($Fe(NO_3)_2.9H_2O$) با نسبت مولار ۱:۲ (۱۶,۱۶ گرم نیترات آهن و ۱۲,۵ گرم نیترات منیزیم) درmL ۵۰ آب مقطر حل می‌شوند. در یک بالن به نسبت ۳:۱ آمونیاک و آب مقطر اضافه کرده pH محلول رادر شرایط بازی به وسیله آمونیاک تنظیم می گردد. سپس، محلول های آماده شده به صورت قطره قطره اضافه گردید و محلول آماده شده به مدت ۶ ساعت به روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. رسوب حاصل به وسیله فیلتر کاغذی صاف شده و چندین بار با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. رسوب قهوه‌ای رنگ حاصل به مدت 2 ساعت در آون با دمای $^{\circ}C$ ۱۱۰ خشک گردید. بعد از آن به مدت ۴h در دمای $^{\circ}C$ ۶۰۰ کلسینه گردید.

نتایج و بحث

به منظور ساخت الکتروکاتالیست $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$، ابتدا ۲۰µl ازمحلول پالادیوم و ۲۰µl از محلول پلاتین از قبل حاضر شده (۰,۲۵ گرم H_2PtCl_2 و H_2PdCl_4 در۰,۵ میلی لیترHCl ۳۷% تجاری) با ۳ ml آب مقطر درون بالن روتاری مخلوط شد. درادامه، ۳ mg از پودر $MgFe_2O_4$ به همراه ۳ml محلول کیتوزان (در ٪۱ اسیداستیک) به این مخلوط اضافه شد و این مخلوط به مدت ۲۴ h درون بالن روتاری هم زده شد. سپس ۱۰۰ µl از محلول تازه تهیه شده $NaBH_4$ (۰,۰۱ g.$NaBH_4$) در ۲۰۰ µl آب مقطر) به منظور کامل شدن واکنش ۲ h دیگر همزده شد. در ادامه سوسپانسیون حاصل جهت یکنواخت شدن ۱۰ min التراسونیک شد. مقدار۲۰ µl از این سوسپانسیون به روی الکترود کربن شیشه‌ای از قبل فعال شده قرار گرفت و در دمای محیط خشک شد. این الکترود برای انجام بررسی‌های الکتروشیمیایی نگه‌داشته شد.

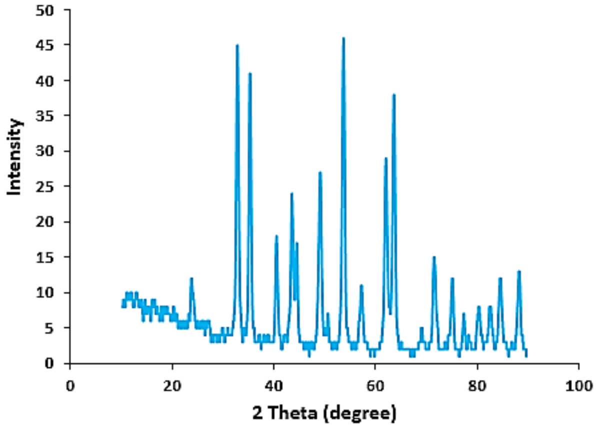
برای بررسی مورفولوژی اکسید حاصل از SEM استفاده شد. شکل ۱ تصویر SEM نمونه اکسیدی ساخته شده را نمایش میدهد. همان طور که از این تصویر مشخص است، بستر ساخته شده دارای ساختار اسفنجی مانند با تخلخل بسیار ریزمی باشد. این ساختارمتخلخل می توانند مکان مناسبی جهت قرار گرفتن

نانوذرات Pd-Pt در روی سطح و در درون خلل و فرج این بستر باشند.



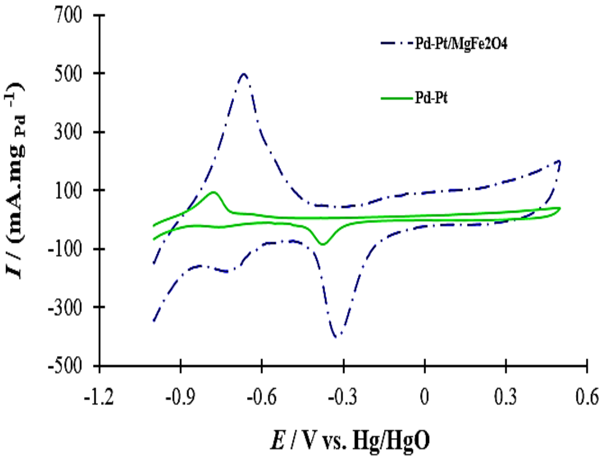
شکل ۱- تصویر SEM نمونه ساخته شده $MgFe_2O_4$

شکل ۲ نمایان‌گر الگوی XRD می‌باشد. قله‌های پراش مربوط به صفحات میلر (۲ ۲ ۰)، (۳۱۱)، (۲ ۲ ۲)، (۴ ۰ ۰)، (۴ ۲ ۲)، (۳۳۳)، (۴ ۴ ۰) و (۶ ۲ ۰) ارائه شواهد روشن برای تشکیل ساختار اسپینل فریت می باشد. همچنین برای تخمین اندازه کریستال‌ها نیز از رابطه دبای–شرر مطابق با رفرنس [۸] استفاده شد. بر اساس این رابطه متوسط کریستال‌های نمونه حدود ۳۵nm تخمین زده شد. لازم به توضیح است مقداری Fe_2O_3 به عنوان محصول جانبی در طیف XRD مشاهده شد.



شکل ۲- الگوی XRD نمونه ساخته شده $MgFe_2O_4$

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌های -Pd $Pt/MgFe_2O_4$ و Pd-Pt در محلول ۱ M سود با سرعت روبش ۵۰ $mV\ s^{-1}$ در شکل ۳ نشان داده شده اند. CV های دو الکتروکاتالیست پیک‌های قابل پیش بینی Pd را در محیط های قلیایی همانطور که در رفرنس [۳] گفته شد ارائه دادند. با روش تعیین شده، ارزیابی سطح فعال الکتروشیمیایی (EAS) از طریق پیک‌های واجذب / جذب هیدروژن و پیک کاهش PdO مطابق با رفرنس [۹] انجام شد. مقادیر EAS محاسبه و در جدول ۱ گزارش شد.



شکل ۳. ولتاموگرام های چرخه‌ای الکترودهای $Pd-Pt/MgFe_2O_4$ و -Pd Pt در محلول ۱ M سود با سرعت روبش ۵۰ $mV\ s^{-1}$.

همانطور که از جدول ۱ مشخص است، الکتروکاتالیست $Pd-Pt/MgFe_2O_4$ دارای مقادیر بیشتر EAS نسبت به Pd-Pt بود. این افزایش ممکن است به انتقال الکترون ها بین Fe^{+2} و Fe^{+3} نسبت داده می‌شود. همچنین، Fe برای کاهش مصرف Pd ارزشمند است و قابلیت ضد مسمومیت آنرا به دلیل تأثیر هم‌افزایی و الکترونیکی در میان اجزای مختلف بهبود می‌بخشد [۱۰].

جدول ۱– مقادیر پارامترهای استخراج شده از ولتاموگرام های چرخه‌ای شکل ۳

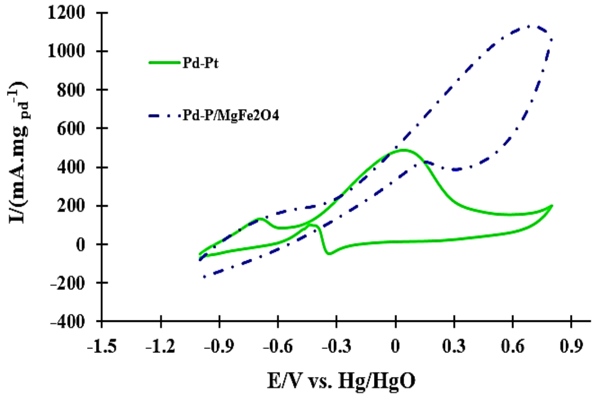
	Pt-Pd	$Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$
$Q_H{}^a$ ($mC.cm^{-2}$)	۴,۰۷	۲۹,۱۵
$EAS_H{}^b$ ($m^2.g^{-1}$)	۱۴۲,۷۶	۱۰۲۰,۸۳
Q_{Pd} ($mC.cm^{-2}$)	۳,۳۴	۲۲,۰۷
$EAS_{Pd}{}^c$ ($m^2.g^{-1}$)	۱۲۱,۵۴	۸۰۱,۳۸

a. $Q_H = \frac{Q'_H + Q''_H}{2}$ {electrochemically desorption (Q'_H) and adsorption (Q''_H) of H_2 molecules on the Pd sites}

b. $EAS_H = \frac{Q_H}{k \times l_{Pd}}$ {$k = 0.420$ $mC.cm^{-2}$ and $l_{Pd} = 0.0068$ $mg.cm^{-2}$}

c. $EAS_{Pd} = \frac{Q_{Pd}}{s \times l_{Pd}}$ {$s = 0.405$ $mC.cm^{-2}$ and $l_{Pd} = 0.236$ $mg.cm^{-2}$}

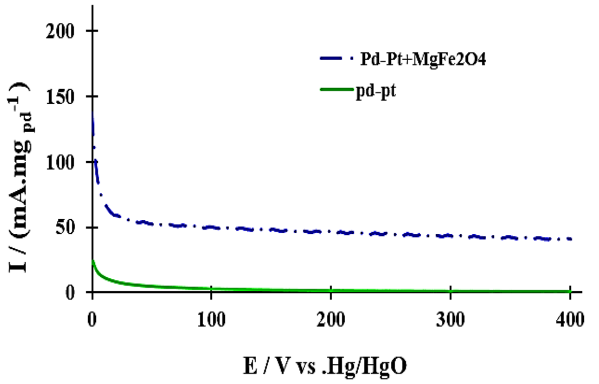
فرایند اکسیداسیون اتانول به‌روی الکتروکاتالیست‌های $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ و Pd-Pt با استفاده از روش CV ارزیابی شد. شکل ۴ منحنی‌های اکسیداسیون اتانول به‌روی الکتروکاتالیست‌های $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ و Pd-Pt با سرعت روبش ۵۰ $mV\ s^{-1}$ نمایش داده می شود. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است. منحنی‌های CV شامل دو قله اکسیداسیون در طول روبش هستند: قله مشاهده شده در روبش آندی (I_f) را می توان به اکسیداسیون گونه‌های جذب شده از جمله اتانول نسبت داد. در حالی که قله دیگر در اسکن کاتدی (I_b) را می‌توان به اکسیداسیون گونه‌های حد واسط که در روبش کاملاً اکسید نشده‌اند بر اساس گزارش وانگ و همکاران [۱۱] نسبت داد.



شکل ٤. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ و Pd-Pt در محلول ۱ M سود و ۰,۳٤ M اتانول در سرعت روبش $mV\ s^{-1}$ ۵۰.

همان‌طور که در شکل ۴ واضح است، I_f در الکتروکاتالیست $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ (۱۱۲۵,۹۸ $mAmg^{-1}{}_{Pd}$) نسبت به الکتروکاتالیست Pd-Pt (۵۱۲,۱۲ $mAmg^{-1}{}_{Pd}$) بسیار بالاتر بود. این افزایش قابل توجه جریان را می‌توان به‌دلیل به‌کارگیری بستر اکسیدی $MgFe_2O_4$ با مساحت سطح ویژه، برای الکتروکاتالیست Pd-Pt را نسبت داد. به گونه‌ای که این بستر با افزایش مساحت سطح در دسترس و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن فلز نجیب توانسته است جریان قابل توجهی را نشان دهد. علاوه بر این، همان‌طور که قبلا گفته‌شد، فعال شدن یک چرخه اکسید-احیا در بین ظرفیت‌های شیمیایی مختلف فلزات واسطه، باعث تولید اکسیژن می‌شود که این این عمل در بهبود فرایند الکترواکسیداسیون تاثیرات مثبت می گذارد [۱۱].

تکنیک کرنوآمپرومتری (CA) برای مطالعه پایداری هر دو الکتروکاتالیست انجام شد. شکل ۵ نشانگر منحنی‌های CA در مقدار پتانسیل ۰,۲ V.vs Hg/HgO می‌باشد که حداکثر جریان در طول ۴۰۰ s بدست آمده است.



شکل ۵. کرونوآمپروگرام‌های الکتروکاتالیست های $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ و Pd-Pt در محلول ۱ M سود و ۰,۳٤ M اتانول در پتانسیل ۰,۲ V.vs Hg/HgO

همانطور که در شکل ۵ واضح است، جریان اکسیداسیون در نقطه شروع (t= 0 s) منحنی‌های CA دچار افت شدید در جریان می‌شود و این روند تا پایان (۴۰۰ s) ادامه دارد. این کاهش به دلیل مسمومیت الکتروکاتالیست‌ها توسط گونه‌های

PdO_2 و $Pd(OH)_4$ و جذب CO، وهیدروکربن‌ها است [۱۳]. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده‌است، جریان در نقطه شروع برای $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ (I = ۱۳۸,۴۴ $mAmg^{-1}{}_{Pd}$) در مقایسه با Pd-Pt (I = ۲۲,۱۶ $mAmg^{-1}{}_{Pd}$) بسیار بالاتر بود.این داده‌ها با نتایج CV مطابقت دارند. این بهبود نتایج را می‌توان به دلیل به‌کارگیری بستر مناسب برای الکتروکاتالیست نسبت داد که با ماهیت متخلخل خود از به هم چسبیدن نانوذرات فلز نجیب جلوگیری می کند. علاوه بر این، بسترهای اکسیدی به دلیل دارا بودن اکسیژن در ساختار خود به بهبود فرایند اکسیداسیون کمک می کند. تعداد مولکول‌های سوخت در واحد سطح الکتروکاتالیست در هر ثانیه به عنوان عدد گردش (TON) بیان می‌شود. این عامل، جریان را در حالت پایدار در طی فرآیند اکسیداسیون تعیین می‌کند. علاوه بر این، تعداد تک لایه‌های سوختی که در واحد زمان الکترو اکسید می‌شوند به عنوان فرکانس تبدیل (TOF) شناخته می‌شوند. این دو عامل مطابق رفرنس [۱۴] محاسبه شد و در جدول ۲ گزارش شد.

جدول ۲. داده های الکتروشیمیایی استخراج شده از کرونوآمپروگرام‌های الکتروکاتالیست‌های $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ و Pd-Pt

	$I_{(t = 0\ s)}$ ($mA.mg^{-1}{}_{Pd}$)	$J_{(t = 300\ s)}$ ($mA.cm^{-2}$)	TON[2*] (s^{-1})	TOF[3]
Pd-Pt	۲۲,۱۶	۰,۵۷	۰,۱۹	۰,۰۴
$Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$	۱۳۸,۴۴	۴۰,۶۲	۱۳,۹۹	۳,۴۹

1. n = the number of transferred electrons during oxidation of one mole analyte ($n_{Ethanol}$ = 12)

2. $TON = \frac{J \times N_A}{n \times F \times m_{Pd}}$ {N_A = Avogadro number, F= Faraday constant and m = atomic density of surface ($m_{Pd\,(111)}$ =1.51 × 10^{+15} atoms number.cm^{-2})}

3. $TOF = \frac{TON}{t}$ {t = 300 s}

* If the oxidation reaction be complete (to produce CO_2), and not partial oxidation.

نتیجه گیری

در کار تحقیقاتی حاضر، بستر اکسیدی $MgFe_2O_4$ به منظور افزایش کارایی و کاهش بارگزاری الکتروکاتالیست فلز نجیب تهیه شد. تکنیک‌های شناسایی این بستر اکسیدی، ساختار اسفنجی مانند با مساحت سطح ویژه و با متوسط اندازه کریستال‌های حدود ۳۵ nm را گزارش کردند. نانو کاتالیست اصلاح شده $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ توانست EAS بسیار بزرگی را در مقایسه با Pd-Pt نشان دهد. همچنین ولتاموگرام های چرخه ای نشان داد که این الکتروکاتالیست درفرآیند اکسیداسیون اتانل بسیار موفق عمل کرده و جریان ارائه شده ۲,۱۹ بار بزرگتر از الکتروکاتالیست بدون ساپورت بود. نتایج CA نیز در تطابق با نتایج CV بود. این بهبود در کارایی الکتروکالیست $Pd\text{-}Pt/MgFe_2O_4$ به ساختار بستر اکسیدی نسبت داده‌شد. به‌این منظور که بستر $MgFe_2O_4$ به دلیل دارا بودن اکسیژن در ساختار خود در بهبود اکسیداسیون اتانول کمک کرده است. عامل موثر بعدی را می‌توان به چرخه اکسید و احیا فعال شده در کاتیون‌های سازنده این اکسید نسبت داد که در تولید اکسیژن و بهبود روند اکسیداسیون بسیار موثر عمل می کند.

تقدیر و تشکر

با تشکر از حمایت‌های مالی دانشگاه سیستان و بلوچستان

منابع

[1] Menéndez Ch. L., Zhou Y., Marin Ch. M., Lawrence N. J., Coughlin E. B., Cheung Ch. Li, Cabrera C. R., Preparation and characterization of Pt/Pt:CeO_{2-x} nanorods catalysts for small chain alcohol electrooxidation in alkaline media, *RSC Adv.*, *4(63):* 33489-33496 (2014).

[2] Wu X., He J., Zhang M., Liu Zh., Zhang S., Zhao Y., Li T., Zhang F., Peng Zh., Cheng N., Zhang J., Wen X., Xie Y., Tian H., Cao L., Bi L., Du Y., Zhang H., Cheng J., An X., Lei Y., Shen H., Gan J., Zu X., Li S., Qiao L.g., Binary Pd/amorphous-$SrRuO_3$ hybrid film for high stability and fast activity recovery ethanol oxidation electrocataly", *Nano Energy*, *67:* 104247-81 (2020).

[13] Eris S, Dasdelen Z., Sen F., Enhanced electrocatalytic activity and stability of monodisperse Pt nanocomposites for direct methanol fuel cells, *J. Colloid Interface Sci. 513:* 767–773(2018)
[14] Kaedi F., Yavari Z., Abbasian A.R., Asmaeic M., Kerman K., Noroozifar M., Synergistic influence of mesoporous spinel nickel ferrite on the electrocatalytic activity of nano-structured palladium, *RSC Adv. 11 (22):* 11813-11820 (2021).

[3] Kaedi F., Yavari Z., Noroozifar M., Saravani H., Promoted electrocatalytic ability of the Pd on doped Pt in NiO-MgO solid solution toward methanol and ethanol oxidation, *J. Electroanal. Chem. 827 (45):* 204-212 (2018).

[4] Hepel M., I. Kumarihamy I., Zhong C. J., Nanoporous TiO_2-supported bimetallic catalysts for methanol oxidation in acidic media, *Electrochem. Commun*., *8 (9):* 1439-1444 (2006).

[5] Li, Ch.L., Wang, Ch.L., Lin, Y.Ch., Pd Integrated Lanthanum-Transition Metal Perovskites for Methanol Partial Oxidation, *Catal. Today*. 174 *(1):*135-140 (2011).

[6] Zhao Q., Liu Q., Han J., Lu Sh., Su Y., Song Ch., Ji N., Lu X., Ma D., Cheung O., The effect of cerium incorporation on the catalytic performance of cobalt and manganese containing layer double oxides for acetone oxidation, *J. Chem. Technol. Biotechnol, 94 (12):* 3753-3762 (2019).

[7] Lin J., Chen Y., Liu X., Chen X., Zheng Y., Huang F., Xiao Y., Zheng Y., Jiang L., Microstructural Property Regulation and Performance in Methane Combustion Reaction of Ordered Mesoporous Alumina Supported Palladium-Cobalt Bimetallic Catalysts, *Appl. Catal. B*, 263 *(12):* 118269-318 (2020).

[8] Hosseini S.A., Majidi V., Abbasian A.R., Photocatalytic desulfurization of dibenzothiophene by $NiCo_2O_4$ nanospinel obtained by an oxidative precipitation process modeling and optimization, *J. Sulphur Chem. 39(2):* 119-129 (2018).
[9] Kaedi F., Yavari Z., Asmaei M., Abbasian A. R, Noroozifar M., Ethanol electrooxidation on high performance mesoporous $ZnFe_2O_4$ supported palladium nanoparticles, *New J. Chem. 43 (9):* 3884-3890 (2019).

[10] Chen Y., Niu H-J., Feng Y-G., Wu J-H., Wang A-J., Huang H., Feng J-J., Three-dimensional hierarchical urchin-like PdCuPt nanoassembles with zigzag branches: A highly efficient and durable electrocatalyst for formic acid oxidation reaction, *Appl. Surf. Sci. 510 (4):*145480-8 (2020).

[11] E. Wang, J. Xu, T. Zhao, Density functional theory studies of the structure sensitivity of ethanol oxidation on palladium surfaces, *J. Phys. Chem. C 114 (23):* 10489-10497 (2010).

[12] Cao J-L., Shao G-S., Ma T-Y., Wang Y., Ren T-Zh., Wu Sh-H., Yuan Zh-Y., Hierarchical meso–macroporous titania-supported CuO nanocatalysts: preparation, characterization and catalytic CO oxidation, *J. Mater. Sci. 44:* 6717–6726 (2009).

Electrooxidation of Ethanol on the Surface of Palladium-Platinum Electrocatalysts Promoted with Porous Magnesium Ferrite

Fariba Kaedi [a], Parisa Shahoozehi [b]*, Zahra Yavari, Ahmad Reza Abbasian

[a] *Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, P.O. Box 98135-674, Iran*

[b] *Renewable Energies Research Institute, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran*

Abstract:

Reducing the price and increasing the performance of electrocatalysts are the two main parameters in polymer fuel cells. For this purpose, noble metals are placed on different supports. Stable structure, large surface area and good electronic and geometric properties are the criteria for selecting a suitable support for electrocatalysts. In the present study, magnesium ferrite powder ($NiFe_2O_4$) was synthesis by co-precipitation method. Scanning electron microscopy (SEM) confirmed the sponge-like structure and X-ray diffraction (XRD) technique confirmed the spinel structure of the support. This substrate was then applied to palladium-platinum (Pd-Pt) nano-catalysts. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamprometry (CA) techniques were used to evaluate the efficiency of this modified electrocatalyst. The results showed that the introduced oxide support was able to increase the electrolytic active sites of the noble metal with its sponge structure. Therefore, the electrochemically active surface area of the electrocatalyst on the support (1020.83 $m^2.g^{-1}$) was much higher than that of the support-less electrocatalyst (142.76 $m^2.g^{-1}$). This modified electrocatalyst was also able to provide significant current for oxidation of ethanol (1125.98 $mAmg^{-1}_{Pd}$). This increase was attributed to the presence of oxygen in the ferrite structure and the creation of an oxidation and reduction cycle between Fe^{2+} and Fe^{3+}, which removed the electrocatalytic poisoning intermediates from the surface of modified electrocatalysts.

Keywords: Ethanol Electrooxidation; Noble Metal; Spinel; Magnesium Ferrite.

---

*Corresponding author: Faribakaedi73@gmail.com.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۴۲

بررسی سینتیکی حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ از پساب به روش فرایند اکسیداسیون پیشرفته $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

محمدحسین رسولی فرد[۱]، میرسعید سید دراجی [۲]،رقیه اسمعیلی[۳]

۱- استاد رشته شیمی کاربردی ، گروه شیمی ،دانشکده علوم ، دانشگاه زنجان ، زنجان
۲- دانشیار رشته شیمی کاربردی ، /گروه شیمی ، دانشکده علوم ، دانشگاه زنجان ، زنجان
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی کاربردی ، گروه شیمی ، دانشکده علوم ، دانشگاه زنجان ، زنجان

چکیده: *رنگهای سنتزی به طور گسترده در صنایع مورد استفاده قرار میگیرند تصفبه پساب های تولید شده در این صنایع برای پژوهشگران چالش بزرگ بوده است . متداول ترین روش برای حذف باقی مانده ترکیبات آلی موجود در آب، هوادهی و جذب سطحی توسط کربن فعال است. فرآیند های مذکور قادر به تخربب و نابودی آلاینده های آلی نبوده و فقط محل آلاینده ها را عوض نموده و آن را از فاز مایع به فاز جامد منتقل و پساب جدیدی ایجاد می نماید که مشکلات عدیده ای دارد. استفاده از روشهای اکسایش شیمیایی در تصفیه آب، مانند روش اکسایش پیشرفته (AOPs) برای آلاینده های آلی می تواند موثر واقع گردد. در این روش با تولید رادیکالهای بسیار فعال با قابلیت اکسید کنندگی بالا مانند رادیکالهای هیدروکسیل ساختار ترکیبات آلی تخریب می گردد. بررسی سینتیک و مدل سازی سینتیکی فرایندهای اکسیداسیون ا نیز در هرچه بهتر انجام شدن آنها اهمیت دارد .. در این تحقیق به میزان حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ مورد استفاده در صنایع نساجی از طریق فرایند فوتواکسیدایونی* $UV\backslash S_2O_8^{2-}$ *پرداخته شده و تاثیر متغیرهای موثر بر میزان حذف از جمله غلظت پراکسی، غلظت اولیه رنگزا ، دماو pH بررسی گردید و سپس مدل سازی سینتیکی فرایند با نرم افزار Table 2D صورت گرفته و مدل سینتیکی ارایه شده است*

واژه های کلیدی: *اکسایش پیشرفته ،سینتیک ، تصفیه پساب*

مقدمه

سالانه ۷۰۰۰۰تن رنگزا که در جهان تولید می شود ۱۵% آن در طی فرآیند رنگرزی از دست رفته و وارد پساب می های نساجی گردد .ورود این پسابهای رنگی به محیط زیست منبع آلودگی زیبایی شناسی و اتریفیکاسیون بوده و می واکنش توانند منشاء محصولات جانبی خطرناک باشند که از طریق اکسیداسیون، هیدرولیز و یا واکنش های شیمیایی دیگر در فاز پساب تولید گردند . همچنین از برخی رنگزاهای آزو و مواد اولیه آنها به دلیل تولیدآمین های آروماتیک که سمی برای انسان و سرطان می زا باشند . بنابراین تصفیه پساب از اهمیت زیادی برخوردار است . از اینرو یافتن روش های مؤثر برای تصفیه پساب ضروری به نظر می رسد که یکی از آنها روش اکسیداسیون نوری پیش رفته می باشد .[۱و۲] این فناوری در دهه اخیر پیشرفت قابل توجه ای داشته و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب دارد. به ویژه پساب های حاوی مقادیر کم مواد آلی که روش های متداول تصفیه، مانند تصفیه قادر، بیولوژیکی به حذف این ترکیبات نیستند .از این رو اگر این روش به صورت درست اعمال شود آب تصفیه شده حتی قابل شرب نیز

*Esmailynegin@gmail.com

می شود.اگرچه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به گروههای متعددی تقسیم می شوند ولی ویژگی مشابه همه آنها تولید رادیکال های بسیار.قوی هیدروکسیل است اکسنده هایی نظیر H_2O_2،$KMnO_4$،و O_3 به طور وسیعی در آزمایشگاههای کنترل کیفیت مورد استفاده قرار گرفته و آزمایش شده اند.

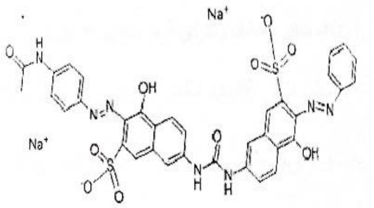
H2O2 پتانسیل اکسایش بالایی(E = ۱/۸۷V) دارد و به طور غیر گزینشی با تمام آلاینده های آلی واکنش می دهد. ازن نیز یک اکسنده قوی (E =۲/۰۷V)بوده و عملکرد آن تاحدودی گزینشی و با ترکیبات غنی از الکترون است . اما تهیه یک منبع تغذیه مناسب برای تولید O_3 در صنایع مشکل است. در مقایسه با H_2O_2 و O۳ ،$KmnO_4$، پرمنگنات تقریبا پایدارتر است (E=۱/۶۸V)با این وجود در مقایسه O_3, H_2O_2 ، اکسایش آلاینده ها به وسیله پرمنگنات محدودتر است زیرا به طور گزینشی با ترکیبات کلردار غیر اشباع واکنش می دهد اخیرا یون‌پراکسی دی سولفات به عنوان یک اکسنده متناوب در شیمی اکسایش آلاینده ها توجه فراوانی را به خود جلب کرده است. یون پراکسی دی سولفات به عنوان اکسنده قوی با پتانسیل اکسایش (E=۲/۰۷V ب)ه طور گسترده ای در بسیاری از فرایندهای صنعتی نظیر پلیمریزاسیون و اکسیداسیون سطح فلز، در پالایش سیالات هیدرولیک در صنعت نفت یا به عنوان آغازگر واکنش در صنایع پتروشیمی به کار می رود[۳و۴]

بررسی سینتیک واکنش ها هم در روند واکنش تاثیر بسزایی دارد . متدوالترین روش برای تعیین سرعت واکنش ها مبتنی بر تعیین غلظت یکی از اجزا بر حسب زمان است .

بخش تجربی

رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ که در جدول ۱ مشخصات آن ارایه شده است خریداری شد و آمونیوم پراکسی دی سولفات و اتانول با درصد خلوص تهیه شدند . محلولهای با حجم ۵۰ ml حاوی غلظت های معین از رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ و پراکسی دی سولفات به محل واکنش که در معرض نور ماورابنفش قرار داشت وارد شدند . در طول فرایند محلولهای مورد آزمایش در دمای کنترل شده قرارگرفتند . در فواصل زمانی مختلف فرایند فوتواکسایش از محلولها نمونه برداری کرده و جذب آنها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۵۱۴ نانومتر خوانده شده ودر نهایت میزان حذف رنگزا $c\backslash c_0$ به صورت تابعی از زمان رسم شده است در مرحله بعد با استفاده از رابطه $\ln c\backslash c_0 = kt$ ثابت سرعت سینتیکی محاسبه و مشتق نمودار به عنوان سرعت سینتیکی در نرم افزار table 2D بر حسب زمان رسم شده و نمودار سرعت و معادله سرعت واکنش محاسبه شذه و مدل سینتیکی بر حسب پارامترهای موثر ارایه گردید . [۵و۶و۷]

جدول ۱ . بررسی ویژگی های رنگزای قرمز مستقیم ۲۳

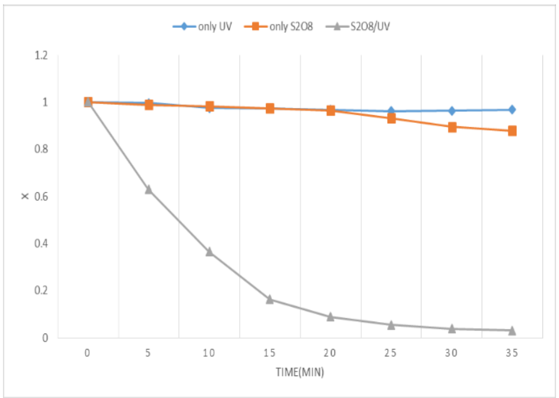
Colour Index	C.I.Direct Red 23
Color Index Number	29160
Number of Azo group	two
Molecular structure	
Type	Dianionic
Molecular Formula	$C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$
λ_{max} (nm)	507
Molecular weight (g/mol)	813.72

نتایج و بحث

بررسی اثر UV تنها و $S_2O_8^{2-}$ تنها در مقایسه با $UV\backslash S_2O_8^{2-}$ در میزان تخریب رنگزا

تغییرات جذب رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ برحسب زمان برای آزمایش های انجام گرفته در حضور UV تنهاو $S_2O_8^{2-}$تنها در مقایسه با هردو در شکل زیر نشان داده شده است . همانطور که مشاهده میشود تغییر قابل ملاحظه ای در میزان حذف رنگزا در حضور UV و $S_2O_8^{2-}$تنها وجود ندارد در حالیکه در سیستم

$UV\backslash S_2O_8^{2-}$ تابش نور UVبر پرسولفات منجر به فعال شدن پراکسی دی سولفات و تولید رادیکالهای آزاد سولفات که مسبب تخریب رنگزا هستند می شود و بر اثر آن حذف مطلوب رنگزا اتفاق می افتد .



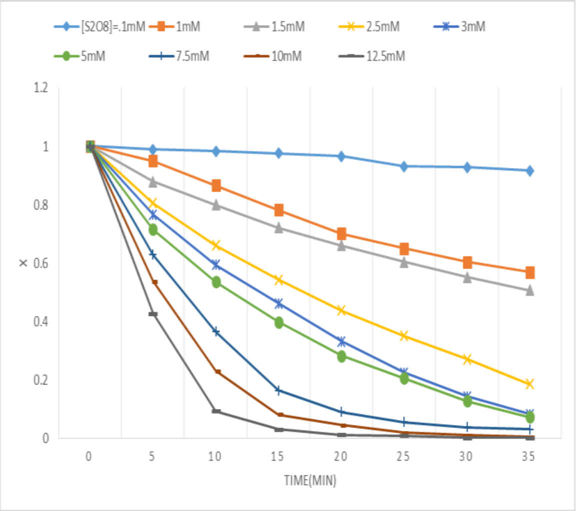
شکل ۱-بررسی تاثیر UV تنها و $S_2O_8^{2-}$ تنها در مقایسه با $UV\backslash S_2O_8^{2-}$ در میزان تخریب رنگزا

UV=۳۰W $[S_2O_8^{2-}]$= ۷,۵ mM $[DR23]_o$=۲۰mgl-1 pH_o=natural T=۲۵°C

بررسی اثر غلظت اولیه ی آمونیوم پراکسی دی سولفات بر کارایی فرایند $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

نتایج حاصل از انجام آزمایشات مربوطه در داخل محفظه UV با فاصله ثابتی از لامپ نسبت به محل قرارگیری نمونه در داخل محفظه برابر ۲۰ cm در شکل ۲ به نمایش در آمده است . نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت پراکسی از ۰,۱ تا ۱۲,۵ mM میزان حذف افزایش می یابد این افزایش با توجه به افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل و رادیکال سولفات در اثر افزایش غلظت پراکسی دی سولفات قابل توجیه می باشد .

غلظت mM۷,۵ حذفی منطقی با شیب سرعت مناسب و دستیابی به نود و یک درصد حذف پس از گذشت ۲۰ دقیقه است . از شکل مشاهده می شود با افزایش غلظت به بیش از ۷,۵ میلی مول میزان حذف رنگزا تغییر محسوسی نمی یابد . این را میتوان اینگونه توجیه کرد که افزایش غلظت $S_2O_8^{2-}$ با توجه به تولید رادیکالهای هیدروکسیل در اثر فرایند هیذرولیز افزایش می یابد . افزایش غلظت رادیکالهای هیدروکسیل باعث تولید پراکسید هیدروژن می گردد و با کاهش رادیکال هیدروکسیل میزان حذف رنگزا کم می شود .همچنین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن خود پراکسید به عنوان روبشگر رادیکال هیدروکسیل عمل کرده و از غلظت آن در محیط می کاهد بنابراین کارایی سیستم در غلظت های بالای پرسولفات در حد انتظار افزایش نمی یابد .



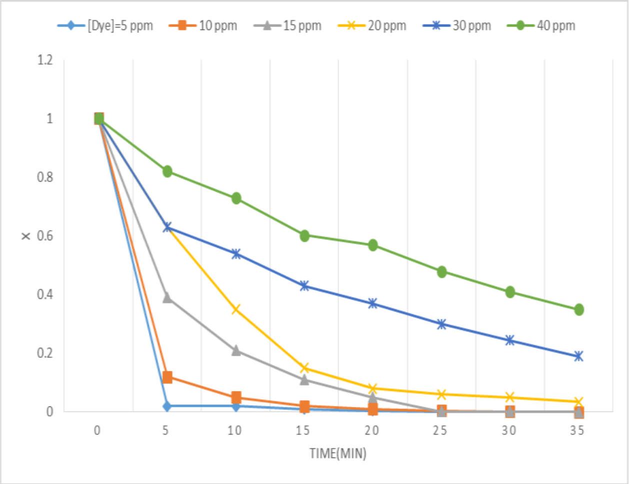
شکل ۲ .بررسی تاثیر غلظت اولیه پراکسی دی سولفات بر حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳

UV=۳۰w $[DR23]_o$=۲۰ mgL-1 pH_o=natural T= ۲۵c

بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر میزان کارایی فرایند $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است . از این شکل چنین برمی آید که با افزایش غلظت رنگزا از میزان حذف رنگ کاسته می شود . از آنجا که غلظت اولیه پراکسی دی سولفات ثابت است زمانیکه غلظت رنگزا افزایش می یابد متناوب با آن سرعت تولید رادیکالهای سولفات و هیدروکسیل افزایش نمی یابد . بعلاوه غلظت بالای رنگزا از نفوذ نور UV به عمق محلول جلوگیری می کند و در واقع شبیه یک فیلتر نوری عمل کرده و در پی آن سرعت تولید رادیکالهای سولفات که بر اثر برخورد

فوتون به ذرات $S_2O_8^{2-}$ موجود در محلول تولید می شود کاهش می یابد . بنابراین به دلیل ناکافی بودن عامل اکسنده سرعت تخریب رنگزا کاهش یافته و از میزان حذف کاسته می شود .

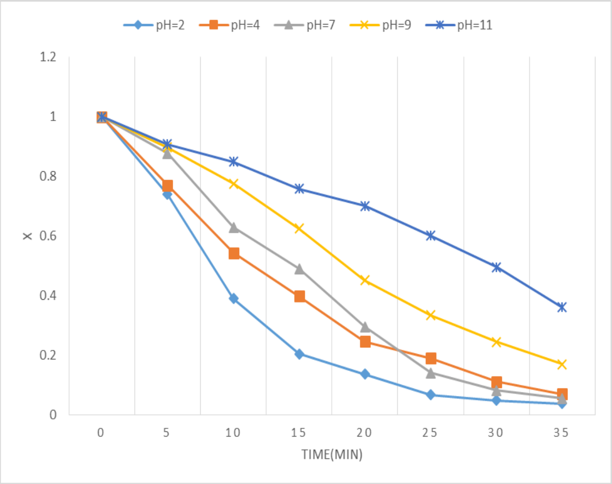


شکل۳. بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳

UV=۳۰W [S2O82-]o= ۷,۵mM pHo=natural T= ۲۵C

بررسی اثر میزان pH اولیه بر کارایی فرایند $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

نتایج حاصل به بررسی pH اولیه بر میزان حذف در شکل۴ . جمع آوری شده است . با توجه به شکل ملاحظه می شود که میزان و شدت حذف رنگزا در pHهای اسیدی نسبت به pH های خنثی و قلیایی بیشتر است و ماکزیمم حذف در pH=2 اتفاق می افتد و با افزایش pH از میزان تخریب رنگزا کاسته می شود . در pH=2 ۹۶ ٪ رنگزا و در pH=11 ۶۳,۸٪ رنگزا در مدت زمان ۳۵ دقیقه حذف شده است . همانطور که قبلا بیان شد محیط و شرایط اسیدی می تواند تولید رادیکالهای سولفات را کاتالیز کند . پس در شرایط اسیدی به علت تولید رادیکالهای سولفات بیشتر و کارایی بیشتر آنها نسبت به شرایط خنثی و قلیایی میزان حذف رنگزا افزایش می یابد .

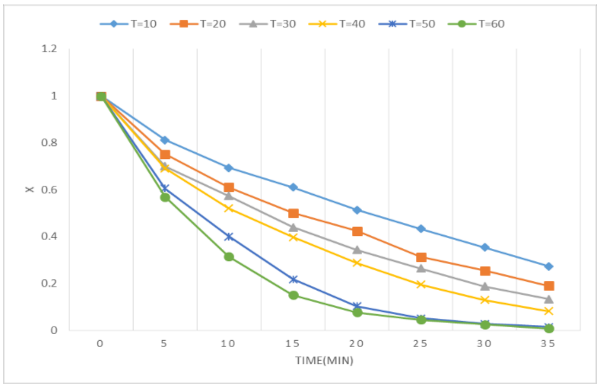


شکل ٤ .بررسی اثر pH اولیه بر میزان حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳

UV=۳۰W [S2O82-]o= ۷,۵mM [DR23]o=۲۰ mgL-1 T=۲۵ C

بررسی اثر میزان دما بر کارایی فرایند $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

نتایج حاصل از بررسی تاثیر دماهای مختلف در غلظت ثابت از پراکسی دی سولفات و رنگزا در شکل ۵ آورده شده است . نتایج گواه از این مطلب دارد که با افزایش دما میزان حذف رنگزا افزایش می یابد . افزایش دما با توجه به معادله آرنیوس $k= A\ exp(-Ea/RT)$ با افزایش ثابت سرعت واکنش (K) و تبدیل یونهای اکسنده پراکسی دی سولفات به رادیکالهای سولفات با قدرت اکسندگی بیشتر موجب حذف موثرتر رنگزا می شود .



شکل ۵. بررسی تاثیر دما بر حذف رنگزای مستقیم ۲۳

[S2o82-]= ۷,۵ mM [DR23]=۲۰mgl-1 pH=natural

بررسی سینتیک حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ طی فرایند $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

بررسی سینتیک حذف قرمز مستقیم ۲۳ طی فرایندهای فتواکسیداسیونی $UV\backslash S_2O_8^{2-}$ انجام شده است .برای به دست آوردن این مدل سینتیکی ابتدا پارامترهای دخیل در سرعت واکنش که قابل اندازه گیری بودند شناسایی شدند و سپس نمودار سرعت واکنش بر حسب پارامتر رسم شد . پارامترهایی که در این مدل وارد می شوند، عبارتند از : غلظت آلاینده ، غلظت پراکسی دی سولفات آمونیوم و pH . شرایط عملیاتی مورد استفاده در این بخش برای ارایه مدل سینتیکی در جدول ارایه شده است .

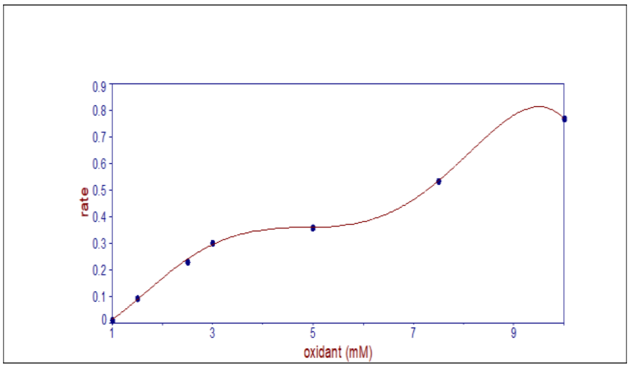
جدول ۲. شرایط عملیاتی مورد استفاده در ارایه مدل سینتیکی حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ طی فرایند UV\S2O82-

parameter	oxidant mM	[RED23] ppm	pH
	۲-۱۰	۵-۴۰	۲-۱۱

اثر غلظت اولیه ی پراکسی دی سولفات

همانطوری که در شکل نشان داده شده است با افزایش مقدار اکسنده به علت افزایش رادیکالهای موجود در واکنشگاه سرعت واکنش افزایش می یابد ، این افزایش در ابتدا به علت محدود بودن تعداد رادیکالها و هم چنین برخورد رادیکال های تولیدی با مولکول های رنگزا دارای شیب تندتری است اما با افزایش غلظت اکسنده احتمال برخورد رادیکال ها و نیز تولید محصولات فرعی واکنش بالا می رود و بنابراین منحنی دارای شیب کندتر و مقداری منفی می شود . معادله ی نشان دهنده ی رابطه ی میان سرعت واکنش و غلظت اکسنده است :

$$r_1 = -0.023 - 0.1\ [S_2O_8^{2-}] + 0.19\ [S_2O_8^{2-}]^2 - 0.06\ [S_2O_8^{2-}]^3 + 0.007\ [S_2O_8^{2-}]^4 - 0.002\ [S_2O_8^{2-}]^5$$



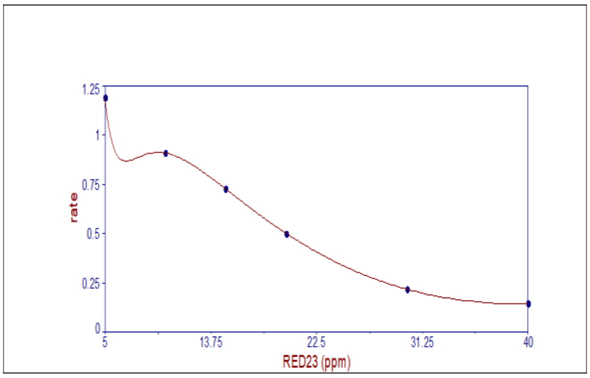
شکل ۶. اثر غلظت پراکسی دی سولفات بر روی سرعت واکنش

UV=۳۰ W, $[RD23]_0$=۲۰ mgl-1 , pH_0=natural , T=۲۵ ^{0}C

اثر غلظت اولیه ی قرمز مستقیم ۲۳

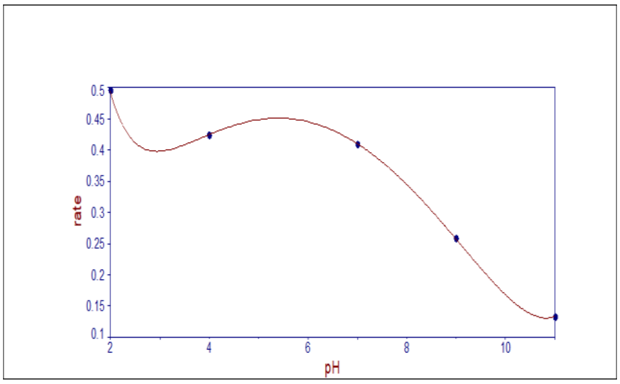
اثر مقادیر مختلف از غلظت اولیه ی رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ بر روی سرعت واکنش در شکل ۷ نشان داده شده است . شکل نشان می دهد با افزایش غلظت رنگزا به دلیل حضور مولکولهای رنگزا و ثابت بودن غلظت پراکسی دی سولفات سرعت واکنش کاهش می یابد . چون بعد از مدتی تعداد مولکول های رنگزا بیش از رادیکال های موجود در واکنشگاه خواهد بود ، پس سرعت واکنش بیشتر کاهش می یابد . رابطه ی میان سرعت واکنش و غلظت اولیه ی رنگزا در معادله ی ارایه شده است :

$$r_2 = 8.5 + 0.07\ [RD23] - 2.9\ln[RD23] - 62.3\frac{\ln[RD23]}{[RD23]^2} + 17.09e^{-[RD23]}$$



شکل ۷. اثر غلظت رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ بر روی سرعت واکنش

UV= ۳۰ W , $[S_2O_8^{2-}]$= ۷،۵ mM, pH0=natural , T= ۲۵C



شکل ۸.. اثر pH بر روی سرعت واکنش

UV=۳۰ W, $[RD23]_0$=۲۰ mgl-1 , $[S2O82-]_0$=۷,۵ mM , T=۲۵ ^0C

اثر pH واکنش

اثر pH واکنش بر روی سرعت آن در شکل ۸ نشان داده شده است . همانطوری که در شکل مشاهده می شود در pH های اسیدی از ۲ تا حدود ۷ سرعت واکنش در حال افزایش می باشد و با بیشتر شدن pH و پیش رفتن به pH های قلیایی سرعت واکنش کاهش می یابد ، افزایش سرعت واکنش در محدوده ی اسیدی به دلیل تولید هرچه بیشتر رادیکال های هیدروکسیل است و در محدوده بازی چون احتمال برخورد رادیکال ها با یکدیگر بیشتر می شود ، سرعت واکنش کاهش می یابد . رابطه ی میان pH و سرعت واکنش در معادله ی آمده است :

$$r_3 = 1.76 - 0.0038\, pH^2\, 2 \ln pH + 3.67 e^{pH} - 3.62 \frac{\ln pH}{pH}$$

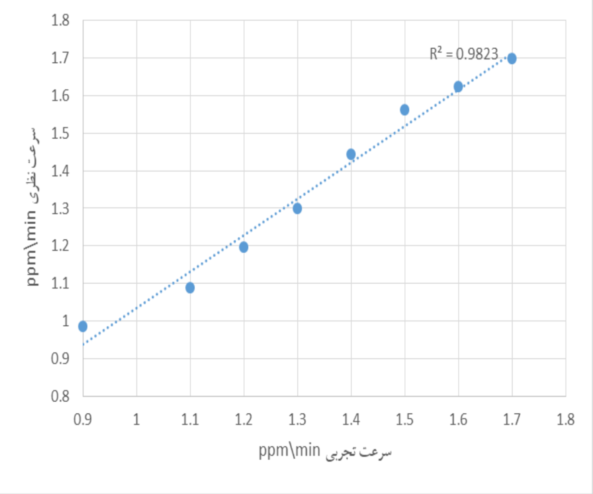
مدل سازی سینتیک حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ طی فرایند $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

جهت ارایه ی مدت سینتیکی از روابط به دست آمده در بخش پیشین که ارتباط بین سرعت واکنش و عوامل موثر در آن واکنش را نشان می دهد ، استفاده می کنیم . مکانیسم این واکنش از مکانیسم شبه موازی پیروی می کند .

$$\begin{aligned} r = & -0.023 - 0.1\ [S_2O_8^{2-}] + 0.19\,[S_2O_8^{2-}]^2 \\ & - 0.06\,[S_2O_8^{2-}]^3 \\ & + 0.007\ \ [S_2O_8^{2-}]^4 \\ & - 0.002\ \ [S_2O_8^{2-}]^5 + \ 8.5 \\ & + 0.07\,[RD23] \\ & - 2.9 \ln[RD23] \\ & - 62.3 \frac{\ln[RD23]}{[RD23]^2} \\ & + 17.09 e^{-[RD23]} + 1.76 \\ & - 0.0038\, pH^2\, 2 \ln pH \\ & + 3.67 e^{pH} - 3.62 \frac{\ln pH}{pH} \end{aligned}$$

مقایسه مدل سینتیکی ارایه شده با داده های تجربی

همانطور که نمودار نشان می دهد سرعت واکنش پیش بینی شده توسط معادله ی قبل با نتایج حاصل از داده های تجربی (با ضریب هم بستگی ۰٫۹۸۲۳) انطباق مناسبی را نشان می دهد



شکل ۹. مقایسه ی مدل سینتیکی ارایه شده با داده های تجربی برای واکنش حذف رنگزای قرمز مستقیم ۲۳ طی فرایند $UV\backslash S_2O_8^{2-}$

نتیجه گیری

با توجه به نیاز روز افزون به آب روش های نوین صنعت تصفیه ی آب می تواند راهگشای مناسبی در جهت نیل به این اهداف باشد . روش های اکسیداسیون پیشرفته به عنوان روشی نوین و مطمئن می تواند نقش بسزایی در راستای تحقق اهداف زیست محیطی به ویژه در زمینه ی صنعت تصفیه آب داشته باشد. معادلات سینتیکی به دست آمده از مدل سازی انجام گرفته در فرایندهای مورد استفاده در این پژوهش در فتوراکتور ناپیوسته به خوبی اثر پارامترهای عملیاتی نظیر غلظت رنگزا ، غلظت اکسنده و pH را پیش بینی می نماید .

منابع

[1] Talaiekhozani A., Mosayebi MR., Fulazzaky MA. Combination of TiO_2 microreactor andelectroflotation for organic pollutant removal fromtextile dyeing industry wastewater , *Alexandria Engineering Journal* ., 59: 549-563 (2020).

[2] Hasanpour M., Hatami M. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study, *Journal of Molecular Liquids*., 309:1130-1136 (2020).

[3] Huang K.C., Zhao Z., Hoag G.E., Dahmani, A., Block P. A. “Degradation of volatile organic compounds with thermally activated peroxydisulfate oxidation.” *Chemosphere*, 61: 551-560 (2005).

[4] Salari D., Niaei A., Aber S., Rasoulifard, M.H. The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/S_2O8_2– process in a rectangular continuous photoreactor. *J. Hazard. Mater., 166:* 61-66 (2009).

[5] Bauer C., Jacques P., Kalt A., Photochem. Photobiol. *A: Chem. 140:* 87 (2001) .

[6] Vinodgopal K., Bedja I., Hotchandani S., Kamat P.V., *Langmuir 10*: 1767 (1994).

[7] Levenspiel O., Chemical Reaction Engineering., Third Editio (1999).

Kinetic Study of Removal Direct Red 23 from Wastewater by Advanced Oxidation Processes UV\$S_2O_8^{2-}$

Mohammad Hossein Rasoulifard [a] Saeed Dorraji [b] Roghayye Esmaily [c]

[a] *Dept. of Chemistry and Environmental Sciences, Faculty of Sciences, Zanjan University, Zanjan*

[b] *Dept. of Chemistry and Environmental Sciences, Faculty of Sciences, Zanjan University, Zanjan*

[c] *Dept. of Chemistry and Environmental Sciences, Faculty of Sciences, Zanjan University, Zanjan*

Abstract*:*

Azo dyes represent the largest class of textile dyes in industrial use. The conventional methods used in sewage treatment, such as primary and secondary treatment system, are insufficient in removing of dyeing and finishing agent. For example, adsorption and chemical coagulation processes are two common techniques of wastewater treatment. However, these methods merely transfer dyes from the liquid to solid phase causing secondary pollution and requiring further treatment. Advanced oxidation processes (AOPs) are alternative techniques of destruction of dyes and many other organics in wastewater and effluents. The potential of alternative AOPs to improve the removal performance is always of interest and the photochemical oxidant, peroxydisulfate, could be a good candidate for such a purpose. Peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) is a strong oxidant (E_0=2.05 V) which has been used widely in the prtroleum industry. In this work, the kinetic of the oxidation Direct Red 23 with UV\peroxidisulfate prosses has been investigated. Kinetic model for the decolorization of Direct Red 23 by the combination of peroxydisulfate and UV radiation were developed based on experimental result and known chemical and photochemical reaction. The rate reaction was rising with peroxydisulfate concentration, dyes concentration and pH for UV\$S_2O_8^{2-}$ process.

Keywords: Advanced oxidation process; Kinetic; Direct Red 23

*Corresponding author: Esmailynegin@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۴۳

تثبیت کمپلکس‌های مس(II) با لیگاندهای پینسری NNN بر روی بسترهای تیتانیوم دی اکسید و منیزیم اکسید

میترا اسفندیاری، گلنوش هوایی، غلامحسین محمدنژاد*

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، ایران

چکیده: *در این پژوهش لیگاندهای پینسری NNN تثبیت شده بر روی بسترهای تیتانیوم دی‌اکسید و منیزیم اکسید از طریق پیوند شیمیایی سیانوریک کلرید و بسترهای عامل‌دار شده با گروه آمین و پس از آن جایگزینی گروه‌های کلر آن با ۲-آمینوپیریدین تهیه شدند. در ادامه گزارشی از سنتز و شناسایی کمپلکس‌های مس(II) این لیگاندهای تثبیت شده ارائه و به مقایسه بین عملکرد دو بستر برای تثبیت این کمپلکس‌ها پرداخته می شود. طیف سنجی‌های ATR-FTIR و ICP/OES وآنالیز عنصری برای شناسایی ترکیب‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.*

واژه های کلیدی: *کمپلکس‌های پینسری NNN، تری‌آزین، ۲-آمینوپیریدین، تثبیت، تیتانیوم دی‌اکسید، منیزیم اکسید*

مقدمه

لیگاندهای پینسر نام رایج لیگاندهای سه دندانه‌ایی است که در آن سه اتم غیرفلزی با ایجاد دو ناجورحلقه پنج یا شش عضوی و یا هیبریدی از این‌ها به‌صورت کمربندی به مرکز فلزی پیوند می‌شوند و کمپلکس‌های پینسر را تشکیل می‌دهند، که نام-گذاری این لیگاندها نیز از طریق سه اتم دهنده آن‌ها (سه اتم غیرفلزی) است. ساختار مسطح، سخت و محکم این لیگاندها سبب شده تا کمپلکس‌هایی که از این نوع لیگاندها به‌دست می‌آیند در برابر گرما و رطوبت از خود مقاومت بالایی نشان دهند.

یکی از مهم‌ترین کاربردهای کمپلکس‌های پینسر، استفاده از آن-ها به‌عنوان کاتالیست همگن در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی از جمله هیدروژن زدایی از آلکان‌ها، آریل‌دار کردن کتون‌ها، کاهش استر به الکل متناظر و جذب CO_2 است. از دیگر کاربردهای کمپلکس های پینسر می توان به استفاده به عنوان حسگر، سوئیچ ملکولی و تخریب DNA به‌عنوان یکی از روش-های مهار سرطان اشاره کرد [۲-۱] .

کاتالیست‌ها می توانند انرژی تولید انتخابی فرآورده را با ارائه یک مسیر مناسب کاهش دهند. کاهش زمان، انرژی و مرحله‌های جداسازی فرآورده از ویژگی‌های اصلی واکنش‌های

*mohammadnezhad@iut.ac.ir

کاتالیستی مطلوب بوده، که منجر به یک فرایند کلی با افزایش پایداری محیطی می‌شود. از برتری‌های سیستم کاتالیستی همگن می‌توان به گزینش‌پذیری شیمیایی و فضایی بالا و دسترسی مناسب به مکان‌های کاتالیستی و فعالیت بالا اشاره کرد، در صورتی که ویژگی‌های سیستم کاتالیستی ناهمگن، جداسازی آسان از محیط واکنش، دامنه انتخاب وسیع برای بستر مورد استفاده، کاربرد در چرخه‌های پیوسته و مکرر و مقاومت و پایداری در شرایط عملیاتی است. با هدف ادغام برتری‌های هر دو روش کاتالیستی همگن و ناهمگن، تثبیت کاتالیست‌های همگن بر روی بسترهای جامد معدنی به یک چالش اقتصادی-زیستی تبدیل شده است [۴-۳].

کمپلکس‌های فلزی، حاوی لیگاندهای پینسر با سه اتم دهنده نیتروژن به هوا و یا رطوبت حساس نبوده و سمیت کم‌تر و بازیافت راحت‌تری نسبت به کمپلکس‌های پایه فسفینی داشته و نیز پایداری بیشتری در دماهای بالا از خود نشان می‌دهند. در ابتدا کمپلکس‌های پینسر NNN بر روی نانوذره‌های مغناطیسی سیلیکا، چهارچوب آلی-فلزی و نانولوله‌های مغناطیسی تثبیت شدند. سپس، تثبیت آن بر روی بستر مغناطیسی، سیلیکا متخلخل (SBA-15)، نانوذره‌ی مغناطیسی سیلیکا و بستر مغناطیسی عامل‌دار شده با پلیمرهای شاخه ای گزارش شدند [۹-۵]. در ادامه تثبیت کمپلکس‌های پینسر NNN بر روی بستر تیتانیوم دی اکسید و منیزیم اکسید مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) یکی از مهمترین و پرکاربردترین کاتالیست ها به شمار می آید. نانو TiO_2 به‌دلیل دارا بودن ویژگی های کاتالیستی قوی از جمله پایداری بالا به‌همراه ویژگی‌های دیگر مانند عدم سمیت، ارزان بودن و در دسترس بودن به‌عنوان یک کاتالیست بی همتا مطرح شده‌است و به‌طور وسیع در زمینه‌های مختلف از جمله پاکسازی آب، فعالیت ضد سرطانی، حذف آلودگی از هوا و نیز در سلول‌های خورشیدی به‌کار گرفته شده است [۱۰].

نانوساختارهای مختلفی از ترکیب منیزیم اکسید (MgO) با به-کارگیری روش‌های حالت جامد، سل-ژل و پیرولیز حرارتی تهیه شدند و در هر مورد شرایط بهینه به دست آمد. با توجه به جذب سطحی قابل توجه نانوساختارهای منیزیم اکسید درحذف بسیاری از آلاینده‌های آلی، کاربردهای مختلف آن در پزشکی، صنایع غذایی و کشاورزی، این بستر بسیار مورد توجه قرار گرفت. از ویژگی‌های دیگر آن می‌توان به ارزان بودن، زیست‌سازگاری و غیر سمی بودن اشاره کرد [۱۱].

بخش تجربی

ماده‌ها

منیزیم اکسید، تیتانیوم دی‌اکسید P-25، آمینوپروپیل‌تری-اتوکسی‌سیلان، دی‌ایزوپروپیل‌اتیل‌آمین، سیانوریک‌کلرید، ۲-آمینوپیریدین و نمک مس(II)کلرید دوآبه از شرکت مرک خریداری شد. حلال‌های استون، تتراهیدروفوران، متانول، دی-کلرومتان، تولوئن، دی‌اتیل‌اتر و استونیتریل از شرکت مجللی خریداری شد. حلال‌های تولوئن، تتراهیدروفوران و استونیتریل پس از آب‌زدایی شدن با معرف‌های مناسب و تقطیر مورد استفاده قرار گرفت. سدیم و بنزوفنون از شرکت مرک و P_2O_5 از شرکت لوبال شیمی خریداری شد.

دستگاه‌ها

طیف‌های فرو سرخ با دستگاه VERTEX 70 ATR-FTIR ثبت شدند. ICP/OES به‌وسیله دستگاه Perkin Elmer, Optima 7300DV انجام شد. لازم به ذکر است که با توجه به این‌که ترکیب‌های اولیه و فرآورده‌های هر مرحله به اکسیژن و رطوبت هوا حساس بودند تمام واکنش‌ها با استفاده از سیستم شلنک و در جو خنثی انجام شدند.

خالص سازی حلال‌ها

حلال‌های تتراهیدروفوران، تولوئن و استونیتریل پیش از مصرف آب‌زدایی شدند. برای آب‌زدایی از حلال‌های آلی تولوئن و تتراهیدروفوران از سدیم استفاده شد. برای آب‌زدایی ۵۰۰ میلی‌لیتر از این حلال‌ها، نخست حدود ۵ گرم سدیم را به تکه‌های کوچک تقسیم کرده و به حلال افزوده شد. آن‌گاه، به آن حدود ۵۰۰ میلی‌گرم شناساگر بنزوفنون افزوده و رفلاکس انجام شد. در هنگام رفلاکس رنگ محلول زرد رنگ است اما با گذشت زمان رنگ آن به سبز پررنگ یا بنفش تغییر کرده که

نشان دهنده حذف آب و اکسیژن از حلال مورد نظر است. استونیتریل با P_2O_5 آب‌زدایی شد.

سنتز بسترهای عامل‌دار شده با گروه‌های آمین

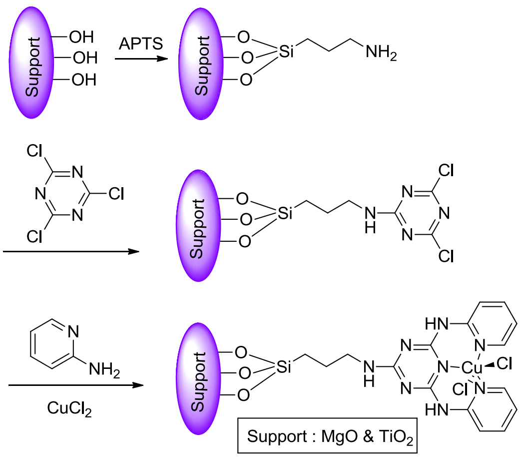
نخست به هریک از بسترهای منیزیم اکسید و تیتانیوم دی-اکسید تولوئن آب‌زدایی شده و آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان افزوده و هر کدام به‌مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شدند. سپس، رسوب‌های سفید رنگ حاصل با سانتریفوژ جدا و پس از سه مرتبه شستشو با ۱۰ میلی‌لیتر از هرکدام حلال‌های استون و دی کلرومتان خشک شدند.

تثبیت لیگاندهای پینسری NNN بر پایه تری‌آزین بر روی بسترهای اکسید منیزیم و اکسید تیتانیوم

با توجه به داده های تجزیه عنصری و تعیین مقدار گروه آمین موجود روی هر یک از بسترها، به مقدار مشخصی از گروه آمین بسترها حلال تتراهیدروفوران آب‌زدایی شده افزوده و در امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس، در حمام یخ به آن سیانوریک کلرید و دی‌ایزوپروپیل‌اتیل‌آمین افزوده و هم‌زده شد. رسوب‌های حاصل (TCT-Support, Support = MgO, TiO_2)، پس از جداسازی با سانتریفیوژ و شستشو با تتراهیدروفوران (چهار مرتبه)، در خلا خشک شدند. سپس، به آن استونیتریل آب‌زدایی شده افزوده و مخلوط حاصل در امواج التراسونیک قرار گرفت. پس از آن ۲-آمینو پیریدین و دی‌ایزوپروپیل‌اتیل‌آمین به محیط واکنش افزوده و مخلوط حاصل رفلاکس شد. رسوب‌های زرد رنگ حاصل (NNN-Support, Support = MgO, TiO_2) پس از جداسازی و شستشو با متانول (پنج بار) در خلا خشک شدند.

تثبیت کمپلکس‌های پینسری مس(II) با لیگاندهای تثبیت شده NNN بر روی بسترهای اکسیدی منیزیم و تیتانیوم

به لیگاندهای تثبیت شده بر روی بسترهای اکسیدی، حلال استون افزوده و در امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس، نمک مس کلرید دوآبه حل شده در استون را قطره قطره به هریک از آن‌ها افزوده و مخلوط حاصل در دمای اتاق هم زده شد. رسوب-های حاصل پس از جداسازی با سانتریفوژ با حلال‌های استون، آب و متانول هر کدام سه مرتبه شستشو داده شده و در خلا خشک شدند. تثبیت لیگاند پینسری NNN بر پایه تری‌آزین بر روی بستر های ذکر شده، در طرح ۱ نشان داده شده است.



طرح ۱ تثبیت لیگاند پینسری NNN بر پایه تری‌آزین بر روی بسترهای تیتانیوم دی‌اکسید و منیزیم اکسید

نتایج و بحث

طیف‌های فروسرخ مربوط به مرحله‌های تشکیل لیگاند پینسر NNN و کمپلکس آن با مس (II) در شکل ۲ نشان داده شده است. در اثر تثبیت سیانوریک کلرید بر روی بستر، نوارهای مربوط به ارتعاش کششی C=N حلقه تری‌آزین (۱۵۶۴، ۱۶۱۰ و ۱۶۶۰ cm^{-1}) علاوه بر پیک‌های مربوط به بستر تیتانیوم‌دی‌اکسید (عددهای موجی ۳۵۰۰، ۱۶۳۰ و ۱۳۸۳ cm^{-1} که به‌ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل و ارتعاش‌های خمشی Ti-OH و پیوند TiO است) و بستر منیزیم اکسید (عددهای موجی cm^{-1} ۳۶۹۷ ،۱۴۱۸ که به‌ترتیب مربوط به کشش H-O-H، ارتعاش‌های کششی متقارن و ناتقارن کربوکسیلات است) قابل مشاهده است که تاییدی بر تثبیت آن‌ها است. در طیف FT-IR نمونه NNN-Support، که حلقه‌های ۲-آمینوپیریدین نیز به بستر اضافه شدند با توجه به افزایش C=N های حلقه پیریدینی، هم‌پوشانی نوارهای مربوط به آن در ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰-۱۵۰۰ بیشتر شده است. قابل

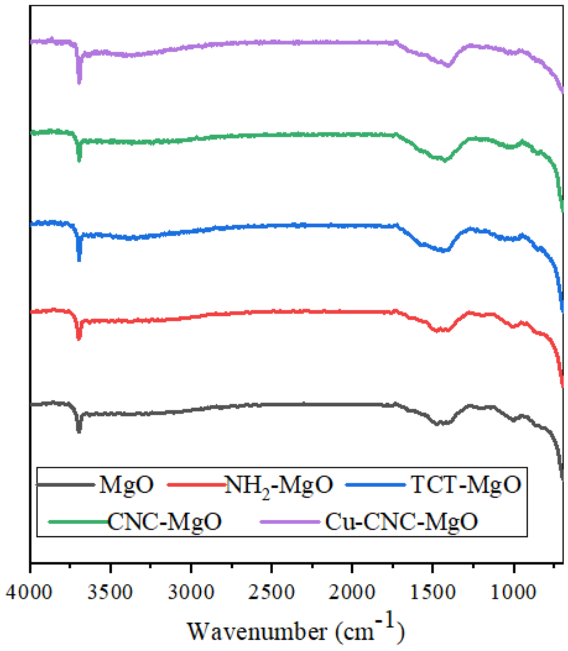
توجه است که طیف FT-IR کمپلکس نسبت به لیگاند تثبیت شده هیچ تغییری نکرده است و نیاز به بررسی بیشتر دارد [۱۱-۱۰].

بررسی تجزیه عنصری

داده‌های حاصل از تجزیه وزن سنجی گرمایی و تجزیه عنصری مرحله‌های تثبیت لیگاند پینسر بر روی بسترهای تیتانیوم دی‌اکسید و منیزیم اکسید در جدول ۱ آورده شده است.

بررسی تجزیه ICP/OES

نخست ۱۰ میلی‌گرم از نمونه‌های Cu-NNN- TiO2 و-Cu NNN-MgO را در حدود ۳۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید حرارت داده تا مس موجود در ترکیب حل شود. سپس، آن را به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده و مقدار مس آن‌ها با ICP/OES اندازه گیری شد. میزان یون مس موجود در نمونه‌ها به‌ترتیب ۰/۱۵ و۰/۷۲ mmol/g تعیین شد.



طیف‌های FT-IR مرحله‌های تثبیت کمپلکس پینسر NNN بر روی بسترهای دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید منیزیم

جدول ۱- داده‌های تجزیه عنصری و مقدار گروه آلی مرحله‌های تثبیت لیگاند پینسر بر روی بستر $G1\text{-}SiO_2$

نام ترکیب	%C	% N	% H	Loading (mmol/g)
NH_2-MgO	1.95	0.318	0.11	0.41
NH_2-TiO_2	1.87	0.646	0.10	0.45
TCT-MgO	2.51	0.81	0.41	0.30
TCT-TiO_2	2.75	1.25	0.08	0.33
NNN-MgO	3.12	1.19	0.26	0.14
NNN-TiO_2	3.39	1.48	0.07	0.15
Cu-NNN-MgO	2.55	0.74	0.10	0.13
Cu- NNN-TiO_2	2.87	1.32	0.09	0.14

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش توانایی تثبیت کمپلکس‌های مس(II) با لیگاندهای پینسری NNN برروی هر دو بستر تیتانیوم دی‌اکسید و منیزیم اکسید را تایید کرد. بررسی‌های آنالیز ICP/OES نشان داد که بستر منیزیم اکسید درمقایسه با تیتانیوم دی اکسید بستر بهتری برای تثبیت این کمپلکس‌ها است.

منابع

[1] McDonald A.R., Dijkstra H.P., Suijkerbuijk B.M.J.M., Van Klink G. P. M., Van Koten G., Click immobilization of organometallic pincer catalysts for C - C coupling reactions, *Organometallics*, *28(16):* 4689–4699 (2009).

[2] Mehendale N.C., Sietsma J. R. A., Jong K. P. De, Van Walree C.A., Gebbink R.J.M.K., Van Koten G., PCP- and SCS-pincer palladium complexes immobilized on mesoporous silica: Application in C-C bond formation reactions. *Adv. Synth. Catal. 349(17–18)*: 2619–2630 (2007).

[3] Peris E., Crabtree R.H., Key factors in pincer ligand design, *Chem. Soc. Rev.*, *47(6)*: 1959–1968 (2018).

[4] Albrecht M., Van Koten G., Platinum Group Organometallics Based on Pincer Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts, *Angew. Chemie Int. Ed.*, *40(20):* 3750–3781 (2001).

[5] Zohreh N., Jahani M., NNN-pincer-copper complex immobilized on magnetic nanoparticles as a powerful hybrid catalyst for aerobic oxidative coupling and cycloaddition reactions in water, *J. Mol. Catal. A Chem.*, *426:* 117–129 (2017).

[6] Zohreh N., Hosseini S.H., Jahani M., Xaba M.S., Meijboom R., Stabilization of Au NPs on symmetrical tridentate NNN-Pincer ligand grafted on magnetic support as water dispersible and recyclable catalyst for coupling reaction of terminal alkyne, *J. Catal.*, *356*: 255–268 (2017).

[7] Hosseini S.H., Zohreh N., Alipour S., Busuioc C., Negrea R., Gold nanoparticles stabilized on SBA-15 functionalized NNN-pincer ligand; highly effective catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium, *Catal. Commun.*, *108*: 93–97 (2018).

[8] Zohreh N., Hosseini S.H., Tavakolizadeh M., Busuioc C., Negrea R., Palladium pincer complex incorporation onto the Fe_3O_4-entrapped cross-linked multilayered polymer as a high loaded nanocatalyst for oxidation, *J. Mol. Liq.*, *266*: 393–404 (2018).

[9] Mohammadnezhad G., Esfandiari M., Steiniger F., End-grafted Cu-NNN pincer complexes on PAMAM dendrimers-SiO_2: synthesis and characterization, *New J. Chem.*, *44(35):* 15054–15065 (2020).

[10] Sang L., Zhao Y., Burda C., TiO_2 nanoparticles as functional building blocks. *Chem. Rev.*, *114(19)*: 9283–9318 (2014).

[11] Knözinger E., Jacob K.H., Singh S., Hofmann P., Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites. *Surface science*, *290(3)*: 388-402 (1993).

Immobilization of Cu (II) Complexes with NNN Pincer Ligands onto the TiO_2 and MgO Supports

Mitra Esfandiari, Golnoosh Havaei, Gholamhossein Mohammadnezhad *

[a] *Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111*

Abstract*:*

In this study, NNN pincer ligands immobilized onto titanium dioxide and magnesium oxide supports by chemical bonding of cyanuric chloride and amine group-functionalized supports and then replacing their Cl groups with 2-aminopyridine. After that, the synthesis and characterization of copper (II) complexes with these immobilized ligands were reported and a comparison was made between the performances of these two supports for the immobilization of them. ATR-FTIR and ICP/OES spectroscopy and elemental analysis were used to identify compounds.

Keywords: NNN pincer complexes; Triazine; 2-aminopyridine; Immobilization; TiO_2; MgO

*Corresponding author: *mohammadnezhad@iut.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۴۴

شبیه سازی نتایج رئومتر(ODR) با استفاده از یک تابع ریاضی

علی نیک اختر[*,1]، فرزانه ثنائی نژاد[2]، مهدی کامکار[3]

۱- دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی

۲- اداره آموزش و پرورش بیرجند

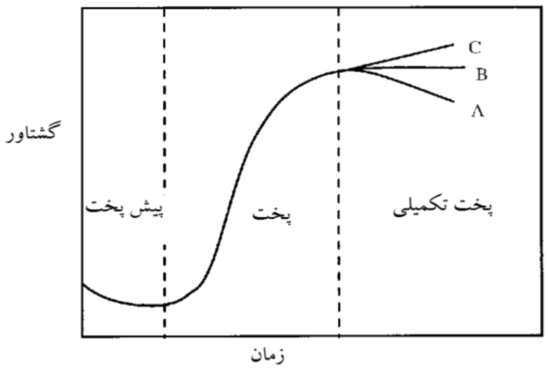
۳- شرکت کویر تایر، واحد تکنولوژی

چکیده. *تایر ها از جمله رایج‌ترین موادی هستند که مهندسی در تولید آن نقش به سزایی دارد. علاوه بر ترکیب آمیزه، شرایط فرایند پخت درتعیین خصوصیت محصول تولیدی نقش به سزایی دارد. برای بررسی فرایند پخت از نمودارهای رئومتری استفاده می شود در این تحقیق با استفاده از یک تابع ریاضی با چهار پارامتر نمودار های رئومتر (ODR) برای شبیه سازی شد. این کار در دماهای مختلف انجام و ازمقایسه داده های محاسباتی بامقادیر تجربی مشخص شد که همخوانی داده‌ها تجربی و محاسباتی در مرحله پخت بصورت مناسب بود علاوه بر این با تغییر پارامترهای مدل نیز تغییر می‌کرد.*

مقدمه

تایرها از جمله رایج‌ترین موادی هستند که مطالعات مهندسی در تولید آن نقش به سزایی دارد. برای رسیدن به خواص منحصر به‌فرد در هر کاربرد بایستی یک آمیزه حاوی مقادیر دقیقی از مواد باشد. این آمیزه در مرحله بعد تحت فشار و دما متحمل واکنش ولکانش می شود. از آنجا که مرحله پخت بصورت مستقیم در خواص محصول نهایی موثر است بنابر این شبیه سازی این فرایند بسیار ارزنده است.

خصوصیات فرایند ولکانش، با کمک نموداررئومتری ، شکل (۱)، نشان داده می شود داده های این نمودار از دستگاه رئومتر با دیسک چرخان (ODR) یا رئومتر با دای متحرک (MDR) حاصل می شود. این نمودار سه مرحله را نشان می‌دهد. مرحله اول پیش پخت است که در آن واکنش شیمیادی آهسته‌ای بین زنجیر-های پلیمری و شتابدهنده‌ها و فعال‌کننده‌ها انجام می‌گیرد در این مرحله خصوصیات جریانی آمیزه تغییر نمی‌کند، لذا این فرصت را فراهم می آورد که فرایند قالب گیری بخوبی انجام گیرد. در مرحله دوم، پخت، زنجیر های لاستیکی با هم واکنش می دهند و نتیجه آن ایجاد ساختار شبکه ای است. سرعت فرایند ولکانش در حقیقت سرعت این مرحله است، واژه زمان پخت بهینه که آن را با (t_{90}) نمایش می دهند نشاندهنده زمانی است که مقدار گشتاور اندازه گیری شده توسط دستگاه به اندازه نود درصد مقدار بیشینه ثبت شده برسد. آخرین مرحله، پخت تکمیلی است. این مرحله به نوع لاستیک، نوع معرف ها و دما وابسته می باشد. در حالت ایده آل تعادل در ولکانش ایجاد می شود و نمودار گشتاور بر حسب زمان بصورت مسطح خواهد بود(B). با این وجود در بعضی از آمیزه ها بواسطه حرارت زیاد در فرایند شبکه لاستیکی شکسته و گشتاور کاهشی را نشان می دهد(A). در مقابل زمانی که معرف های ولکانش کننده خیلی فعال هستند.



شکل ۱- مراحل پخت آمیزه لاستیکی

*anikakhtar@birjand.ac.ir

مثل هایپر اکسیدها ممکن است پیوند های عرضی افزوده شود که نتیجه آن افزایش گشتاور می باشد(C).

پخت تکمیلی نقش قابل ملاحظه ای در کیفیت محصول لاستیکی نمی باشد لذا تعیین دقیق زمان پخت برای رسیدن به بهترین عملکرد در کمترین زمان، که باعث کاهش هزینه ها می گردد، مساله بسیار مهمی است. فهم خوب از عوامل موثر در ولکانش برای تعیین زمان پخت بهینه حیاتی می باشد. آمیزه هایی با فرمولاسیون های مختلف دانسیته شبکه آن ها مشابه هم نخواهد بود. از عوامل تاثیر گذار در زمان پخت، پرکننده ها، ساختمان پل های گوگردی و پایداری حرارتی پل های گوگردی است. اثرپرکننده ها بر زمان پخت بخاطر برهم کنش پرکننده‌ها با لاستیک بارز تر است. آمیزه های بدون پرکننده نسبت آمیزه‌هایی که پر کننده دارند زمان پخت آن ها کوتاه تر است. همچنین با افزودن پرکننده بیشینه گشتاور زیاد می گردد.

مدل های مختلفی برای شبیه سازی نمودار های رئومتری در مراجع ذکر شده است. مدل های جدید نگاه جدی‌تری به مرحله پخت تکمیلی دارند مدل های ارائه شده سه دسته اند مدل های تجربی مثل مدل قریشی [۱]، مدل های مکانیسمی مانند مدل لنوو ودینک، کامل ترین مدلی است که تاکنون ارائه شده و شامل حد اقل شش ثابت سرعت می باشد[۲]. مدل های شبه مکانیسمی مثل مدل میلانو [۳] که از یک سری پارامتر های کاهش یافته استفاده می کند، این پارامترها به یک مکانیسم ساده شده مربوط می شوند این مدل می توانند کاهش ایجاد شده در پخت تکمیلی را پیش بینی کنند.

دراین تحقیق با کمک روابط ریاضی مدلی از نوع مدل های تجربی برای فرایند پخت شتابداده شده ارائه گردیده در این مدل کمیت گشتاور نسبت به زمان شبیه سازی شده علاوه بر این، اثر دما برنمودار پخت و بر ثوابت این معادله از جمله موضوعاتی است که در این تحقیق بدان توجه شده است.

بخش تجربی

با توجه به فرمولاسیون گزارش شده در جدول (۱) از یک بچ از آمیزه مستر خط تولید مقداری برداشته شده و برروی میل آزمایشگاهی (مدل Battagion Mce N-225X450 ساخت کشور ایتالیا) مقدار لازم از عوامل پخت بدان اضافه گشته و آمیزه نهایی تولید شد.

از آمیزه های تولیدی با استفاده از دستگاه رئومتر ODR (مدل مدل ODR 2000 E ساخت شرکت آلفا انگلستان) در دماهای ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۶۵، ۱۷۵و ۱۸۵ درجه سانتیگراد آزمون رئومتر انجام شد و نمودارها و داده های مربوط به آمیزه ها بدست آمد.

جدول ۱- ترکیب آمیزه لاستیکی

روغن	دوده	کائوچو مصنوعی	کائوچو طبیعی	نوع ماده
۷	۴۵	۵۵	۴۵	phr
شتابدهنده	گوگرد	اکسید روی	اسید استاریک	نوع ماده
۱/۳۵	۰/۸	۳/۵	۲	phr

مدل ریاضی

آنچه در اکثر مدل های پیش‌بینی کننده فرایند پخت مدنظر قرار می‌گیرد تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان می باشد. داده هائی که بوسیله دستگاه اندازه گیری می شود مقدار گشتاور نسبت به زمان است با افزایش پیوندهای عرضی این کمیت افزوده می شود. در مدل های فوق الذکربا کمک رابطه زیردرصد تبدیل محاسبه می شود

$$\alpha = \frac{M-M_{min}}{M_{max}-M_{min}} \qquad (۱)$$

که در این رابطه M_{min} و M_{max} به ترتیب کمینه و بیشینه مقدار گشتاور ثبت شده می‌باشد در مدل برر[۴] این دو کمیت بطور مشخص وارد معادلات شده و بدین ترتیب شبیه سازی داده

های گشتاور در نمودارر‌ئومتری ممکن گشته است. در این تحقیق رابطه ای بصورت :

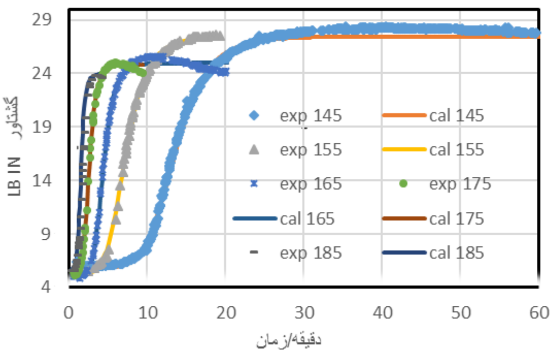
$$M = \frac{a+b\left(\frac{t}{k}\right)^{n}}{1+\left(\frac{t}{k}\right)^{n}} \qquad (۲)$$

ارائه می شود در این رابطه M گشتاور، k ثابتی با بعد زمان، n ثابتی بدون بعد و a و b دو ثابت از جنس گشتاور هستند.

برای محاسبه پارامترهای مدل داده‌های عددی گشتاور بر حسب زمان به بخش برازش منحنی در نرم افرار متلب داده شد سپس رابطه (۲) برای نرم افزار تعریف گشت، نتیجه اجرای برنامه برازش منحنی ها و محاسبه بهترین مقادیر برای پارامتر های معادله بود که داده های مربوط در جدول (۲) آورده شده است.

نتایج و بحث

شکل (۲) منحنی های رئومتری را در دماهای ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۶۵، ۱۷۵و ۱۸۵ درجه سانتیگراد نشان می دهد. از مقایسه این نمودار ها مشخص می شود که افزایش دما تاثیر قابل توجهی بر بخش پیش پخت دارد بطوریکه با افزایش دما این ناحیه بطور ومشهود کوتاه می شود. چرا که افزایش دما سرعت واکنش‌های تولید کننده گونه های ابتدائی برای ایجاد پیوند های عرضی را تسریع می کند با زیاد شدن این گونه ها در محیط سرعت تشکیل پیوند های عرضی نیز زیاد می گردد و بدین دلیل با افزایش دما در بخش ابتدائی مرحله پخت شیب زیادتر می‌شود، علاوه بر آن سرعت واکنش های تولید پیوند عرضی نیز با افزایش دما افزایشی را نشان می دهند. از دیگر اثرات زیادتر بودن واسطه‌های فعال و همچنین واکنش سریع بین آن‌ها این است که همه واسطه امکان ایجاد پیوند های عرضی برایشان فراهم نمی شود و واکنش های جانبی نیز زیاد می گردد همچنین برخوردهای بین این گونه‌ها می تواند باعث تخریب پیوند های عرضی نیز شود که نتیجه این عوامل کاهش مقدار بیشینه گشتاور نمونه است این واقعیت نیز بطور ومشهودی از مقایسه نمودارها نتیجه گرفته می شود. اثر دیگر افزایش دما، افت دانسیته پیوند های عرضی است که هر چه دما افزایش می یابد این اثر مشهودتر می‌شود.



شکل ۲- شبیه سازی نمودار های رئومتری

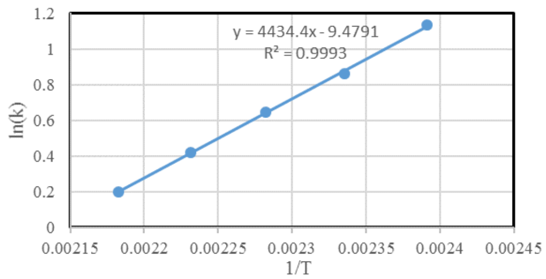
شکل (۲) مقایسه‌ای بین نتایج مدل و مقادیر تجربی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، تطابق بین مقادیر تجربی و محاسبه شده در ناحیه پخت خوب است همچنین این مدل ناحیه پیش پخت را تا حد قابل قبولی پیش بینی می کند البته در دماهای کم که این زمان طولانی می شود برازش با مشکل همراه می گردد. این مدل در بخش پخت تکمیلی و در دماهای بالا که افت گشتاور اتفاق می افتد کاهش را بخوبی نمی تواند پیش بینی کند.

جدول (۲) پارامترهای معادله را نشان می دهد از مقایسه این داده ها با همدیگر و همچنین با شکل منحنی‌ها می‌توان چنین نتیجه گرفت که پارامترهای a و b می توانند به‌ترتیب معیاری از بیشینه وکمینه منحنی های پخت باشند. پارامتر n در منحنی های مختلف با توجه به این برازش‌ها روند خاصی را با دما نشان نمی دهد اما پارامتر k با افزایش دما کاهشی را به نمایش می گذارد این ثابت تقریبا با زمانی که که گشتاور به نصف مقدار خود می رسد برابر است.

جدول ۲- پارامتر های محاسبه شده مدل

پارامتر	145	155	165	175	185
a	5.837	5.275	5.148	5.217	5.752
b	27.47	27.49	24.97	24.84	23.96
n	6.619	5.414	6.53	5.903	6.62
k	13.64	7.269	4.433	2.616	1.585

شکل (۳) نشان می دهد که وابستگی ln(k) به عکس دمای مطلق یک وابستگی خطی است و این وابستگی با وجود اینکه مدل از نوع مدل های مکانیسمی نیست، اما رابطه دمایی آن بصورت رابطه آرنیوسی است.



شکل ۳- وابستگی دمایی پارامتر k

نتیجه گیری

با استفاده ازمقایسه بین نتایج می توان چنین نتیجه گرفت که با کمک این مدل می توان تا حد قابل قبولی منحنی های رئومتری را در سه ناحیه آن شبیه سازی کرد

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از مسئولین شرکت کویر تایر و بویژه از جناب آقای مهندس ضیاء تبار، مدیر تکنولوژی این شرکت جهت همکاری صمیمانه شان کمال تقدیر و تشکر را داریم.

منابع

[1] Rafei M., Ghoreishy M.H.R, Naderi G., Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process, *Comp. Mat. Sci. 47:* 539–547 (2009).

[2] Ding R., Leonov A.I., A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound, *J. Appl. Polym. Sci., 61:* 455-463 (1996).

[3] Milani G., Milani F., Direct and closed form analytical model for the prediction of reaction kinetic of EPDM accelerated sulphur vulcanization, *J. Math. Chem. 50:* 2577-2605 (2012).

[4] Bera O., Pavlicˇevi J., Ikoni B. Lubura J., Govedarica D., Koji P. A new approach for kinetic modeling and optimization of rubber molding, *Poly Eng. Sci., 61:* 879-890 (2021).

Simulation of Rheometer (ODR) Results Using a Mathematical Function

Ali Nikakhtar [a*], Farzaneh Sanaei Nejad [b], Mehdi Kamkar [c]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, Birjand, Iran*

[b] *Birjand Department of Education and Training, Moallem Ave., Birjand, Iran*

[c] *Kavir Tire Company*

Abstract*:*

Tires are one of the most common materials that engineering plays an important role in its production. In addition to the compound composition, the curing process plays an important role in the characteristics of the product. To study the curing process, rheometric diagrams are used. In this research, a mathematical function with four parameters is used to simulate the rheometric diagrams used at different temperatures. By comparing the computational data with the experimental values, it was revealed that the consistency of the data in the curing stage is good. In addition, with changing the temperature, the model parameters changed.

Keywords: Rheometer diagram; Mathematical function; Vulcanization process steps

*Corresponding author: anikakhtar@birjand.ac.ir

مقاله ۱۱۴۵

جداسازی امولسیون روغن در آب با استفاده از غشای نانوالیاف الکتروریسی شده PVDF/GO

عاطفه جهانی درزی، سید رضا نبوی*، حمید عمادی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: *به دلیل آبدوستی ضعیف، غشاها همواره دچار گرفتگی در حین جداسازی می‌شوند. این مشکل بطور جدی توسعه تکنولوژی غشایی برای تصفیه صنعتی امولسیون روغن در آب را تحت شعاع قرار می‌دهد. امروزه اصلاح غشاها با مواد آبدوست بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از جمله این مواد می‌توان به گرافن اکسید اشاره کرد. در این کار با ترکیب کردن پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) با گرافن اکسید (GO) تا حد زیادی مشکل گرفتگی حل شده و شار آب افزایش یافته است. غشاهای کامپوزیتی با درصدهای مختلف GO در PVDF طی فرآیند الکتروریسی تهیه شدند و با فنون FESEM، FTIR و Tensileمورد مشخصه یابی قرار گرفتند. غشای بهینه PVDF-GO3 شار آب مقطر ۴۶۴ L/m^2h و میانگین پس‌زنی روغن۹۰٪ را نشان داد. با توجه به نتایج می‌توان گفت که ترکیب کردن PVDF با GO موفقیت آمیز بوده است.*

واژه های کلیدی: *پلی وینیلیدین فلوراید، گرافن اکسید، الکتروریسی، فیلتراسیون غشایی، جداسازی امولسیون روغن در آب*

مقدمه

در سال‌های اخیر، رخدادهای مکرر آلودگی آب که ناشی از نشت و ریزش نفت و مشتقات روغنی آن بوده، سبب تخریب شدید محیط‌زیست در سطح جهانی شده است. به همین دلیل مطالعات زیادی جهت شناسایی روش‌های موثر، سریع و انتخاب پذیر برای حذف یا جمع آوری این مواد از آب انجام شده است. در حال حاضر روش‌های جداسازی غشایی بر پایه میکرو-فیلتراسیون به عنوان روش نوین و پیشرفته برای جداسازی امولسیون روغن در آب به علت کارایی بالای جداسازی، دارا بودن ویژگی‌های دوستدار محیط‌زیست، قیمت نسبتا کم و سهولت استفاده در مقیاس بالا مطرح هست[۱].

در میان فنون مختلف برای تولید نانوفیبرها، الکتروریسی به سرعت به عنوان یک فرآیند ساده پدیدار شده است که در آن کنترل شرایط عملیاتی و ویژگیهای محلول پلیمر تولید ساختار-های بسیار متخلخل از نانوفیبرهای بافته نشده نرم را فراهم می-شود. برای مقایسه روشهای مرسوم وارونگی فاز برای ساخت غشا، الکتروریسی امکان تشکیل منفذهای بهم پیوسته با اندازه منفذ یکسان و تخلخل بیش از ۹۰٪ را می‌دهد. در نتیجه غشاهای الکتروریسی شده بطور فزاینده‌ای در بسیاری از کاربردهای تصفیه آب از جمله فیلتراسیون غشایی جهت حذف روغن و سایر آلاینده‌ها بکار می رود[۲].

سنتز غشاهای پلیمری مثل PVDF به دلیل پایداری شیمیایی و فیزیکی، زیست سازگاری و پایداری گرمایی به صورت گسترده در فرآیندهای تصفیه آب استفاده می‌شود[۳]. اما به دلیل آبگریز بودن مشکلات مهمی از جمله کاهش شار و درصد پس‌زنی و گرفتگی دچار می‌شود. برای حل این مسئله رویکردهای متنوعی برای افزایش خاصیت آبدوستی مواد

*srnabavi@umz.ac.ir

پلیمری ارائه شده است که از جمله آن ترکیب کردن مواد آلی و معدنی آبدوست هست[۴].

در حال حاضر ذرات اکسید فلزی سایز نانو، نانو لوله‌های کربنی و گرافن اکسید برای اصلاح غشاهای برپایه پلیمر استفاده می‌شود که باعث افزایش نفوذپذیری، گزینش پذیری و اثر ضد گرفتگی می‌شود. GO به علت مساحت سطح بالا و پایداری شیمیایی مزایای زیادی در فرآیند تصفیه آب دارد. GO دارای گروه‌های عاملی آبدوست مختلفی از جمله کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی هست که این گروه‌های عاملی در کنار استحکام مکانیکی این ماده، یک گزینه ایده‌آل برای بکارگیری در غشاهای پلیمری هست[۵ و ۴].

در این کار پژوهشی ابتدا GO به روش اصلاح شده هامر سنتز شده سپس با ترکیب کردن PVDF با GO تا حدود زیادی مشکل گرفتگی غشا حل شده و شار آب و درصد پس‌زنی امولسیون روغن در آب افزایش پیدا کرد.

بخش تجربی

موادها

پودر پلی وینیلیدین فلوراید، دی متیل فرم آمید(DMF)، استون، تولوئن، پلی اکسی اتیلن سوربیتان(tween 80)، گرافیت ورقه ورقه شده، سولفوریک اسید۹۷٪، پتاسیم پرمنگنات، آب اکسیژنه ۳۰٪ همگی تهیه شده از شرکت مرک. آب دیونزه تهیه شده از دستگاه تصفیه آب زلالان شریف.

سنتز گرافن اکسید

گرافن اکسید با روش اصلاح شده هامر سنتز شد. ابتدا ۰/۷ گرم گرافیت اکسید شده با ۱۵۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ مخلوط شد. ۱۵ گرم از پتاسیم پرمنگنات پودر شده را طی دو ساعت به آرامی به محلول اضافه کرده تا فرصت کافی برای اکسیداسیون گرافیت وجود داشته باشد. سپس بشر را از حمام یخ خارج کرده و اضافه شدن آب دیونزه شروع شد. ابتدا حدود ۲۰ سی‌سی آب دیونزه به‌صورت قطره‌ای اضافه شد. در ادامه ۲۱۰ سی‌سی اب دیونزه با سرعت بیشتری اضافه شد. بعد از آن ۷۰۰ سی‌سی آب به صورت حجم های صدتایی اضافه گشت. بعد گذشت یک ربع ۵۰ سی‌سی آب اکسیژنه ۳۰٪ به صورت قطره ای اضافه شد. در انتها محلول زرد مایل به نارنجی به دست آمده سانتریفیوژ شده و رسوب را در آون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته تا خشک شود.[۶]

ساخت غشای کامپوزیتی PVDF/GO

غشاهای نانوفیبری PVDF و PVDF/GO با روش الکتروریسی تهیه شدند. ابتدا محلول ۱۵٪ PVDF w/w و محلول ترکیب شده PVDF با GO با نسبت وزنی‌های ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۲۵ تهیه شدند (جدول ۱). برای این منظور GO را در حلال DMF و استون با نسبت وزنی یک چهارم استون به DMF به مدت ۱ ساعت حل کرده و سپس پودر PVDF را به محلول اضافه کرده و به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته تا حل شود. در ادامه محلول را به درون دو سرنگ با سر سوزن فلزی با گیج ۱۸ ریخته و در دستگاه الکتروریسی با شرایط ولتاژ ۱۵ KV، فاصله سر سوزن تا جمع کننده ۱۲ cm و سرعت تزریق ۱ ml/h قرار داده شد. بعد از اتمام الکتروریسی غشا را به مدت یک شب در آون قرار داده تا حلال‌های اضافی تبخیر شوند.

جدول ۱- ترکیب درصد GO در غشاهای تهیه شده

نمونه	GO(%w/w)
PVDF	0
PVDF-GO1	0.5
PVDF-GO2	0.75
PVDF-GO3	1
PVDF-GO4	1.25

جداسازی امولسیون روغن در آب

امولسیون بکار گرفته شده در این کار با سورفکتانت پایدار شد. ۱ میلی‌لیتر از تولوئن با ۹۹ میلی‌لیتر آب که شامل ۰/۱٪ وزنی Tween 80 تهیه شد. محلول فوق به مدت ۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. برای انجام آزمایش جداسازی امولسیون آب و روغن از یک سل انتها بسته استفاده شد که در

انتهای آن غشا قرار دارد. آزمایشات بدون اعمال فشار انجام گردید. ابتدا شار آب مقطر و سپس شار آب و امولسیون روغن در آب گرفته شد. شار (L/m^2h) از رابطه‌ی زیر محاسبه شد:

$$J = V / A\Delta t$$

در این معادله (L) V حجم مایع نفوذ کرده، (m^2) A سطح موثر غشا و (h) Vt زمان نفوذ است.

درصد پس زنی روغن از فرمول زیر محاسبه میشود:

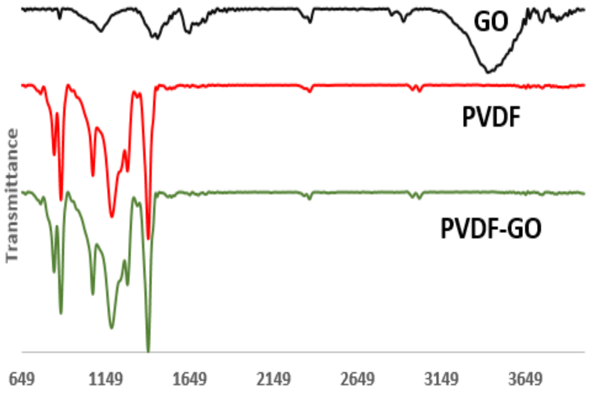
$$R = \left(1 - C_f / C_0\right) \times 100\%$$

که در آن (mg/ml) C_0 و (mg/ml) C_f غلظت روغن به ترتیب قبل و بعد از فیلتراسیون هست. C_f با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

مشخصه یابی نانوالیاف PVDF/GO

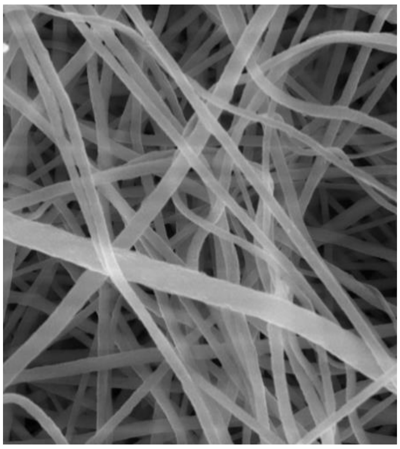
شکل ۱ طیف‌های FTIR نمونه‌های GO و غشاهای PVDF و PVDF-GO را نشان می‌دهد.



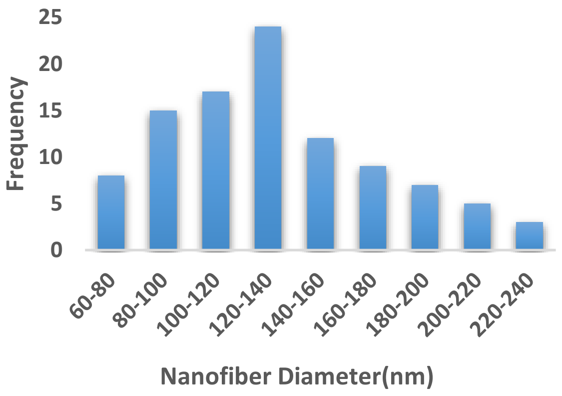
شکل ۱- طیف FTIR غشاهای PVDF، PVDF/GO و پودر GO

طیف جذبی GO در محدوده طول موج بین $3000\ cm^{-1}$ تا ۳۷۰۰ پیک پهنی را نشان میدهد که وجودگروه OH کششی را تایید می کند. پیک‌های موجود در طول موج‌های $1050\ cm^{-1}$، $1630\ cm^{-1}$ و $1720\ cm^{-1}$ به ترتیب پیوند C-O-C ارتعاشی، پیوند C=C کششی و گروه C=O کششی را نشان می‌دهد[۷].

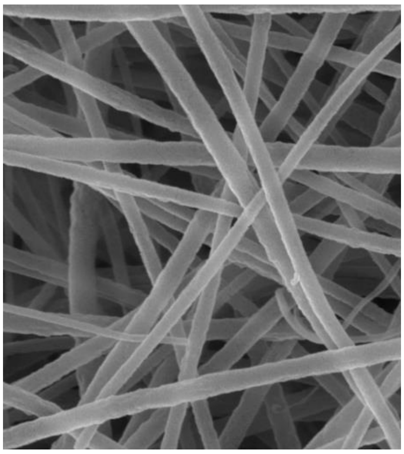
غشاهای سنتز شده با آنالیز FTIR بررسی شد. پیک موجود در طول موج‌های $1179\ cm^{-1}$ و $1403\ cm^{-1}$ به ترتیب گروه‌های عاملی CF_2 و CH_2 را نشان می‌دهند. همچنین در ناحیه cm^{-1} ۸۷۹ پیک موجود نشان دهنده ارتعاش پیوندهای PVDF C-C هست[۸].



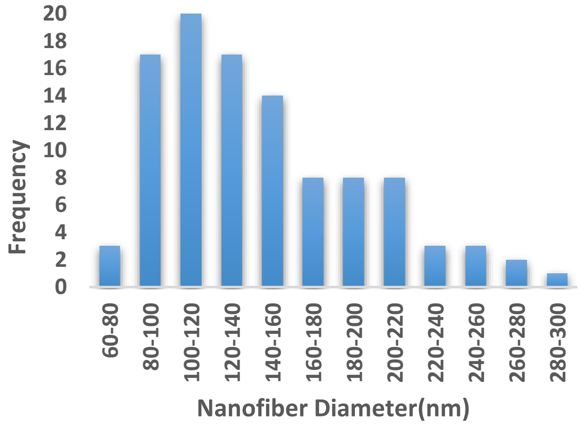
شکل ۲- تصویر FESEM غشای PVDF با بزرگنمایی 50 KX



شکل ۳- نمودار توزیع قطر برای ۱۰۰ قطر انتخابی غشای PVDF

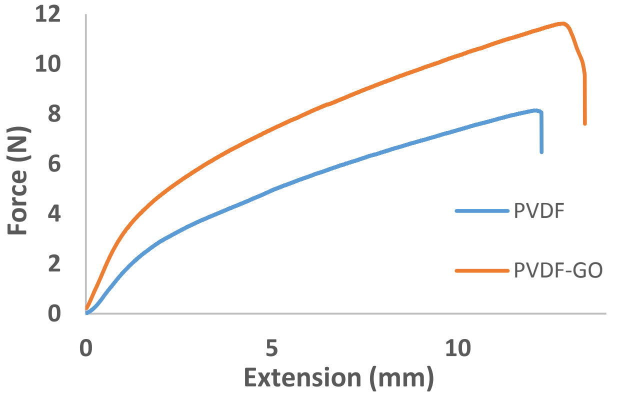


شکل ٤- تصویر FESEM غشای PVDF-GO با بزرگنمایی 50 KX



شکل ۵- نمودار توزیع قطر برای ۱۰۴ قطر انتخابی غشای PVDF-GO

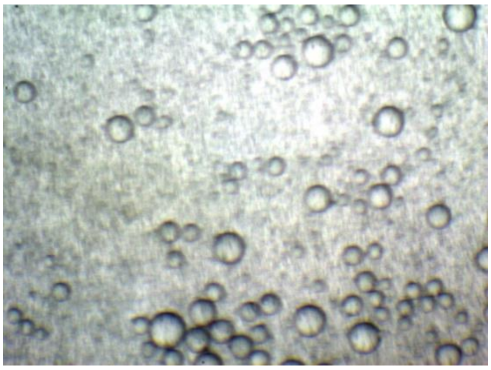
مورفولوژی سطح غشای نانوفیبری PVDF خالص و غشاهای نانوفیبری کامپوزیتی با آنالیز FESEM مشاهده شد. شکل‌های ۲ و ۴ وجود فیبرهای سایز نانو با شبکه‌های شبیه به ساختارهای متخلخل و بدون گره را نشان میدهد. قطر غشاها توسط نرم افزار ایمیج جی محاسبه شد. میانگین قطر برای غشای PVDF حدود ۱۳۱/۹۶ nm و برای غشای PVDF-GO حدود ۱۴۶/۹۶ nm به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که قطر الیاف بر اثر اضافه شدن GO افزایش یافته است.



شکل۶- آزمون کشش برای دو غشای PVDF و PVDF-GO

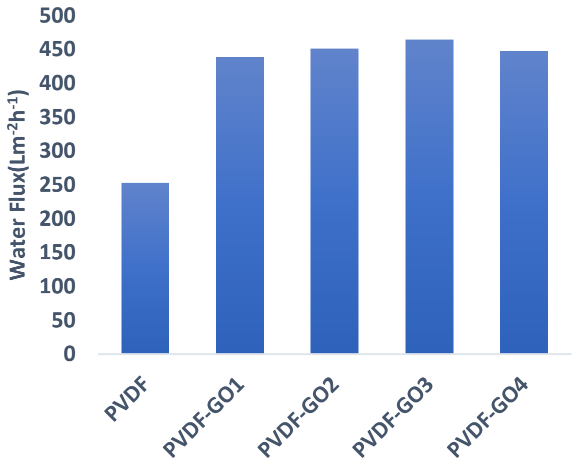
برای بررسی خواص مکانیکی غشاهای سنتزی آزمون کشش انجام شد. این آزمایش با سرعت ۵ mm/min انجام شد. مشاهده شده است که آستانه پارگی برای الیاف PVDF در نیروی N ۸/۱۳ و کشش ۱۲/۱۱ mm و برای الیاف PVDF-GO در نیروی N ۱۱/ ۶۱ و کشش ۱۲/۸۵ mm اتفاق افتاده است. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش GO به PVDF میزان انعطاف پذیری و کشش الیاف افزایش یافته و غشا کشسان تر شده است.

شکل ۷- تصویر میکروسکوپی امولسیون روغن در آب بعد فیلتراسیون



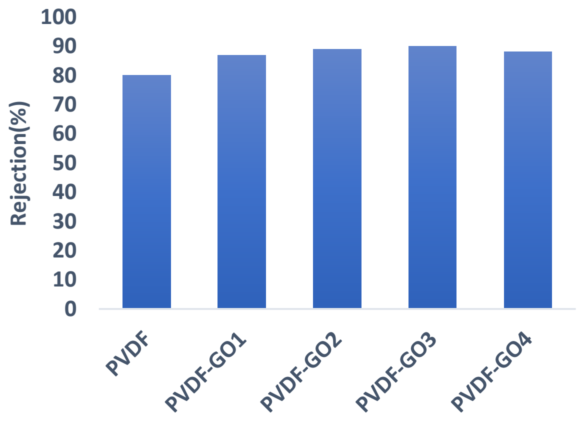
شکل ۸- تصویر میکروسکوپی امولسیون روغن در آب قبل فیلتراسیون

شکل‌های ۷ و ۸ تصاویر میکروسکوپی از امولسیون روغن در آب بعد و قبل از فیلتراسیون غشایی را نشان می‌دهد. بطور قابل توجهی از تعداد قطرات روغن کم شده است که نشان دهنده نرخ بالای پس‌زنی روغن هست.



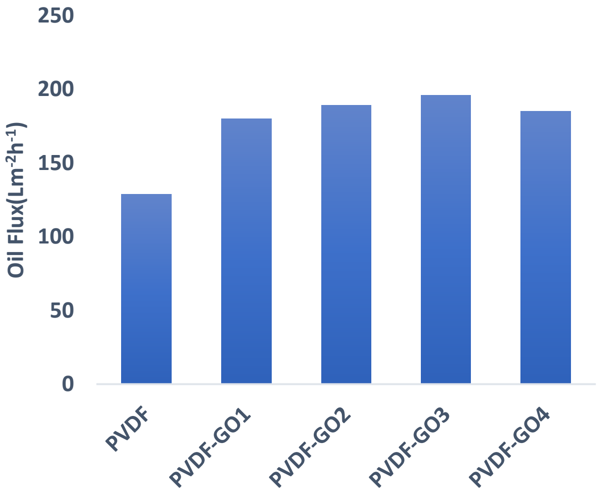
شکل ۹- نمودار شار آب غشاهای مختلف

مطابق شکل ۹ که نمودار شار آب مقطر غشاها را نشان می‌دهد، مشاهده می‌گردد که با افزایش GO به غشای PVDF شار آب به میزان قابل توجهی(از $253\ L/m^2h$ در غشای PVDF خالص تا $464\ L/m^2h$ در غشای کامپوزیتی بهینهPVDF-GO3) افزایش یافته است که آبدوست‌تر شدن غشاهای کامپوزیتی را تایید می‌کند.



شکل ۱۰- نمودار درصد پس زنی روغن غشاهای مختلف

شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با افزایش درصد GO در غشا، درصد پس زنی روغن(از ۸۰٪ در غشای PVDF خالص تا ۹۰٪ در غشای بهینه PVDF-GO3) افزایش یافته است.



شکل ۱۱- نمودار شار امولسیون روغن در آب غشاهای مختلف

طبق شکل ۱۱ با افزایش میزان GO در ترکیب غشاها، میزان شار امولسیون روغن در آب (از $129\ L/m^2h$ در غشای PVDF خالص تا $196\ L/m^2h$ در غشای بهینه PVDF-GO3) افزایش پیدا کرده است.

نتیجه گیری

در این کار، بر روی تهیه غشاهای نانوفیبری PVDF/GO برای کاربردهای تصفیه آب مطالعه شد. برای تهیه غشا از روش الکتروریسی استفاده شد. GO سنتز شده و غشاهای هیبریدی PVDF-GO با آنالیزهای FTIR و FESEM و Tensile بررسی شدند. طبق نمودارهای بدست آمده، شار آب از $253\ L/m^2h$ تا $464\ L/m^2h$ افزایش یافت که میزان قابل توجهی است. همچنین درصد پس‌زنی روغن از ۸۰٪ تا ۹۰٪ افزایش یافت.این نتایج بهبود عملکرد غشا در اثر افزایش GO به PVDF را نشان می‌دهند.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه مازندران تشکر میشود که با در اختیار قرار دادن امکانات لازم راه را برای انجام این پژوهش هموار کرده است.

منابع

[1] Wang Y., Wang B., Wang J., Ren Y., Xuan C., Liu, C., Shen C. Superhydrophobic and superoleophilic porous reduced graphene oxide/polycarbonate monoliths for high-efficiency oil/water separation. *J. Hazard. Mater. 344*: 849-856 (2018).

[2] Ahmed F.E., Lalia, B.S., Hashaikeh, R., A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. *Desalination, 356*: 15-30. (2015).

[3] Kang G.D., Cao, Y.M., Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes–a review. *J. Membr. Sci., 463*: 145-165. (2014).

[4] Jang W., Yun J., Jeon K., Byun, H., PVdF/graphene oxide hybrid membranes via electrospinning for water treatment applications. *Rsc Adv. 5*(58): 46711-46717 (2015).

[5] Wu Z., Zhang C., Peng K., Wang Q., Wang Z. Hydrophilic/underwater superoleophobic graphene oxide membrane intercalated by TiO 2 nanotubes for oil/water separation. *Front. Environ. Sci. Eng. 12*(3): 15 (2018).

[6] Hummers W.S., Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc. 80(6):* 1339-1339 (1958).

[7] Ma H., Chen X., Mohammed S., Hu Y., Lu J., Simon G.P., Wang H., A thermally reduced graphene oxide membrane interlayered with an in situ synthesized nanospacer for water desalination. *J. Mater. Chem. A*, *8*(48): 25951-25958 (2020).

[8] Wu W., Zhang X., Qin L., Li X., Meng Q., Shen C., Zhang G., Enhanced MPBR with polyvinylpyrrolidone-graphene oxide/PVDF hollow fiber membrane for efficient ammonia nitrogen wastewater treatment and high-density Chlorella cultivation. *Chem. Eng. J., 379*: 122368 (2020).

Separation of Oil in Water Emulsion with PVDF/GO Electrospun Nanofiber Membrane

Atefeh Jahani Darzi, Seyed Reza Nabavi *, Hamid Emadi

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran

Babolsar, Iran

Abstract: Due to weak hydrophilicity, the membranes always experience fouling during separation. This problem seriously impedes the development of membrane technology for the industrial treatment of oil-in-water emulsions. Nowadays, membrane modification with hydrophilic materials has received a lot of attention. These include graphene oxide. In this work, combining polyvinylidene fluoride (PVDF) with graphene oxide (GO) has partially solved fouling problem and the water flux is increased. Composite membranes with different percentages of GO in PVDF were prepared during the electrospinning process and characterized by FESEM, FTIR and TENSILE techniques. The optimal PVDF-GO3 membrane showed a distilled water flux of 464 L/m^{2}h and an average oil reflux of 90%. According to the results, it can be said that combining PVDF with GO has been successful.

Keywords: Polyvinylidene fluoride; Graphene oxide; Electrospinning; Membrane filtration; Separation of oil-in-water emulsion

*Corresponding author: srnabavi@umz.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۴۶

مدلسازی ریاضی راکتور تفکیک شده ی بستر ثابت فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی تولید اتیلن

عبدالله عباسلو[1*]، مهدیه قاضی زاده[1]، محمدحسن کاوه[2]

۱- گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، واحد سیرجان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

چکیده: *یکی از روش های تولید اتیلن، هیدروژن‌زدایی اکسایشی اتان در مجاورت کاتالیست های اکسید مخلوط Ni-Nb-O می باشد. طی این فرایند اکسیژن با اتان یا پروپان واکنش داده و تولید اتیلن و آب می کند. در این تحقیق واکنش در یک راکتور بستر ثابت که شامل ۱۰۰۰۰ لوله با قطر کوچک می باشد و توسط یک مایع سرد کننده در اطراف پوسته خنک می شود، مدل شده است. این مدل توسط نرم افزار تجاری مطلب کدنویسی شده و معادلات آن حل شده است. همچنین مدل بدست آمده با داده های تجربی مطابقت خوبی نشان می دهد. نتایج مدل نشان می دهد که اکسیژن در قسمت های اولیه طول راکتور به طور کامل مصرف شده است و مابقی طول راکتور بدون استفاده می باشد. برای رفع این مشکل اکسیژن به صورت نقطه‌ای در میانه راکتور تزریق شد. مدل در این حالت نیز اجرا شد که نتایج نشان می دهد که تزریق اکسیژن در ورودی و میانه راکتور با دبی مولی مساوی باعث افزایش تبدیل اتان شده است.*

واژه های کلیدی: *هیدروژن‌زدایی اکسایشی اتان ،اتیلن، راکتور بستر-ثابت، مدلسازی ریاضی، کاتالیست اکسیدی Ni-Nb-O*

مقدمه

نقش گاز طبیعی به عنوان منبع انرژی و خوراک واحدهای شیمیایی در کشورهای صنعتی، از لحاظ اقتصادی بسیار مورد توجه می‌باشد. گاز طبیعی غنی از پارافین های سبک (اتان، پروپان و بوتان) می‌باشد و در فرآیندهای متفاوتی شرکت می‌کند تا به محصولات با ارزش الفینی تبدیل شود. فرایند هیدروژن‌زدایی اتان و تولید اتیلن یکی از این فرایندهاست. اگر چه شکست توسط بخار و شکست کاتالیستی هم بعنوان منابع مرسوم برای تولید الفین‌ها در صنعت هستند، اما این فرایندها محدودیت‌های به خصوصی در تولید پروپیلن و آلکان‌های سنگین تر دارند. در اثر هیدروژن‌زدایی مستقیم اتان، هیدروژن و هیدروکربن-های اشباع نشده تولید می شوند. از محدودیت‌های فرایند هیدروژن‌زدایی مستقیم اتان این است که به شدت گرماگیر و تعادلی هستند، در دماهای بالا و فشار کم صورت می‌گیرند که این شرایط سبب تشکیل کک بر روی کاتالیست مورد استفاده می‌شود. در نتیجه بطور متناوب باید کاتالیست را احیا کرد. امروزه فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی اتان برای تولید الفین‌های سبک بیشتر از سایر انواع هیدروژن‌زدایی‌ها مورد توجه قرار گرفته است. این فرایند دلیل یک طرفه بودن محدودیت

* ab.abbasloo@gmail.com

تعادل ترمودینامیکی را ندارد و غیر فعال شدن کاتالیست در اثر تشکیل کک هم به دلیل عدم تشکیل کک در این فرایند، مشکل بشمار نمی‌رود. زیرا مقدار قابل توجهی کک توسط اکسیژن (ماده اکسید کننده) در این فرایند کاهش می‌یابد [۱].

فرآیندهای مبتنی بر هیدروژن‌زدایی کاتالیستی از اتان نشان می‌دهد برخی از معایب عمده این فرآیند محدودیت های ترمودینامیکی در حداکثر تبدیل تک گذر، سرمایه گذاری در تجهیزات حرارتی دما بالا برای فراهم کردن انرژی واکنش، کوتاه شدن عمر مفید کاتالیست به دلیل تمایل بالا به تولید کک و ... می‌باشد [۲].

در مقایسه با فرآیندهای هیدروژن‌زدایی، جایگزین بالقوه‌ی بهتری وجود دارد که تولید اتیلن از طریق هیدروژن‌زدایی اکسایشی (Oxidative Dehydrogenation (ODH)) می‌باشد. از مزایای این فرآیند می‌توان به عملکرد در دمای پایین، جلوگیری از تشکیل کک به دلیل حضور اکسیژن و حرارت درونی مناسب (به دلیل گرماده بودن فرآیند) که باعث عدم نیاز به تجهیزات تبادل حرارتی دما بالا می‌شود اشاره کرد، اما هنوز تعداد زیادی چالش در راه تجاری سازی ODH وجود دارد که باید بر آنها غلبه شود [۳-۶].

در طول ۳۰ سال گذشته تحقیقات بسیاری بر روی ODH انجام شده، که منجر به درک بهتری از واکنش‌های ODH شده است. تعداد کثیری از کاتالیست‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند و بسیاری از شرایط عملیاتی و پارامترهای مختلف بررسی شدند که پیشرفت‌های زیادی نیز بدست آمده است. با این حال، به نظر می‌رسد طراحی راکتور برای نیازهای خاص از فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی، هنوز بطور کامل برای دانشمندان واضح نشده است. حضور اکسیژن در سیستم واکنش عامل مهمی برای جلوگیری از تشکیل کک می‌باشد و به طور قابل توجهی منجر به گسترش طول عمر کاتالیست می شود، اگر چه مشکل اصلی، بازده پایین اتیلن می‌باشد [۷-۱۲].

هدف این مقاله این است که نشان دهد، با طراحی مناسب راکتور، افزایش قابل توجهی در بازده محصول واکنش مورد نظر، اتیلن ، می‌توان به دست آورد، در حالی که در همان زمان بازده نامطلوب دی اکسید کربن کاهش یابد.

بخش تجربی

مدلسازی ریاضی

گرچه شبکه واکنش واقعی هیدروژن‌زدایی اکسایشی اتان بسیار پیچیده می‌باشد، اما بصورت ساده شکل گیری اتان از طریق روش هیدروژن‌زدایی اکسایشی در معادله (۱) بیان شده است:

$$C_2H_6 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$ محصول هدف (۱)

که در آن اکسید کربن ناخواسته، با دو واکش تولید می‌شود، یا با احتراق مستقیم اتان (معادله (۲)) و یا توسط اکسیداسیون اتیلن (معادله (۳) تولید می‌شود.

$$C_2H_6 + 3.5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$ محصول جانبی (۲)

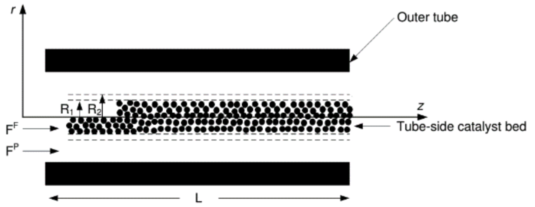
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$ محصول جانبی (۳)

در چنین سیستم‌هایی، اکسیداسیون جزئی درجه واکنش اکسیژن برای تشکیل محصول مورد نظر به طور معمول کمتر از درجه واکنش برای تشکیل ضایعات است. در این مورد، کاهش غلظت ورودی اکسیژن برای افزایش انتخابگری محصول مورد نظر بسیار مفید می‌باشد و منجر به درصد تبدیل بالا و در نتیجه بازده قابل توجهی از اتیلن می‌شود [۱۴].

در این پروژه مدلسازی هیدروژن‌زدایی اکسایشی پارافین‌های سبک درون راکتور بستر ثابت چند لوله ای بر پایه فرضیات زیر می‌باشد:

- ساختار راکتور پوسته-لوله

طرح ساختار راکتور چند لوله ای بستر ثابت که در این پروژه در نظر گرفته شده است در شکل (۱) ارائه شده است. در این پیکربندی، کاتالیست درون لوله قرار گرفته است، در حالی که اکسیژن از طریق جریان تغذیه وارد فضای حلقوی لوله می‌شود و جریان خنک کننده نیز بر روی سطح خارجی لوله جریان می‌یابد و باعث کنترل دمای جریان گاز می‌شود.



شکل (۱): طرح ساختار راکتور چند لوله ای بستر ثابت

- مدل راکتور جریان پایا، یک بعدی و شبه همگن.
- جریان سرد کننده هم‌جهت با جریان خوراک وارد پوسته می‌شود.
- از نفوذ جرم و انرژی صرف نظر شده است.

با توجه به اینکه محیط متخلل و سرعت حرکت مواد بالا می باشد می توان از نفوذ حرراتی و مولکولی در راستای طول در مقابل حرکت توده ای صرف نظر کرد، و می توان از نفوذ مولکولی و حرارتی در راستای شعاع صرف نظر کرد.

•رژیم حاکم درون لوله‌های راکتور جریان پلاگ می‌باشد.

استفاده از لوله های با قطر کم و نرخ جریان بالا، برای پشتیبانی فرض مدل تک بعدی، اجتناب از وقوع پروفایل شعاعی دما و اطمینان از اختلاط شعاعی مناسب، منجر به فرض جریان پلاگ را در سرتاسر جریان درون لوله‌ها می‌شود.

•از محدودیت‌های انتقال جرم و انرژی داخلی و خارجی صرف نظر شده است.

به دلیل استفاده از پوشش دهنده کاتالیستی با ضخامت کم و دبی جریان بالا می‌توان از محدودیت های انتقال جرم و انرژی داخلی و خارجی صرف نظر کرد.

•پوسته خارجی راکتور آدیاباتیک در نظر گرفته شده است.

•بخش ورودی لوله با ذرات بی اثر پر شده است و به دنبال آن بستر حاوی کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی اکسایشی در نظر گرفته شده است.

برای اینکه دمای جریان ورودی خوراک به دمای واکنش برسد، نیاز به تبادل حرارتی در ابتدای راکتور می‌باشد، یکی از روش‌ها اینگونه می‌باشد که در هنگام انجام واکنش بو سیله ماده خنک کننده دمای جریان خوراک به دمای مورد نظر رسانده شود، اما به دلیل اینکه ذرات کاتالیستی عموما گران قیمت می‌باشند برای صرفه جویی در هزینه، در قسمت ابتدایی راکتور را به جای کاتالیست ذرات بی اثر در نظر می‌گیریم تا هم ضریب اتقال حرارت بالا رود و هم از لحاظ اقتصادی طراحی به صرفه باشد.

•جریان گاز را ایده‌آل درنظر گرفته شده است.

•ضریب کاهش فعالیت کاتالیست برابر با ۱ می باشد(a=1) .

به دلیل حضور اکسیژن در سیستم، مقدار کک تولید شده در سیستم خیلی کم می باشد در نتیجه کاهش فغالیت کاتالیست هم کم می باشد پس در معادلات مربوط به سنتیک واکنش ضریب غیر فعال شدن برابر با یک می باشد.

برای بدست آوردن معادلات مدل از کار اقای رودریگز و همکارانش ا ستفاده شده ا ست[۱۵]. توجه شود که در معادلات نوشته شده از ترم تجمع صرف نظر شده است.

معادله پیوستگی برای جز خالص i به صورت زیر می باشد [۱۵]:

$$\frac{dF_i}{dz} = n.\left(\frac{\pi}{4}d_t^2\right)\rho_b \sum_{i=1}^{3} \nu_{ji}\, r \qquad (۴)$$

که در این رابطه:

F_i	دبی مولی اجزا	(Kmol/s)
n	تعداد لوله ها	
d_t	قطر لوله ها	(m)
ρ_b	دانسیته بستر	(kg/m^3)
ν	ضریب استوکیومتری	
r	سرعت واکنش	(Kmol/s)

معادله انرژی برای جریان گاز به صورت زیر می باشد [۱۵]:

$$\frac{dT}{dz}=\frac{\left\{n.\left(\frac{\pi}{4}d_t^2\right)\rho_b\right\}\sum_{j=1}^{3} r_j\,(-\Delta H_j)-n.\pi.d_t.U.(T-T_C)}{\sum_{i=1}^{6} F_i\,C_{P_i}} \quad (۵)$$

که در این رابطه:

T	دما	(K)
ΔH	گرمای واکنش	(kj/kmol)
U	ضریب کلی انتقال حرارت	($Kj/m^2.Sec.K$)
C_p	گرمای ویژه	(Kj/kmol)

همین کار را برای جریان خنک کننده انجام شده است و معادله زیر بدست آمده است [۱۵]:

$$\frac{dT_C}{dz}=\frac{n.\pi.d_t.U.(T-T_C)}{m_C C_{PC}} \quad (۶)$$

برای محاسبه ضریب کلی انتقال حرارت از رابطه زیر استفاده شده است. [۱۶]

$$U=\frac{1}{h*A} \quad (۷)$$

که از رابطه بالا h بوسیله رابطه کمکی زیر بدست می آید: [۱۶]

$$\frac{1}{h_0}=\frac{1}{h_w}+\frac{1}{h_b} \quad (۸)$$

برای محاسبه ضریب انتقال حرارت دیواره و سیال نیز از روابط زیر استفاده می شود: [۱۶]

$$h_w=0.09*G^{0.75}$$
$$h_0=5.79\frac{k_e}{D_T}+0.092\frac{C_p*G*D_T}{L} \quad (۹)$$

که در این رابطه:

G	سرعت ظاهری	(Kg/m^2Sec)
D_T	قطر راکتور	(m)
L	طول راکتور	(m)
K_e	ضریب انتقال حرارت رسانش	(J/m.Sec.K)

نمک‌های مذاب بر مبنای پایداریشان (خواص از داده‌های گزارش شده توسط رز گرفته شده است). مقدار ظرفیت گرمایی ویژه این نمک مذاب از هندبوک مهندسی شیمی پری استخراج شده است. عملیات جریان هم جهت برای نمک‌های مذاب در نظر گرفته شده است تا منجر به جلوگیری از تعدد حالت پایدار همراه با گرمای خوراک شود و متوسط درجه حرارت پایین‌تری در طول راکتور بدست آید، همانگونه که در مقالات گزارش شده است [۱۷،۱۸،۱۹].

سنتیک هیدروژن‌زدایی اکسایشی اتان بر روی کاتالیست اکسیدی مخلوط Ni-Nb-O و با کمک قانون توانی برای واکنش‌های ارائه شده بصورت زیر پیشنهاد شده است [۲۰]:

$$r_i=k_{0,i}e^{-\left(\frac{E_i}{R}\right)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)}(P_{HC})^{a_i}\left(P_{O_2}\right)^{b_i} \quad (۱۰)$$

که در این رابطه:

$K_{0,i}$	ثابت سرعت واکنش	($Kmol/ Sec.Pa^{(ai+bi)}$)
E_i	انرژی فعالسازی	(Kj/mol)
R	ثابت جهانی گازها	(j/mol.K)
P_{HC}	فشار جزئی هیدروکربن	Pa
P_{O2}	فشار جزئی اکسیژن	Pa

در رابطه (۱۰) توان فشار جزئی‌ها و مقادیر انرژی فعالسازی و $k_{0,i}$ مشخص نیست که مقادیر آنها بطور جداگانه در جدول (۱) گزارش شده‌اند.

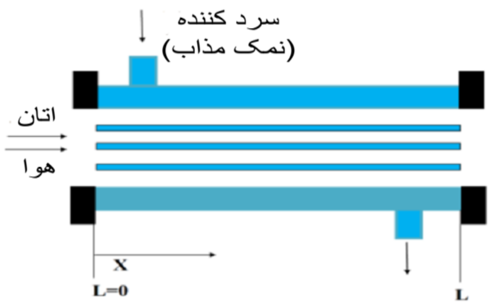
جدول (۱): پارامترهای سنتیکی برای رابطه (۱۰) [۲۰]

شماره واکنش	$k_{o,i}$(kmol/kg$_{cat}$/s/Pa^{a+b})	E_i(J/mol)	a_i	b_i
(۱)	$۴/۱۷۷ \times ۱۰^{-10}$	۹۶۱۸۰	۰/۵۲۰	۰/۲۱۳
(۲)	$۱/۲۷۲ \times ۱۰^{-13}$	۷۶۲۱۰	۰/۵۴۷	۰/۸۲۹
(۳)	$۹/۳۶۷ \times ۱۰^{-11}$	۹۸۴۲۰	۰/۴۷۵	۰/۳۱۹

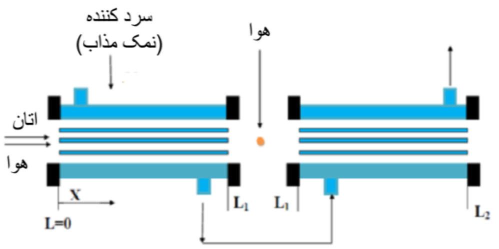
در این پروژه ابتدا راکتور چند لوله ای بستر ثابت که اکسیژن (هوا) تماماً همراه با اتان وارد آن می‌شود و اصطلاحاً به این راکتور، راکتور تک بستر، گفته می‌شود، مورد بررسی قرار می گیرد که شماتیک آن (راکتور موجود) در شکل (۲) آورده شده است. در این طراحی جریان خوراک و هوا با یکدیگر وارد راکتور می‌شوند در ادامه از این طراحی با عنوان راکتور موجود یا راکتوری با یک نقطه تزریق یا راکتور تک بستر، نام برده می‌شود.

طراحی شماتیک دو بستر کاتالیست که بطور سری به یکدیگر اتصال دارند به عنوان طرح پیشنهادی که در شکل (۳) ارائه شده است. که نیمی از مقدار هوا همراه با خوراک وارد می‌شود و نیمی دیگر در نقطه میانی راکتور وارد می‌شود.

برای طرح پیشنهادی فرض شده است که دبی جریان خنک کننده در دو راکتور برابر با دبی جریان خنک کننده در راکتور موجود می‌باشد، جرم کلی کاتالیست در هر دو طراحی نیز یکسان می‌باشد.



شکل (۲): راکتور بستر ثابت چند لوله ای با یک تزریق هوا (راکتور موجود)



شکل (۳): شماتیک دو راکتور بستر ثابت چند لوله ای با دو تزریق هوا (طرح پیشنهادی)

نتایج و بحث

معادلات دیفرانسیل معمولی (۴، ۵ و ۶) به همراه سنتیک واکنش‌ها در شرایط عملیاتی و پارامترهای طراحی برای هیدروژن‌زدایی اتان (جدول (۲)) به طور همزمان با استفاده از کد توسعه یافته در محیط نرم افزار MATLAB 2010a و الگوریتم رانگ کوتای مرتبه ۴ با اندازه گام ۱ سانتی متر در طول راکتور حل شده است. تغییرات مولی اجزا، درصد تبدیل اجزا، دمای جریان خوراک و دمای خنک کننده در طول راکتور و در آخر تاثیر تزریق اکسیژن (هوا) در میانه راکتور بر روی درصد تبدیل اتان بررسی شد.

جدول (۲): شرایط عملیاتی و پارامترهای طراحی برای هیدروژن‌زدایی اتان

کسر مولی		شرایط عملیاتی و مرزی	
$y_{O_2,0}$	۰/۱	f_0	۰/۸۳۳ کیلو مول بر ثانیه
$y_{N_2,0}$	۰/۴	T_0	۳۷۳/۱۵ کلوین
$y_{C_2H_6,0}$	۰/۵	P_0	۵ اتمسفر
$y_{CO_2,0}$	۰/۰	$T_{C,0}$	۶۴۰/۶۵ کلوین
$y_{H_2O,0}$	۰/۰	m_C	۳۰ کیلوگرم بر ثانیه
$y_{C_2H_4,0}$	۰/۰	ρ_b	۵۰ کیلوگرم بر مترمکعب
پارامتر طراحی			
d_t	۲/۶۶ سانتی متر		
n_t	۱۰۰۰۰		
L_{inert}	۰/۵ متر		
d_p	۰/۰۰۶ متر		

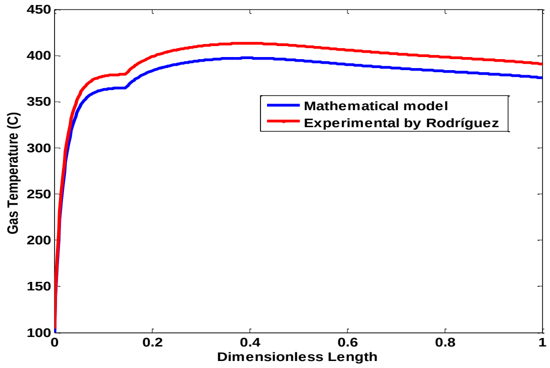
شرایط اولیه و پارامترهای طراحی نیز در جدول (۳) برای طرح پیشنهادی آورده شده است.

جدول (۳): شرایط اولیه و پارامترهای طراحی برای طرح پیشنهادی

بستر ۱		بستر ۲	
f_0	۶۲۳/۹۷۵ Mol/s	f_{air}	۲۰۸/۳۲۵ Mol/s
T_0	۳۷۳/۱۵K	T_{air}	۳۷۳/۱۵K
P_0	۵ Atm	P_0	۵ Atm
$T_{C,0}$	۶۴۰/۶۵ K	d_t	۲/۶۶ cm
m_C	۳۰ Kg/s	n	۱۰۰۰۰

تعیین اعتبار مدل

برای بررسی این که مدل استفاده شده قابل قبول می باشد یا خیر، نتایج حاصله از مدل سازی با نتایج تجربی رودریگز و همکارانش مقایسه شده است[۱۵]، که در شکل (۴) بین داده های خروجی از مدلسازی برای تغییرات دما در طول راکتور و داده های آزمایشگاهی برگرفته شده از کار اقای رودریگز و همکارانش مقایسه انجام شده است که نشان می دهد مدل استفاده شده از دقت قابل قبولی برخوردار می باشد. حداکثر خطای این مدل ۴ درصد می باشد.

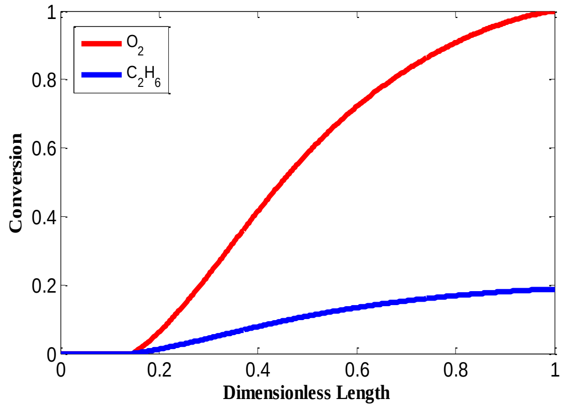


شکل (٤): درصد تبدیل اکسیژن و اتان در مینیمم طول راکتور راکتور موجود

نتایج مدل سازی عددی راکتور تک مرحله ای هیدروژن‌زدایی اکسایشی اتان

شماتیک راکتور طراحی شده در این قسمت همان تصویری است که در شکل (۲) آورده شده است. کوچکترین طول بستر مورد نیاز برای بدست آوردن ۱۰۰ درصد تبدیل اکسیژن در این قسمت بعنوان هدف در نظر گرفته شده است. شکل (۵) درصد تبدیل اتان و اکسیژن را در امتداد راکتور راکتور موجود تا طولی که درصد تبدیل اکسیژن به ۱۰۰ درصد برسد و دیگر اکسیژنی برای ادامه واکنش و جود نداشته باشد را نشان می‌دهد.این طول ۳/۴۲ متر می‌باشد.

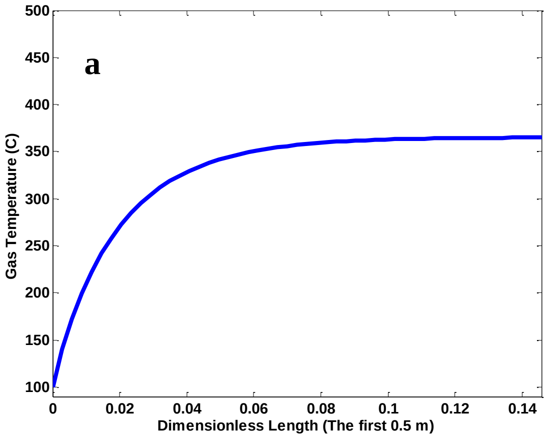
تبدیل اتان به حدود ۱۸/۷۹ درصد می‌رسد به همین دلیل اتان اضافی باقی می‌ماند. با توجه به اینکه نسبت اتیلن به اتان کم می‌شود، این امکان وجود دارد که مشکلاتی را برای واحدهای تفکیک که پایین دست رآکتور قرار گرفته‌اند ایجاد کند.



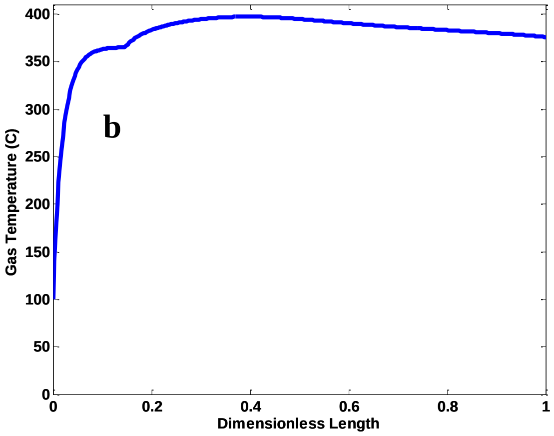
شکل (۵): درصد تبدیل اکسیژن و اتان در مینیمم طول راکتور راکتور موجود

کسر مولی اکسیژن ورودی ۱۰ درصد می‌باشد که بیشترین اکسیژن کل سیستم می‌باشد. مقدار بالای اکسیژن منجر به کاهش گزینش‌پذیری و تولید نقطه داغ می‌شود. پروفایل دمای محوری برای جریان گاز(خوراک و هوا) که با علامتT مشخص شده است و دمای جریان خنک کننده که با علامت TC مشخص شده است در شکلهای (۶)، (۷) و (۸) نشان داده شده است. نیم متر ابتدایی راکتور (ناحیه خنثی) بعنوان پیش-گرمکن نقش موثری در افزایش گاز از دمای ورودی به راکتور ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به دمای واکنش دارد. پروفایل دمای محوری در منطقه بی اثر با شیب نسبتا تندی مشاهده می‌شود (شکل (۶)). به عبارت دیگر، در نیم متر ابتدایی راکتور، دمای جریان گاز به علت جریان نسبتا بالای خنک کننده افزایش می‌یابد. دمای خنک کننده در منطقه

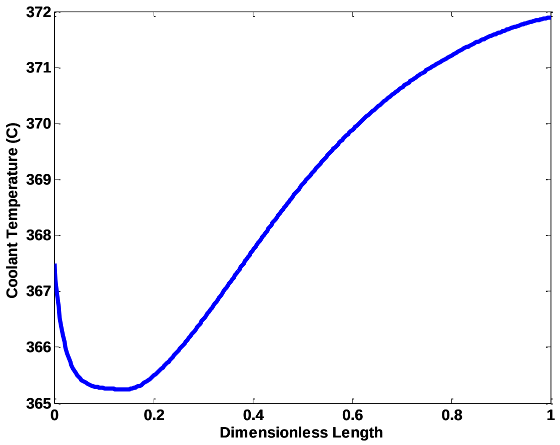
بی اثر بدلیل گرم کردن جریان خوراک افزایش می یابد و به دنبال آن در بستر بدلیل گرمازا بودن واکنش و گرفتن گرما از محیط واکنش دمای خنک کننده افزایش می یابد (شکل (۷)).



شکل (٦): تغییرات دمای جریان خوراک بر حسب طول راکتور (۰/۵ متر اولیه)



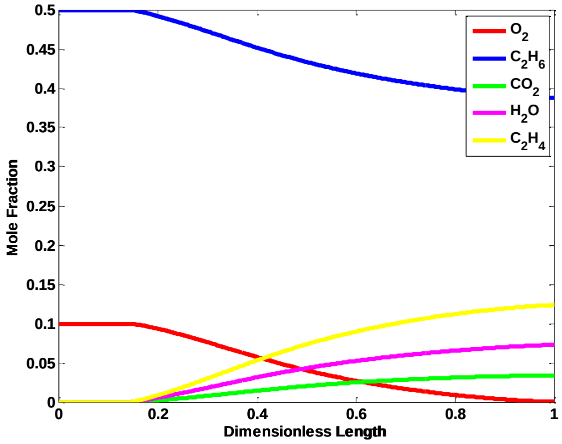
شکل (۷): تغییرات دمای جریان خوراک بر حسب طول راکتور



شکل (۸): تغییرات سردکننده بر حسب طول راکتور

مشاهده می‌شود که عملکرد راکتور به شدت به مقدار ضریب کلی انتقال حرارت (U) و جریان خنک کننده وابسته است. دمای جریان سرد کننده بعد از نیم متر نیز در امتداد طول راکتور برای حفظ دمای متوسط جریان خوراک، افزایش یافته است (شکل(۸)).

پروفایل محوری برای کسر مولی اکسیژن، اتان، اتیلن و کربن دی اکسید و آب در شکل (۹) ارائه شده است. همانطور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود تولید کربن دی اکسید کمتر از اتیلن می‌باشد که این امر، بسیار مناسب می‌باشد. ملاک طراحی اضافی برای راکتور هیدروژن‌زدایی اکسایشی دستیابی به تبدیل کامل اکسیژن در مختصات محوری نزدیک به انتهای راکتور می‌باشد.

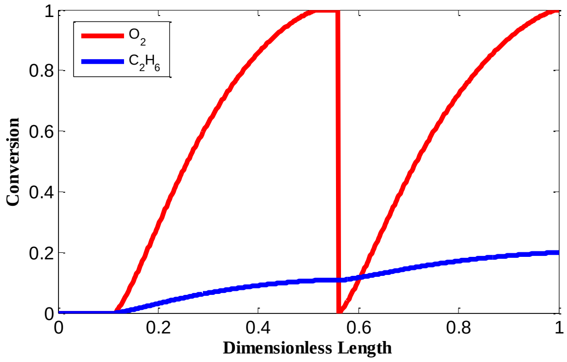


شکل (۹): کسر مولی اکسیژن، اتان و اتیلن در امتداد راکتور

در این قسمت مدل سازی برای اتصال دو راکتور سری به یکدیگر ادامه داده می شود. شماتیک این قسمت در شکل (۳) نشان داده شده است. داده‌های ورودی این قسمت در جدول (۳) ارائه شده است.

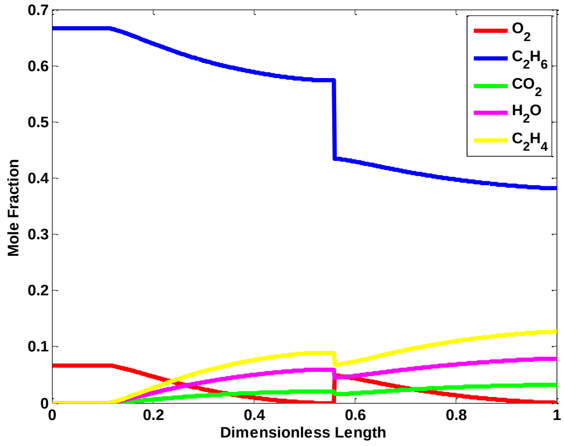
برای به دست آوردن مصرف کامل اکسیژن، مجموع طول ۴/۳۸ متر برای هر دو رآکتور مورد نیاز است. همانطور که در مورد راکتور موجود گفته شد، نیم متر اولیه بستر به عنوان منطقه‌ی بی اثر وارد محاسبات شده است، طول راکتور باقی مانده به دو قسمت مساوی تقسیم شده است. طول بستر اول رآکتور ۲/۴۴ متر و ۱/۹۶ متر باقی مانده نیز برای راکتور دوم می‌باشد، در مجموع این دو طول، تمام اکسیژن وارد شده مصرف می‌شود. شکل (۱۰)

تبدیل اتان و اکسیژن در طول دو راکتور برای طرح پیشنهادی را نشان می‌دهد. در بستر اول پس از مصرف اکسیژن عملا واکنشی صورت نمی‌گیرد که این خود باعث هدر رفتن قسمتی از طول راکتور می‌شود. کل طول فعال در واکنش ۴/۲۱ متر می‌باشد.



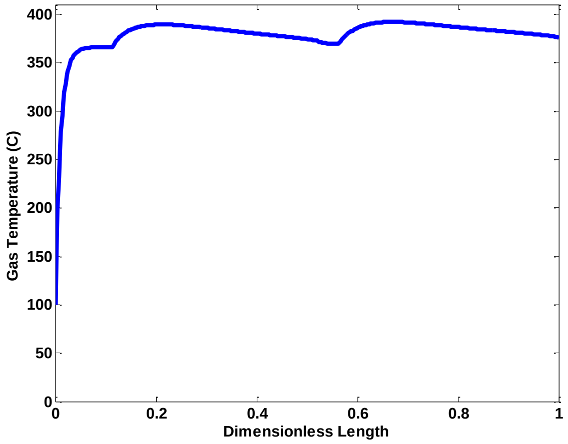
شکل (۱۰): تبدیل اتان و اکسیژن در طول دو راکتور برای طرح پیشنهادی

شکل (۱۱) تغییرات کسر مولی تمام اجزا در امتدا طول دو بستر راکتور، برای طرح پیشنهادی را نشان می‌دهد. تغییرات ناگهانی مشاهده شده به دلیل تزریق اکسیژن (هوا) در ابتدای بستر دوم به درون راکتور می‌باشد.

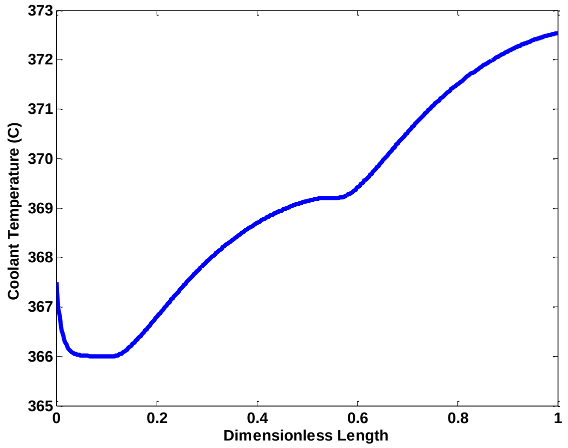


شکل (۱۱): تغییرات کسر مولی اتان و اتیلن در طول دو بستر راکتور برای طرح پیشنهادی

شکلهای (۱۲) و (۱۳) درجه حرارت جریان گاز و مایع خنک کننده در طول محوری دو بستر طرح پیشنهادی را نشان می دهند.

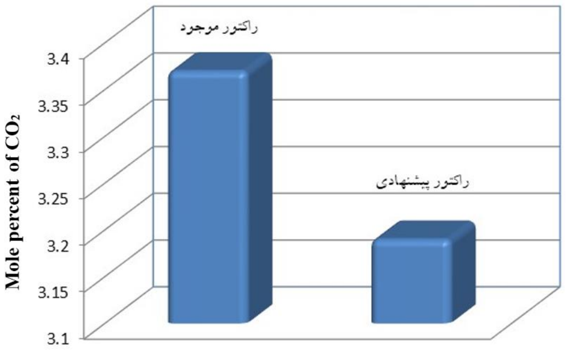


شکل (۱۲): درجه حرارت جریان گاز در طول محوری دو بستر طرح پیشنهادی



شکل (۱۳): درجه حرارت جریان گاز در طول محوری دو بستر طرح پیشنهادی

درصد مولی دی‌اکسید کربن خروجی از راکتور موجود و پیشنهادی در شکل (۱۴) ارائه شده است.



شکل (۱٤): درصد مولی دی اکسید کربن خروجی از راکتور موجود و پیشنهادی

همانطور که مشاهده می شود تزریق هوا در میانه راکتور، اثر مناسبی بر تبدیل اتان دارد. از سوی دیگر، کسر مولی اتیلن تنها به مقدار کمی تحت تاثیر تزریق هوا در میانه راکتور قرار می‌گیرد. هنگامی که هوا به میانه راکتور تزریق می شود، اکسیداسیون اتیلن و اتان به CO_2 کاهش می‌یابد و منجر به افزایش گزینش‌پذیری اتیلن می‌شود.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از مطالعه حاضر، نشان می‌دهد که خوراک هوا توزیع شده در دو نقطه می‌تواند شرایط دمایی محدوده اشتعالی را از بین ببرد و عملکرد راکتور را بهبود ببخشد. در یک تصویر کلی، راکتوری با تزریق متفاوت هوا تجزیه و تحلیل شده است. با توجه به افزایش گزینش‌پذیری، عملکرد این نوع راکتور نسبت به راکتور تک بستر(موجود) بهبود می یابد. هنگامی که چنین طرحی برای هیدروژن‌زدایی اتان استفاده می‌شود، اکسیژن را می‌توان در محیط‌های واکنش در میانه محور راکتور تزریق کرد، که منجر به کاهش فشار جزئی اکسیژن از طریق بستر کاتالیست می‌شود، در نتیجه واکنش در گزینش‌پذیری بالاتری نسبت به محصول مطلوب انجام می‌شود.

منابع

[1] Barghi B., Fattahi M., Khorasheh F., Kinetic modeling of propane dehydrogenation over an industrial catalyst in the presence of oxygenated compounds. *React. Kinet. Mech. Catal. 107(1):* 141-155 (2012).

[2] Trifirò F., Cavani F., The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins, *Catal. Today 24(3):* 307-313 (1995).

[3] Morales E., Lunsford J.H., Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst, *J. Catal. 118(1):* 255-265 (1989).

[4] Martin G., et al., Oxidative Conversion of Methane and C2 Hydrocarbons on Oxides: Homogeneous versus Heterogeneous Processes. *Appl. Catal. 47(2):* 287-297 (1989).

[5] Buyevskaya O.V., Wolf D., Baerns M., Ethylene and propene by oxidative dehydrogenation of ethane and propane: ‘Performance of rare-earth oxide-based catalysts and development of redox-type catalytic materials by combinatorial methods, *Catal. Today 62(1):* 91-99 (2000).

[6] Mamedov E., Cortés Corberán V., Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks. *Appl. Catal. A: General, 127(1):* 1-40 (1995).

[7] Loukah M., et al., Oxidative dehydrogenation of ethane on V-and Cr-based phosphate catalysts. *Microporous* Mesoporous *Mater. 4(5):* 345-358 (1995).

[8] Heracleous E., Lemonidou A.A., Homogeneous and heterogeneous pathways of ethane oxidative and non-oxidative dehydrogenation studied by temperature-programmed reaction. *Appl. Catal. A: General, 269(1):* 123-135 (2004)

[9] Al-Ghamdi S., et al., VOx/c-Al_2O_3 Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene: Desorption Kinetics and Catalytic Activity. *Appl. Catal. A: General, 450:* 120-130 (2012).

[10] Diakov V., Blackwell B., Varma A., Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model. *Chem. Eng. Sci. 57(9):* 1563-1569 (2002).

[11] Chen K. et al., Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts. *J. Catal. 186(2):* 325-333 (1999).

[12] Chen K. et al., Structure and properties of oxidative dehydrogenation catalysts based on MoO_3/Al_2O_3. *J. Catal. 198(2):232-242* (2000).

[13] Argyle M.D. et al., Effect of Catalyst Structure on Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane on Alumina-Supported Vanadia, *J. Catal. 208(1):* 139-149 (2002).

[14] Kürten U., Annaland M.v.S., Kuipers J.A.M., Oxygen distribution in packed bed membrane reactors for partial oxidation systems and the effect on the product selectivity, *Indust. Eng. Chem. Res. 43(16):* 4753-4760 (2004).

[15] Rodríguez M.A.L., Ardissone D. E., López E., Pedernera M.N., Borio D.O., Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance, *Indust. Engin. Chem. Res. 50(5):* 2690-2697 (2011).

[16] Calderbank P.H., Pogorski L., Heat transfer in packed beds. *Trans. Inst. Chem. Eng*, *35:* 195-207 (1957).
[17] Rose L.M., Chemical reactor design in practice, *Elsevier Scientific Publishing Company*. (1981).
[18] Tonkovich A.L.Y. et al., Experimental investigations of inorganic membrane reactors: A distributed feed approach for partial oxidation reactions, *Chem. Eng. Sci. 51(5):* 789-806 (1996).
[19] Eigenberger G., Fixed-Bed Reactors, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley (2000).
[20] López E. et al., Study of a multi tubular fixed-bed reactor for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation. *Chem. Eng. J. 145(2):* 308-315 (2008).

Mathematical Modeling of a Separate Fixed Bed Reactor for Oxidative Dehydrogenation of Ethylene Production

Abdollah Abbasloo [a*], Mahdiyeh Ghazizadeh [a], Mohammad Hasan Kaveh [b]

[a] *Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran, P. O. Box 167-7635131*

[b] *Department of Chemical engineering, Sirjan Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran, P.O. Box 187-78185*

Abstract*:*

One method of ethylene production is the oxidation dehydrogenation of ethane in the presence of Ni-Nb-O mixture oxide catalysts. During this process, oxygen reacts with ethane or propane to produce ethylene and water. In this research, the reaction is modeled in a fixed-bed reactor consisting of 10,000 small-diameter tubes cooled by a coolant around the shell. This model is coded by commercial software and its equations are solved. The obtained model also shows good agreement with experimental data. The model results show that oxygen is completely consumed in the early parts of the reactor length and the rest of the reactor length is unused. To solve this problem, oxygen was injected drop wise in the middle of the reactor. The model was also run in this mode, the results showing that the injection of oxygen at the inlet and middle of the reactor with equal molar flow rate increased the ethane conversion.

Keywords: Ethane oxidation dehydrogenation; Ethylene; Fixed bed reactor; Mathematical modelling; Ni-Nb-O oxide catalyst

*Corresponding author: ab.abbasloo@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۴۷

بررسی عملکرد لجن فعال خشک در حذف سلنیوم (IV) از پساب صنعتی با روش جذب اتمی

مهدیه قاضی زاده*[۱]، عبدالله عباسلو[۱]، فرزانه بیور[۲]

۱- گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران
۲- گروه مهندسی شیمی، واحد سیرجان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

چکیده: *توسعه تکنولوژی و رشد بی‌شمار فعالیت‌های صنعتی، همچنین رعایت نکردن الزامات زیست محیطی سبب شده است تا در چند دهه اخیر مقادیر زیادی از آلاینده‌ها وارد محیط زیست شده و منجر به آسیب زدن به اکوسیستم و زندگی انسان گردند. امروزه استفاده از زیست توده‌های میکروبی برای حذف فلزات از محلول‌های آبی مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه ظرفیت جذب لجن فعال خشک به عنوان جاذب در حذف یون سلنیوم چهار ظرفیتی از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفته است. اثر پارامترهای عملیاتی مانند PH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی فلز، زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های سینتیکی با مدل‌های سینتیکی معادلات لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شده و نتایج نشان داد که معادله فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵۶ بهترین تطبیق در رفتار جذب سلنیوم چهار ظرفیتی بر روی لجن فعال خشک را دارد. نتایج حاصل از FT-IR نشان می‌دهد که مکانیزم جذب یون فلز سلنیوم چهار ظرفیتی بر روی لجن فعال خشک بدلیل پیوند گروه‌های عاملی C=C، C-C و C-H با یون‌های سلنیوم می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی ظرفیت جذب لجن فعال خشک برای یون سلنیوم چهار ظرفیتی موجود در محلول‌های آبی است.*

واژه های کلیدی: *لجن فعال، جذب، ایزوترم جذب، سینتیک، سلنیوم*

مقدمه

فلزات سنگین از آلاینده‌های پایدار و بادوام محیط زیست بشمار می‌آیند، چون نمی‌توانند مانند آلوده کننده‌های آلی از طریق شیمیایی یا فرآیندهای زیستی در طبیعت تجزیه شوند. یکی از نتایج مهم پایداری این فلزات، تجمع زیستی فلزات در زنجیره غذایی می‌باشد. در نتیجه این فرآیند میزان فلزات در اعضای بالاتر از زنجیره غذایی می‌تواند تا چندین برابر آن‌هایی که در آب یا هوا یافت می شوند، برسد و در نتیجه تهدیدی بر سلامتی گیاهان و جانورانی که از این موادغذایی استفاده می‌کنند، محسوب می‌شود. این فلزات با ایجاد مکانیسم‌های متعدد سبب به هم خوردن تعادل در موجودات زنده بویژه انسان می‌شوند و طیف گسترده ای از عوارض و اختلالات را بوجود می‌آورند. این عوارض و اختلالات در تمامی ارگان‌ها دیده می‌شوند و فاکتورهای مختلفی از جمله نوع فلز در آنها دخالت دارند. از مهمترین اختلالات و عوارض آنها می توان به سرطان زایی، اثر بر سیستم اعصاب مرکزی و محیطی، اثر بر روی پوست، اثر بر روی سیستم خون ساز، اثر بر سیستم قلبی و عروقی، آسیب به کلیه‌ها و تجمع در بافت‌ها اشاره کرد [۱].

* ghazizadeh1385@gmail.com

سلنیوم نقشی حیاتی در عملکردهای بیولوژیکی انسان‌ها، حیوانات و گیاهان ایفا می‌کند. به طور کلی سلنیوم در غلظت‌های زیر ۴۰mg.g^{-1} عنصری ضروری در زندگی و در غلظت های بالای ۴۰۰mg.g^{-1} سمی می‌باشد [۲].

در سیستم‌های آبی سلنیوم معدنی در یکی از دو حالت اکسیداسیون، سلنات (Se (VI و سلنیت (Se(IV وجود دارد[۳ و ۴]. سلنیوم یک محصول جانبی در فرایندهای صنعتی مانند تصفیه الکترولیتی مس و احتراق سوخت های فسیلی بوده و در حشره‌کش ها، تولید شیشه، یکسو کننده‌ها، نیمه هادی‌ها، فتوکپی و سلولهای نوری مورد استفاده قرار می گیرد [۷-۵]. آنچه که سبب افزایش مطالعات در خصوص سلنیوم شده است، طبیعت دوگانه در عملکرد بیولوژیکی آن می باشد و به تازگی بدلیل ارتباط قوی بین سرطان و غلظت سلنیوم در رژیم غذایی، مطالعه در خصوص سلنیوم بصورت قابل توجهی افزایش یافته است [۸].

روش‌های مرسوم در حذف فلزات سنگین شامل رسوب شیمیایی، تبادل یونی، الکترودیالیز، فیلتراسیون غشایی و .... بوده [۹ و ۱۰] و هزینه‌های بالا، حذف ناقص، انتخاب پذیری پایین، مصرف بالای انرژی و یا تولید لجن باقی مانده از جمله معایب این روش‌ها است. در سال‌های اخیر روش جذب به دلیل غلبه بر این کاستی‌ها، جایگزین مناسبی برای روش‌های فوق شده است [۱۳-۱۱].

تحقیقات برای جاذب های ارزان و در دسترس منجر به تحقیق درباره‌ی مواد با منشأ بیولوژیک و کشاورزی شده است. میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری ها، قارچ ها، مخمرها، جلبک‌ها می‌توانند فلزات سنگین را از محلول‌های آبی خارج کنند که به این مسأله، جذب سطحی گویند. امروزه توجه محققین روی توده‌های میکروبی که از قبل تهیه شده و نیاز به مواد مغذی ندارند به عنوان جاذب‌های زیستی معطوف شده است که می‌توان به توده‌های زیستی صنایع تولید آنتی‌بیوتیک‌ها، صنایع تخمیری و لجن فعال اشاره کرد [۱۴ و ۱۵].

لجن فعال یک توده میکروبی متشکل از میکروب‌های مختلف است که در سیستم‌های تصفیه هوازی پساب‌ها بوجود آمده و برای حذف فلزات سنگین می‌تواند بکار رود. لجن فعال تقریبا از ۹۵ درصد باکتری و ۵ درصد ارگانیسم‌های عالی شامل تک‌یاخته‌ها، روتیفرها و بی‌مهرگان عالی تشکیل شده است.

روش جذب بر پایه زیستی به دو گروه زیست انباشتگی و جذب بر پایه زیستی تقسیم می‌شود. زیست انباشتگی روشی است که در آن از سلول‌های زنده برای جذب استفاده می‌شود. در مقابل جذب بر پایه زیستی، برمبنای استفاده از سلول‌های مرده یا غیرفعال استوار است. سلول‌های مرده به دما، pH و غلظت آلاینده حساس نیستند و نیاز به نگهداری ندارند و امکان استفاده و استفاده مجدد از آن‌ها براحتی وجود دارد، که این موارد می‌تواند از دلایل برتری روش جذب بر پایه زیستی نسبت به زیست انباشتگی باشد. با توجه به اینکه در لجن‌های دفعی تصفیه خانه های فاضلاب شهری، گونه‌های مختلفی از میکروارگانیسم‌ها حضور دارند، بررسی امکان و برآورد ظرفیت جذب این لجن‌ها می‌تواند حائز اهمیت باشد. هدف از این مطالعه بررسی ظرفیت جذب لجن فعال خشک برای یون (Se (IV موجود در محلولهای آبی است.

بخش تجربی

در این پژوهش از لجن فعال خشک حاصل از تصفیه خانه فاضلاب کارخانه که به طور تصادفی تهیه و پودر شد، به عنوان جاذب استفاده شد. پودر جاذب توسط الک ۲۵ مش غربال گردید. به منظور بررسی گروه‌های عاملی لجن فعال خشک، از طیف بینی FT-IR استفاده شد. عملکرد این زیست توده در حذف سلنیم از آب‌های آلوده تحت شرایط متفاوت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی اثر pH محلول

برای بررسی اثر pH از ۰/۵ گرم جاذب زیستی در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۷۰ ppm سلنیوم در محدوده pH بین ۳ تا ۱۱ استفاده شد. پس از ۳۰ دقیقه هم زدن، مخلوط حاصل با ۴۵۰۰ دور به مدت ۲ دقیقه سانتریفیوز و محلول‌ها دکانته شدند و غلظت سلنیوم محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

بهینه سازی زمان تماس

بعد از تعیین pH بهینه، ۵۰ میلی‌لیتر محلول‌های ۷۰ ppm سلنیوم با ۰/۵ گرم جاذب در pH بهینه تهیه شد و در گستره زمانی ۱۰ تا ۱۴۰ دقیقه با سرعت یکسان هم زده شدند، بعد از صاف کردن، جذب محلول های زیر صافی با دستگاه جذب اتمی خوانده شد.

بهینه سازی مقدار جاذب

با مشخص شدن pH بهینه و زمان تماس مناسب، میزان جذب با مقادیر ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ گرم به منظور تعیین مقدار جاذب بهینه اندازه‌گیری شد.

بررسی تأثیر دما

به منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب، محلول‌هایی از سلنیوم با شرایط بهینه تعیین شده در مراحل قبلی تهیه گردید و آزمایشات در شرایط بهینه و دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد انجام شدند و میزان جذب محلول‌های زیر صافی اندازه گیری شد.

بررسی تأثیر غلظت اولیه سلنیوم

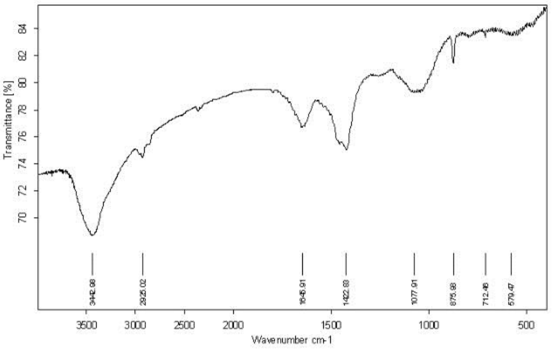
جهت بررسی اثر غلظت اولیه، محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۴۰ ppm از سلنیوم تهیه شد. سپس pH محلول‌ها در مقدار بهینه تنظیم شد. با افزودن مقدار جاذب مناسب، زمان دهی بهینه و با سرعت هم زدن یکسان در دمای بهینه آزمایش برای تمامی غلظت‌ها انجام شد. محلول‌های حاوی سلنیوم پس از سانتریفیوژ، صاف شده و جذب محلول های زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

نتایج و بحث

بررسی شیمی سطح لجن فعال مرده با استفاده از FT-IR

به منظور مشخص کردن گروه‌های عاملی لجن فعال خشک از طیف بینی FT-IR استفاده شد. طیف لجن فعال خشک در شکل ۱ نشان داده شده است. در cm^{-1} ۳۴۴۲/۹۸ یک پیک قوی و نسبتا پهن مشاهده شده است که مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH و NH است. پیک ظاهر شده در cm^{-1} ۲۹۲۵/۰۲ نشانگر ارتعاشات کششی گروه C-H است، ارتعاشات کششی گروه C=Oو C=N در cm^{-1} ۱۶۴۵/۹۱، ارتعاشات خمشی گروه C-H در cm^{-1} ۱۴۲۲/۸۳ و ارتعاشات کششی گروه عاملی C-O در cm^{-1} ۱۰۷۷/۹۱ ظاهر شده‌اند. پیک‌های ظاهر شده در مقادیر cm^{-1} ۷۱۲ و ۸۷۶ مربوط به گروه کربنات هستند [۱۹-۱۶].

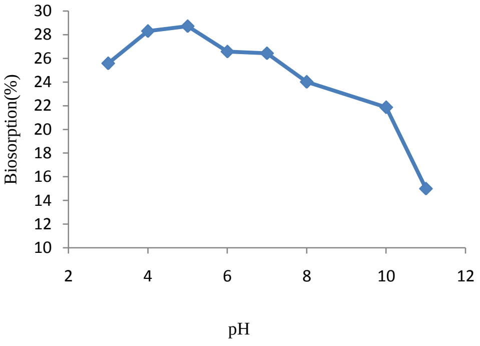
با توجه به نتایج بدست آمده و گزارشات، گروههایی که می‌توانند یون‌های سلنیم را جذب کنند، گروههای کربنات، کربوکسیل، هیدروکسیل و آمید هستند [۱۸ و ۱۹]



شکل ۱- طیف FT-IR لجن فعال خشک

بررسی اثر pH محلول

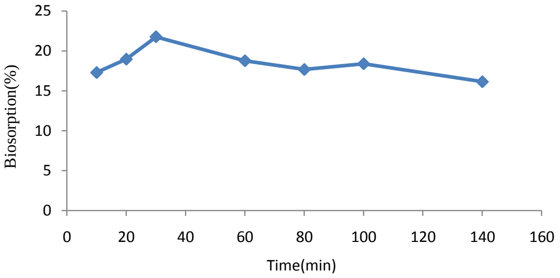
نتایج نشان می‌دهد که بالاترین میزان جذب با درصد جذب مربوط به pH =۵ و کمترین میزان جذب در pH =۱۱ می‌باشد (شکل ۲). بنابراین pH =۵ بعنوان pH بهینه انتخاب گردید.



شکل۲- درصد حذف سلنیوم در برابر pH

تأثیر زمان تماس

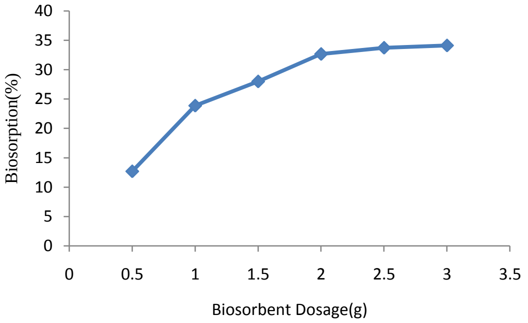
زمان تماس ۳۰ دقیقه بالاترین میزان جذب بر روی زیست توده را طبق شکل۳ نشان می‌دهد.



شکل۳- درصد حذف سلنیوم در برابر زمان تماس

بهینه سازی مقدار جاذب

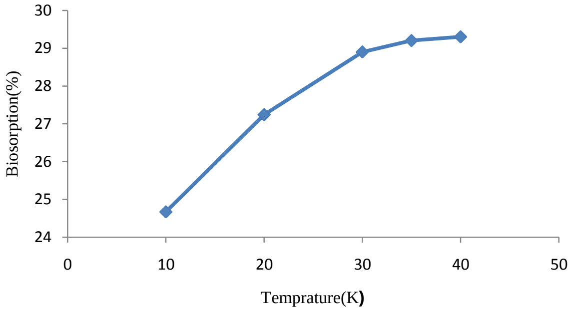
داده‌های بدست امده از آزمایشات با مقادیر متفاوت زیست توده در شکل ۴ نمایش داده شده است و نشان می‌دهد که افزایش میزان جاذب موجب افزایش نسبتا کم میزان جذب شده است. مشاهده می‌شود که جذب یون سلنیوم با افزایش غلظت زیست توده بدلیل زیاد شدن تعداد محل‌های پیوندی امکانپذیر و سطح تماس جاذب افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج، مقدار بهینه لجن فعال ۲ گرم درنظر گرفته شد.



شکل ٤- درصد حذف یون سلنیوم در مقابل مقدار جاذب

بررسی اثر دما

میزان جذب سلنیوم بر روی لجن فعال در دماهای مختلف در غلظت اولیه‌ی سلنیوم ppm ۱۰، ۲ گرم جاذب، زمان تماس ۳۰ دقیقه و pH =۵ بررسی و نتایج در شکل ۵ گزارش شده و دمای ۳۱۳ کلوین بعنوان دمای بهینه بدست آمده است.



شکل ٥- اثر دما بر حذف یونهای سلنیوم

تاثیر غلظت اولیه ی سلنیوم

تاثیر غلظت سلنیوم در محدوده‌ی بین ۱۰ تا ppm ۱۴۰ بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، درصد خارج شدن یون‌های سلنیوم کاهش می‌یابد. به این دلیل است که در غلظت‌های پایین جاذب، تعداد مکان‌های در دسترس یون‌ها برای جذب شدن بیشتر است، در حالیکه در غلظت‌های بالا تعداد مکان‌های در دسترس یون‌ها برای جذب شدن کاهش می‌یابد و در نتیجه درصد خارج شدن یون سلنیوم در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد.

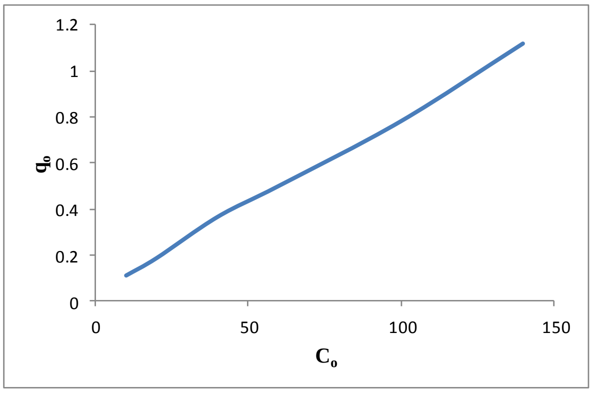
مقادیر qe (مقدار سلنیوم جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم) در مقابل غلظت سلنیوم (شکل ۶) گزارش داده شده اند. با توجه به نتایج به دست آمده مقدار سلنیوم جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب با افزایش غلظت، زیاد شده است.

$q_e = V (C_0-C_e)/M$

qe= مقدار سلنیوم جذب شده بر میلی گرم بر گرم

V= حجم محلول مورد استفاده برحسب لیتر

M= جرم جاذب مورد استفاده بر حسب گرم



شکل ٦- مقادیر q_e در مقابل غلظت برای محلول‌های سلنیوم

هم دماهای جذب برای یون سلنیم

با استفاده از نتایج اثر غلظت، هم دماهای جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

هم دمای لانگمویر

ثابت همدمای لانگمویر از رسم منحنی C_e/q_e در مقابل C_e بدست می‌آید (شکل ۷). مقادیر C_e (غلظت تعادلی در توده محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر) و q_e (آنالیت جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم) در جدول ۱ نشان داده شده است. ثابت‌های لانگمویر نیز در جدول ۲ گزارش شده اند.

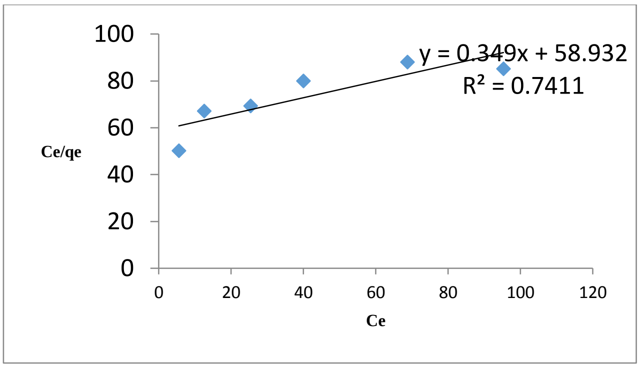
q_e از طریق فرمول مقابل محاسبه می‌شود:

$q_e=V(C_0- C_e)/M$

(C_0: غلظت اولیه محلول، V: حجم محلول مورد استفاده بر حسب لیتر، M: جرم جاذب استفاده شده بر حسب گرم)

جدول ۱- مقادیر Ce/qe در مقابل Ce برای یون سلنیوم

C_0	Ce	q_e	C_e/q_e
۱۰	۵/۵۷	۰/۱۱	۵۰/۲۲
۲۰	۱۲/۵۳	۰/۱۹	۶۷/۱۴
۴۰	۲۵/۳۷	۰/۳۶	۶۹/۳۴
۶۰	۴۰	۰/۵۰	۸۰
۱۰۰	۶۸/۷۷	۰/۷۸	۸۸/۰۷
۱۴۰	۹۵/۲۷	۱/۱۲	۸۵/۱۹



شکل ۷- مقادیر Ce/qe در مقابل Ce برای یون سلنیوم

جدول ۲- ثابت های لانگمویر برای حذف یون‌های سلنیوم

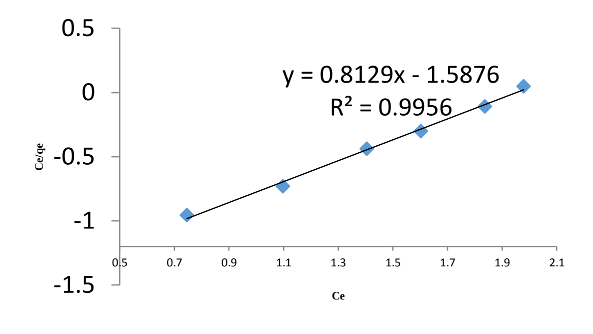
Q^0(mg/g)	b	R^2
۲/۸۶۵	۰/۰۳۹	۰/۷۴۱۱

هم دمای فروندلیچ

هم دمای فروندلیچ از رسم منحنی Log q_e در مقابل Log C_e به دست می‌آید (جدول ۳ و شکل ۸).

جدول ۳- مقادیر Log qe در مقابل Log Ce برای یون سلنیوم

C_0	C_e	q_e	log C_e	log q_e
۱۰	۵/۵۷	۰/۱۱	۰/۷۴	-۰/۹۵
۲۰	۱۲/۵۳	۰/۱۹	۱/۱۰	-۰/۷۳
۴۰	۲۵/۳۷	۰/۳۶	۱/۴۰	-۰/۴۴
۶۰	۴۰	۰/۵۰	۱/۶۰	-۰/۳۰
۱۰۰	۶۸/۷۶	۰/۷۸	۱/۸۳	-۰/۱۱
۱۴۰	۹۵/۲۷	۱/۱۲	۱/۹۸	۰/۰۵



شکل ۸- هم دمای فروندلیچ برای یون سلنیوم با جاذب لجن فعال مرده

جدول ٤- ثابت های فروندلیچ برای یون سلنیوم

K_f	1/n	R^2
۰/۰۲۶	۰/۸۱۲۹	۰/۹۹۵۶

نتیجه گیری

در این مطالعه نشان داده شد که جذب زیستی سلنیم چهارظرفیتی توسط گروه‌های عاملی موجود بر سطح لجن فعال خشک شامل گروههای کربنات، کربوکسیل، هیدروکسیل و آمید موفقیت آمیز است و تحت شرایط بهینه pH (pH=5)، مقدار جاذب (۲ گرم)، مدت زمان تماس (۳۰ دقیقه)، دما (۳۱۳ درجه کلوین) و غلظت اولیه (۷۰ ppm)، حذف کادمیم از پساب‌های صنعتی و آب‌های آلوده قابل توجه است. داده‌های آزمایشگاهی با هم دمای فرندلیچ با ضریب هم بستگی ۰/۹۹۵۶ مطابقت دارند.

تقدیر و تشکر

این مقاله از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه آزاد واحد سیرجان، استان کرمان استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از مسئولان پژوهشی و کارشناسان آزمایشگاه تحقیقاتی گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان که ما را در انجام و ارتقای کیفی این پژوهش یاری دادند، اعلام کنند.

منابع

[1] Bennicelli R., Stepniewska Z. The ability of Azolla caroliniana to remove Heavy metals (Hg (II), Cd (III), Cr ((VI) from municipal waste water, *Chemosphere*, 55: 141-146 (2004).

[2] Shunxing L., Nansheng D. Sepration And Preconcentration Of Se (IV)/ Se (VI) Species By Selective Adsorption Onto Nanometer- Sized Titanium Dioxide And Determination By Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 374: 1341-1345 (2002).

[3] Tuzen M., Sari A., Biosorption of selenium from aqueous solution by green alga (Cladophorahutchinsiae) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Chem. Eng. J.*, 158: 200-206 (2010).

[4] Sahin F., Volkan M., Howard A.G., Ataman O.Y., Selective preconcentration of selenite from aqueous samples using mercapto-silica,*Talanta*, 60: 1003-1009 (2003).

[5] Lessa J., Araujo A., Silva G., Guilherme L., Lopes G., Adsorption-desorption reactions of selenium (VI) in tropical cultivated and uncultivated soils under Cerrado biome, *Chemosphere*, 164: 271-277 (2016).

[6] Santos S., Ungureanu G., Boaventura R., Botelho C, Selenium contaminated waters: an overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods, *Sci. Total Environ.*, 521-522: 246-260 (2015).

[7] El-Shafey E.I., Sorption of Cd (II) and Se (IV) from aqueous solution using modified rice husk, *J. Hazard. Matter.* 147: 546- 555 (2007).

[8] Kashiwa M., Nishimoto S., Takahashi.K. Ike M., Fujita, M., Factors Affecting Soluble Selenium Removal By A Selenate Reducing Bacterium Bacillus Sp. Sf-1. *J. Biosci. Bioeng.*, 89(6): 528-533 (2000).

[9] Matlock M. M., Howerton B. S., Atwood D. A., Chemical Precipitation Of Heavy Metals From Acid

Mine Drainage. *Water Research*, 36(19): 4757-4764 (2002).

[10] Mohammadi T., Moheb A., Sadrzadeh M., Razmi A., Modeling of Metal Ion Removal From Wastewater By Electrodialysis. *Sep. Purif. Technol.*, 41: 173-82 (2005).

[11] Celaya R. J., Noriega J. A., Yeomans J. H., Ortega L. J., Ruiz Manriquez A., Biosorption Of Zn(II) By Thiobacillus Ferrooxidans. *Bioprocess Eng.*, 22(6): 539-542 (2000).

[12] Dev S., Khamkhash A., Ghosh T., Aggarwal S., Adsorptive removal of Se(IV) by Citrus peels: Effect of adsorbent entrapment in calcium alginate beads, *ACS Omega*, 5: 17215- 17222 (2020).

[13] Vieira R.H.S.F., Volesky B., Biosorption: a solution to pollution, *Int. Microbiol*., 3: 17-24 (2000).

[14] Zare H., Heydarzadeh H., Rahimnejad M., Tardast A., Seyfi M., Peyghambarzade S.M., Dried activated sludge as an appropriate biosorbent for removal of copper (II) ions, *Arab. J. Chem.*, 8: 858-864 (2015).

[15] Bennamoun L., Arlabosse P., Leonard A., Review on fundamental aspect of application of drying process to wastewater sludge, *Renew. Sust. Energ. Rev*., 28: 29-43 (2013).

[16] Tuzen M., Sarı A. Biosorption of Selenium from Aqueous Solution by Green Algae (Cladophora Hutchinsiae) Biomass: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. *Chem. Eng. J.*, 15: 200–206 (2010).

[17] Yang C., Wang J., Lei M., Xie G., Zeng G., Luo S. Biosorption Of Zinc(II) From Aqueous Solution By Dried Activated Sludge. *J. Environ. Sci.*, 22: 675– 680 (2010).

[18] Nettem K, Almusallam A. S., Equilibrium, Kinetic, And Thermodynamic Studies On The Biosorption Of Selenium (IV) Ions Onto Ganoderma Lucidum Biomass. *Sep. Purif. Technol.*, 48: 2293–2301 (2013).

[19] Papita D. S., Shamik C., Madhurima M., Keka S. Biosorption of Direct Red 28 (Congo Red) From Aqueous Solutions By Eggshells: Batch And Column Studies. *Sep. Purif. Technol.*, 47: 112–123 (2012).

Investigation of the Dry Active Sludge Biosorbent Operation in Selenium Elimination of Industrial Waste Water

Mahdiyeh Ghazizadeh [a]*, Abdollah Abbasloo [a], Farzaneh Bivar [b]

[a] *Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran, P. O. Box 167-7635131*

[b] *Department of Chemical engineering, Sirjan Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran, P.O. Box 187-78185*

Abstract*:*

In recent decades, large amount of pollutants is released to the environment, due to development of technology, precipitate growth of industrial activities and violation of environmental requirements, which damage the ecosystem and human being's life. In this work, the effect of operating parameters, such as solution PH, the amount of adsorbent, incipient metal concentration, exposure time and temperature were studied. Kinetic data was adjusted to the Langmuir and Freundlich kinetic equations. It was resulted that the Freundlich equation with a correlation coefficient of 0.9956 has the best match to tetravalent selenium absorption on activated dried sludge. The FTIR results showed that the absorption mechanism of selenium tetravalent metal ion on activated dried sludge is because of the bonds between functional groups, means C-H, C-O, and C=C, and selenium ions. This study aims to investigate the adsorption capacity of the activated dried sludge for tetravalent selenium ions in aqueous solutions.

Keywords: Activated sludge; Absorption; Adsorption isotherms; Kinetics; Selenium.

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۴۸

ارائه غشا جدید بر پایه آگارز برای استخراج و اندازه‌گیری داروی دونپزیل از نمونه‌های بیولوژیکی

هانیه میرزایی[1]، علی زراعتکار مقدم*[2]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
۲- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: *داروی دونپزیل یا آریسپت اساسی‌ترین دارو برای کنترل و درمان بیماری آلزایمر است که با مهار آنزیم کولین استراز مانع کاهش سطح استیل کولین می‌شود و با نگه داشتن استیل کولین در سطح بالا از ارتباطات بین سلول‌های عصبی پشتیبانی می‌کند. اگر بیمار دوز بالا یی از دارو را دریافت کند باعث بروز تشنج و سایر عوارض جانبی می‌شود. لذا اندازه گیری دقیق غلظت پلاسمایی بعد از یک دوره مصرف کوتاه مدت اهمیت بسیار بلایی دارد. بنابراین توسعه یک روش تجزیه ای مناسب با کارایی بالا مورد نیاز است. در این پژوهش داروی دونپزیل توسط روش میکرواستخراج الکتروغشایی و با استفاده از ژل آگارز به عنوان غشا سبز و دوستدار محیط زیست استخراج و توسط دستگاه فلورسانس شناسایی شد. همچنین فاکتورهای موثر بر استخراج مانند: غلظت، pH فازدهنده و گیرنده، ولتاژ اعمال شده و زمان استخراج بوسیله‌ی روش یک متغیر در یک زمان بهینه سازی و بررسی شدند.*

واژه های کلیدی: *دونپزیل، میکرواستخراج الکتروغشایی، ژل آگارز، بهینه سازی.*

مقدمه

آلزایمر یا زوال عقل، یک نوع اختلال در عملکرد مغز بوده که به تدریج ایجاد شده و پیشرفت می‌کند؛ این بیماری علاج ناپذیر را اولین بار روانپزشک آلمانی به نام آلویز آلزایمر در سال ۱۹۰۶ میلادی معرفی کرد. طبق اعلام سازمان بهداشت جهانی، ۲۱ سپتامبر روز جهانی آلزایمر نامگذاری شده است، که همه ساله در این روز در دنیا مراسم و همایش‌های مختلفی برگزار می‌شود. درمان دارویی می‌تواند روند پیشرفت بیماری را تا حدودی کاهش دهد. در مراحل اولیه‌ی بیماری شایع ترین علایم در بخاطر سپردن وقایع اخیر است. با پیشرفت بیماری علایم می‌تواند شامل گیجی، تحریک پذیری، پرخاشگری، نوسانات خلقی و در دراز مدت از دست دادن حافظه باشد[۱]. در بیماری آلزایمر استیل کولین توسط آنزیم استیل کولین استراز تجزیه و تخریب می‌شود لذا به دلیل کاهش سطح استیل کولین در مغز توانایی حافظه در یادآوری وقایع اخیر نیز کاهش می‌یابد. و رفته رفته علایم بیماری آلزایمر بروز می‌یابد [۲]. داروی دونپزیل یا آریسپت اساسی ترین دارو برای درمان آلزایمر است. این دارو با نگه داشتن استیل کولین در سطح بالا از ارتباطات بین سلول‌های عصبی پشتیبانی می‌کند. اندازه گیری و تشخیص داروی دونپزیل در مایعات بیولوژیکی بدن به منظور ارزیابی و درمان مناسب ضروری است. غلظت پلاسمایی دارو باید تا آنجا افزایش یابد که اثرات مطلوب بروز نماید، اما اگر بیمار دوز بالایی از دارو را دریافت کند می تواند باعث بروز تشنج و سایر عوارض جانبی شود. لذا اندازه گیری دقیق غلظت

*a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

دارو بعد از یک دوره‌ی مصرف کوتاه مدت اهمیت بالایی دارد [۳]. آماده‌سازی نمونه یکی از مهمترین بخش‌های مربوط به انجام فرآیندهای تجزیه‌ای وآنالیزهای مورد نظر است. سطح غلظتی داروها در مایعات بیولوژیکی بسیار کم ، ودر بسیاری از موارد کمتر از حدود تشخیص دستگاه‌ها می‌باشد. بنابراین آماده-سازی نمونه اغلب به منظور جداسازی آنالیت‌ها از ماتریکس‌های مشکل‌ساز قبل از تجزیه و تحلیل الزامی است. روش‌های کلاسیک آماده سازی نمونه مانند استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد، به دلیل مصرف زیاد حلال‌های آلی و زمان-های طولانی محدودیت‌هایی نیز دارند. با توجه به اینکه اصلی ترین هدف در فرآیندهای استخراج دستیابی به فاکتور پیش تغلیظ بالا و کاهش مصرف حلال‌های آلی است ، لذا می‌توان با کوچک‌سازی روش‌های استخراج به اهداف مورد نظر دست یافت. در این روش‌ها مقدار حجم فاز استخراج کننده بسیار کمتر از حجم نمونه است. این تکنیک‌ها به دلیل سادگی ، مقیاس کوچک ، امکان بازیابی کمی گونه‌ی مورد نظر بدون از دست دادن و یا تخریب آن ،مصرف کم حلال‌های آلی و قابلیت و خودکار شدن از جایگاه و توجه ویژه‌ای برخوردار شده‌اند [۴-۶]. در حضور میدان الکتریکی گونه‌های باردار نوعی انتقال به نام مهاجرت الکتروسینتیکی دارند. . با استفاده از یک غشا وبا اعمال یک میدان الکتریکی می‌توان گونه‌های باردار و مواد شیمیایی یونیزه شونده را به صورت انتخابی استخراج نمود. روش‌های استخراج الکتروغشایی خصوصیات ویژه‌ای مانند : تمیزسازی بالای نمونه، راندمان استخراج بالا، امکان استخراج انتخابی و زمان استخراج کوتاه را دار از این روش می‌توان به عنوان یک روش بسیار کارآمد برای استخراج داروهای اسیدی ، بازی ، کاتیون ها و آنیون ها از نمونه‌های زیست محیطی و بیولوژیکی با بافت پیچیده استفاده کرد [۷]. مهمترین مزیت فرایندهای غشایی این است که نمونه و استخراج کننده این امکان را دارند که به طور پیوسته با یکدیگر در تماس باشند. بنابراین امکان خودکار کردن و اتصال بر خط آن به دستگاه-های تجزیه‌ای فراهم می‌باشد [۸]. در سال‌های اخیر نوع جدیدی از غشاهای سبز بر پایه‌ی کامپوزیت ژل معرفی شدند. این غشاها عموما از منابع طبیعی تهیه می‌شوند و زیست تخریب پذیرند. آگارز یکی از کاربردی ترین نوع غشاهاست. آگارز یک پلیمر پلی ساکاریدی است که ازبرخی گونه‌های جلبک دریایی استخراج می‌شود. این پلیمر خطی از تکرار واحدهای آگاروبیوز تشکیل شده است و به علت زیست تخریب پذیر بودن آن به عنوان ماده‌ی سبز شناخته شده است. با توجه به اهمیت اندازه گیری داروی دونپزیل و رعایت اصول شیمی سبز ، در این تحقیق یک روش ساده ، ارزان و کارامد مانند EME جهت اندازه گیری داروی مورد نظر در مقایسه با سایر روش‌های پیچیده و پر هزینه ارائه شده است [۹].

بخش تجربی

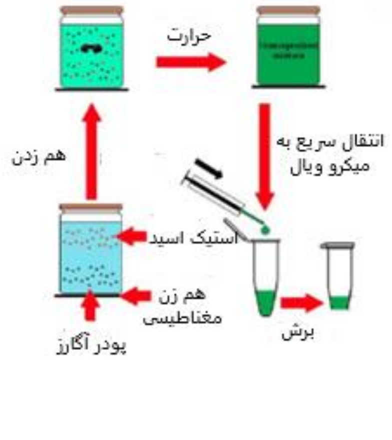
داروی دونپزیل با میزان خلوص بیش از ۹۹ درصد از شرکت داروسازی داروپخش (تهران ایران) تهیه و سپس به صورت مستقیم و بدون هیچ گونه مرحله ی آماده سازی مورد استفاده قرار گرفت. اسیداستیک با خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفت. آگارز مورد نیاز از شرکت سیناژن تهیه شد. آب دو بار تقطیر شده از شرکت سرم‌سازی رازی خریداری شد و برای تهیه همه‌ی محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. پیپت‌های انتقال از برند ورتهایم (آلمان) تهیه شدند. همچنین جهت انجام فرایند استخراج توسط سیستم الکتروغشایی از یک منبع تغذیه DC مدل PV-300 استفاده کردیم که این دستگاه توانایی فراهم کردن ولتاژ در محدوده‌ی ۰ تا ۳۰۰ ولت و همچنین جریان بین ۰ تا ۱ میلی آمپر را دارد و ساخت شرکت مبتکر آریایی جی (زنجان ایران) است. یک لوله‌ی آزمایش ویال جهت نگه داری نمونه (فاز دهنده) مورد استفاده قرار گرفت. الکترودها در این آزمایش سیم‌هایی از جنس پلاتین با قطر ۰/۲ میلی متر و به طول ۵ میلی متر هستند که به منبع تغذیه متصل و در محلول دهنده و گیرنده قرار دارند. همچنین جهت هم‌زدن و یکنواخت سازی محلول دهنده از یک همزن مغناطیسی بهره بردیم.

محلول استاندارد

جهت تهیه‌ی محلول استاندارد از داروی دونپزیل با غلظت ۱۰ (میلی گرم بر لیتر) ابتدا مقدار مشخص دارو در متانول حل و سپس توسط آب دیونیزه به حجم رسانده شد و در ظرف شیشه‌ای تیره و در دمای ۴ درجه‌ی سانتیگراد در یخچال نگه داری شد و در ادامه برای انجام آزمایشات پیش رو و تهیه‌ی محلول‌های مورد نیاز ، از رقیق سازی محلول استاندارد تهیه شده استفاده کردیم.

ساخت غشا آگارز

با توجه به درصد وزنی حجمی که برای ترکیب غشای آگارزی نیاز داریم مقداری از پودر آگارز را درون یک بشر کوچک ریخته و سپس مقدار آب دیونیزه‌ی محاسبه شده را که دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد است را به پودر آگارز افزوده و جهت همگن سازی محلول مورد نظر را توسط مگنت مغناطیسی هم زده و بعد از حدود دو دقیقه توسط میکروپیپت حجم ۳۵۰ میکرولیتر ازمحلول حاصل را به یک میکروویال با حجم ۵۰۰ میکرو لیتر منتقل کرده و و به مدت ۱۲۰ دقیقه در یخچال در دمای ۴ درجه‌ی سانتیگراد نگه داری می‌کنیم. بعد از گذشت مدت زمان لازم انتهای میکروویال را با دقت برش می‌دهیم زیرا امکان تماس با محلول دهنده فراهم شود در عین حال به دلیل مخروطی بودن انتهای میکروویال ژل آگارز به خوبی نگه داری شده و از خروج آن جلوگیری می‌کند. شکل (۱) به خوبی مراحل ساخت غشا را نشان می‌دهد.

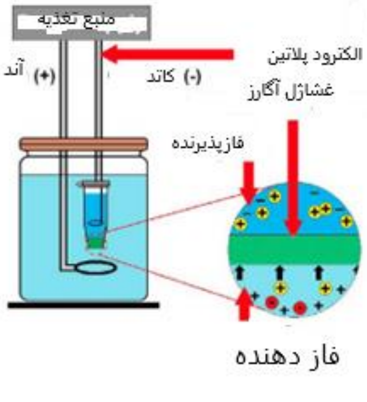


شکل (۱) شمای کلی ساخت غشا

فرایند استخراج داروی دونپزیل توسط روش EME

جهت انجام فرایند استخراج ۵ میلی لیتر از محلول نمونه (فاز دهنده) که حاوی غلظت مشخصی از داروی مورد نظر است و pHآن روی ۷ تنظیم شده را در سل نمونه با حجم ۶ میلی لیتر ریخته و سپس میکروویال حاوی غشای آگارز را داخل درب سل نمونه که جایگاه ویژه‌ای برای قرارگیری آن تعبیه شده قرار می‌دهیم به گونه‌ای که میکروویال در تمام مراحل آزمایش در موقعیت یکسان و ثابتی در محلول دهنده قرار بگیرد. همچنین مقدار ۱۵۰ میکرولیتر از فاز گیرنده که pH آن روی ۳ تنظیم شده است را در سطح بالای غشای آگارز منتقل می‌کنیم. سپس برای شروع استخراج الکترود مثبت (آند) را در فاز دهنده و الکترود منفی (کاتد) را در فاز گیرنده قرار می‌دهیم. الکترودی که در فاز دهنده قرار دارد به شکل حلقوی تنظیم شده زیرا میدان الکتریکی بزرگتری را در نزدیکی غشا ایجاد می‌کند .

جهت یکنواخت سازی محلول دهنده ، محلول توسط همزن مغناطیسی و با سرعت ۹۰۰ دور در دقیقه هم زده می‌شود. سپس برای انجام فرایند استخراج ولتاژ ۵۰ ولت وجریان صفر آمپر و برای مدت زمان ۲۰ دقیقه به سیستم مورد نظر اعمال می‌شود. بعد از اتمام زمان در نظر گرفته شده و تکمیل فرایند استخراج فاز پذیرنده توسط میکروسرنگ برداشته و به دستگاه اسپکتروفوتومتر فلورسانس منتقل می‌شود.



شکل (۲) شمای کلی فرایند EME

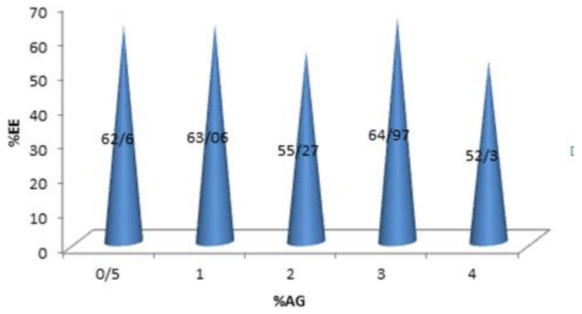
بهینه‌سازی پارامترهای موثر در میکرواستخراج الکتروغشایی

به منظور دستیابی به بیشترین بازده جهت استخراج و اندازه گیری داروی دونپزیل بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر استخراج مانند زمان ، ولتاژاعمال شده ، pH فاز دهنده ، pH فاز گیرنده وغلظت آگارز انجام شد. همچنین تاثیر غلظت استیک اسید بکار رفته در ساخت غشا نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. در ابتدا، تاثیر غلظت ژل آگارز بر روی بازده استخراج با روش یک متغیر در یک زمان به طور جداگانه بهینه شد. سپس تاثیر دیگر فاکتورها با روش طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. کلیه‌ی مراحل استخراج وبهینه‌سازی در آب مقطر و با غلظت ۰٫۱ ppm از دارو انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی اثر غلظت ژل آگارز

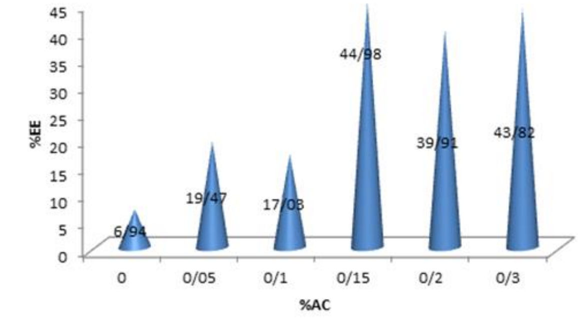
جهت بررسی تاثیرغلظت ژل آگارز تعداد ۵ آزمایش و در محدوده ی غلظتی ۴ – ۰/۵ درصد وزنی حجمی انجام شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد شدت سیگنال با افزایش غلظت آگارز تا مقدار ۳ درصد وزنی حجمی افزایش پیدا می‌کند و پس از این غلظت بازیابی کاهش می‌یابد. یک احتمال برای این رفتار این است که ژل آگارز درغلظت های کم پایدار نیست زیرا در حین فرایند استخراج تخریب می‌شود. همچنین در غشا با ۱ درصد وزنی حجمی آگارز ، جریان آب از فاز دهنده به فاز گیرنده طی فرایند جریان الکترواسموتیک (EMF) امکان پذیر می‌شود. در غلظت‌های بالاتر از ۴ درصد وزنی حجمی نیز تهیه‌ی غشا بسیار دشوار است زیرا زمان انجماد ژل بسیار کوتاه است. همچنین تکرار پذیری استخراج در غلظت‌های بالای ژل آگارز قابل قبول نیست. در نتیجه با توجه به نمودار زیر مقدار ۳ درصد وزنی حجمی به عنوان مقدار بهینه‌ی غلظت ژل آگارز انتخاب شد.



شکل (۳) بهینه سازی درصد آگارز
(شرایط آزمایش : حجم فاز دهنده ۵ میلی لیتر ، pH فاز دهنده ۷ ، pH فاز گیرنده ۳ ، غلظت داروی دونپزیل ۱میلی گرم بر لیتر ، زمان ۳۰ دقیقه ، ولتاژ ٦۰ ولت ، غلظت اسید استیک ۰٫۱ درصد حجمی حجمی)

بررسی اثرافزایش اسیداستیک

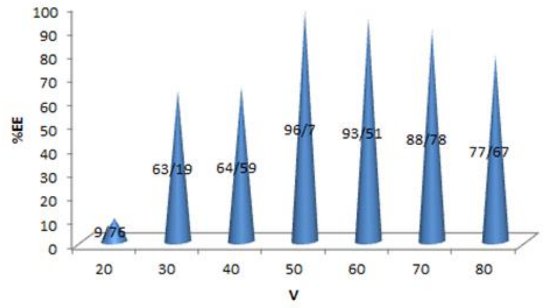
افزایش اسیداستیک به محلول آگارز در هنگام تهیه‌ی غشا موجب پایداری غشا می‌شود. جهت دستیابی به مقدار بهینه‌ی غلظت اسیداستیک تعداد ۶ آزمایش و در محدوده‌ی غلظتی ۰-۰/۳ درصد حجمی حجمی از اسیداستیک انجام شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد شدت سیگنال با افزایش اسیداستیک تا مقدار ۰٫۱۵ درصد حجمی حجمی افزایش می‌یابد و سپس بعد از این غلظت بازیابی کاهش پیدا می‌کند.علت این رفتار ممکن است به دلیل پایدار نبودن ژل آگارز در غلظت‌های پایین اسیداستیک و تخریب آن در طول فرایند استخراج باشد. همچنین در غلظت‌های بالاتر اسیداستیک ، این ماده نقش یک پل نمکی را ایفا کرده و موجب ایجاد جریان الکتریکی شده که در نتیجه‌ی آن دارو نیز تخریب می‌شود. در نتیجه با توجه به نمودار شکل زیر مقدار ۰/۱۵ درصد حجمی حجمی اسیداستیک مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل (٤) بهینه سازی درصد استیک اسید
(شرایط آزمایش : حجم فاز دهنده ۵ میلی لیتر ، pH فاز دهنده ۷ ، pH فاز گیرنده ۳ ، غلظت داروی دونپزیل ۱ میلی گرم بر لیتر، زمان ۳۰ دقیقه ، ولتاژ ٦۰ ولت، غلظت آگارز ۳ درصد وزنی حجمی)

بررسی اثر ولتاژ اعمال شده

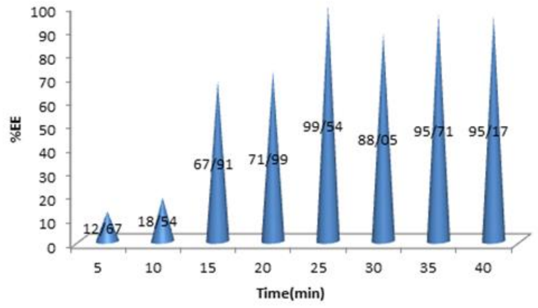
در استخراج الکتروغشایی عامل اصلی که سبب مهاجرت آنالیت از میان غشا می‌شود میدان الکتریکی است که به ولتاژ اعمال شده بستگی دارد. بنابراین ولتاژ اعمال شده از مهمترین پارامترهای موثر بر کارایی استخراج است که لازم است بررسی و مقدار آن بهینه شود. جهت دستیابی به مقدار ولتاژ بهینه تعداد ۷ آزمایش و در محدوده‌ی ولتاژ ۸۰-۲۰ ولت انجام شد. در حالتی که هیچ ولتاژی اعمال نشود استخراج نیز انجام نخواهد شد زیرا در این شرایط آنالیت توانایی انتقال از فاز دهنده به فاز گیرنده را ندارد. این موضوع اهمیت ولتاژ اعمال شده را تایید می‌کند. با توجه به نمودار زیر با افزایش ولتاژ از مقدار ۲۰ ولت به مقدار ۵۰ ولت کارایی استخراج افزایش می‌یابد که مطابق با معادله‌ی نرنست - پلانک است که بیان می‌کند با افزایش اختلاف پتانسیل بین الکترودها شار آنالیت نیز افزایش می‌یابد. اما با افزایش ولتاژ از ۵۰ ولت به ۸۰ ولت شاهد کاهش کارایی استخراج خواهیم بود. مهمترین دلیل این پدیده واکنشهای الکترولیز و در نتیجه نفوذ برگشتی آنالیت به درون DLM و همچنین نوسانات شدید فاز گیرنده است.



شکل(۵) بهینه سازی ولتاژ اعمال شده
(شرایط آزمایش : حجم فاز دهنده ۵ میلی لیتر ، pH فاز دهنده ۷ ، pH فاز گیرنده ۳ ، غلظت داروی دونپزیل ۱ میلی گرم بر لیتر، زمان ۳۰ دقیقه، غلظت آگارز ۳ درصد وزنی حجمی، غلظت اسید استیک ۰/۱۵ درصد حجمی حجمی)

بررسی زمان بهینه‌ی استخراج

زمان در استخراج الکتروغشایی و انتقال جرم گونه‌ها یک عامل مهم است. برای بررسی تاثیر زمان و یافتن زمان بهینه تعداد ۸ آزمایش و در محدوده‌ی زمانی ۴۰-۵ دقیقه انجام شد. نتایج نشان می‌دهد با گذشت زمان بین ۵ تا ۲۵ دقیقه ، میزان استخراج به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، اما پس از آن و با افزایش زمان ، کارایی استخراج کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش زمان ساختار غشا یک‌-پارچگی خود را از دست داده و موجب نفوذ بازگشتی آنالیت به فاز دهنده می‌شود.



شکل(٦) بهینه سازی زمان استخراج
(شرایط آزمایش : حجم فاز دهنده ۵ میلی لیتر ، pH فاز دهنده ۷ ، pH فاز گیرنده ۳ ، غلظت داروی دونپزیل ۱ میلی گرم بر لیتر، ولتاژ ۵۰ ولت، غلظت آگارز ۳ درصد وزنی حجمی، غلظت اسید استیک ۰/۱۵ درصد حجمی حجمی)

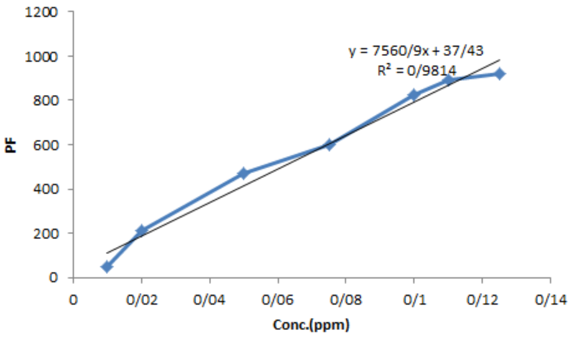
بررسی pH فاز دهنده و گیرنده

در فرایند EME به منظور بهبود کارایی استخراج آنالیت باید به فرم یونی خود در فاز دهنده تبدیل شود. شار آنالیت در EME با کاهش موازنه‌ی یونی افزایش می‌یابد و موازنه‌ی یونی عموما با کنترل pH فاز دهنده و گیرنده تعیین می‌شود [۱۰]. محلول نمونه جهت استخراج گونه‌های بازی باید اسیدی باشد تا آنالیت دارای بار مثبت شود و به سوی کاتد مهاجرت کند.

به دلیل تاثیر مستقیم طبیعت غشا بر روی عملکرد سیستم استخراج لذا بکارگیری pH کمتر از ۳ برای فاز پذیرنده منجر به اثر الکترواندواسموزیز و کاهش کارایی استخراج می‌شود. جهت انتخاب pH بهینه فاز پذیرنده تعداد ۶ آزمایش و در محدوده pH۴-۹ و برای انتخاب pH فاز دهنده نیز تعداد ۵ آزمایش و در محدوده pH۲-۶ انجام شد که به ترتیب مقدار بهینه‌ی pH فاز دهنده و گیرنده مقدار ۶ و ۴ انتخاب شد.

بررسی ارقام شایستگی روش میکرواستخراج الکتروغشایی

به منظور مطالعه ارقام شایستگی روش میکرواستخراج الکتروغشایی داروی دونپزیل، پارامترهایی چون محدوده خطی و حدتشخیص مورد بررسی واقع شده است که LOD (حدتشخیص تئوری) وLOQ (حدتشخیص عملی) روش به ترتیب مقدار ۰/۰۴ و ۰/۱۱ (میلی گرم بر لیتر) محاسبه شد.



شکل(۷) نمودار کالیبراسیون روش تحت شرایط بهینه

آنالیز نمونه‌ی حقیقی

به منظور بررسی قابلیت کاربرد روش در نمونه‌های حقیقی، نمونه‌های پیچیده‌ای مانند ادرار مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه‌ی نمونه حقیقی محلولی با نسبت یک به چهار (۱:۴) از نمونه‌ی حقیقی و آب مقطر (۲۵ میلی لیتر از نمونه‌ی حقیقی و ۷۵ لیتر آب مقطر) آماده کرده و PH آن را مانند فاز دهنده در حالت بهینه تنظیم می‌کنیم و محلول‌هایی با غلظت‌های معین از دارو تهیه می‌کنیم. نمونه‌ی حقیقی در این پروژه با توجه به نوع داروی مورد نظر نمونه‌ی ادرار به دمای محیط رسیده و بدون هیچ گونه عمل تصفیه و فیلتراسیون می‌باشد.

نتیجه گیری

آلزایمر یا زوال عقل یک نوع اختلال در عملکرد مغز بوده که به تدریج ایجاد شده و پیشرفت می‌کند. دونپزیل داروی اصلی کنترل و درمان بیماری آلزایمر است. تشخیص و اندازه-گیری داروی دونپزیل در مایعات بیولوژیکی بدن به منظور ارزیابی و درمان مناسب ضروری است. همچنین امروزه به دلیل قرارگیری داروها به عنوان گروه جدیدی از آلودگی در آب‌ها ، اندازه‌گیری این ترکیبات به خصوص در فاضلاب کارخانه‌های دارویی با هدف جلوگیری از ورود به محیط زیست حائز اهمیت است.

اندازه‌گیری داروها در نمونه‌های پیچیده به دلایلی چون اثر ماتریس و ناسازگار بودن اکثر نمونه‌ها با دستگاه‌های اندازه-گیری بسیار دشوار بوده و از طرفی سطح غلظتی داروها در مایعات بیولوژیکی بسیار کم و در بسیاری موارد کمتر از حدود تشخیص دستگاه‌ها می‌باشد از این رو استفاده از روش‌های آماده‌سازی نمونه که قدرت تغلیظ و تمیزسازی بالایی داشته باشند ضرورت پیدا می‌کند.

در این تحقیق روشی نوین جهت استخراج داروی دونپزیل ارائه شد. بر خلاف روش‌های معمول EME در این روش از ماده‌ی زیست تخریب‌پذیر ژل آگارز بدون استفاده از حلال‌های آلی استفاده کردیم. از مزایای عمده این روش می‌توان به کارکرد آسان ، مقرون به صرفه بودن ، امکان تهیه غشا در اشکال و اندازه‌های دلخواه و رعایت اصول شیمی سبز اشاره کرد. با توجه به مزایای ذکر شده این نوع جدید از غشا امکان استخراج سایر ترکیبات قطبی را نیز فراهم می‌کند. در این

پژوهش مقدار بهینه‌ی فاکتورهای موثر بر استخراج داروی دونپزیل، توسط روش یک متغیر در یک زمان به صورت مقادیر زیر بدست آمد. بهینه‌ی درصد آگارز در ساخت غشا: ۳درصد وزنی-وزنی ، مقدار بهینه استیک اسید: ۰/۱۵ وزنی-حجمی، بهینه pH دهنده و گیرنده به ترتیب : ۴ و ۶ ، زمان بهینه : ۲۵ دقیقه و ولتاژ بهینه : ۴۸ ولت. لذا در شرایط بهینه‌ی تمامی فاکتورها درصد استخراج و بازیابی داروی دونپزیل بالای ۹۹ درصد می‌باشد.

منابع

[1] Ponnayyan Sulochana S., Sharma K., Mullangi R., Sukumaran, S.K., Review of the validated HPLC and LC- MS/MS methods for determination of drugs used in clinical practice for Alzheimer's disease. *Biomed. Chromatogr.*, *28*(11): 1431-1490 (2014).

[2] Farnoudian-Habibi A., Massoumi B., Jaymand M. A novel strategy for spectrophotometric simultaneous determination of amitriptyline and nortriptyline based on derivation with a quinonoid compound in serum samples. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectros.168*: 235-243. (2016).

[3] Yasui-Furukori N., Furuya R., Takahata T., Tateishi T., Determination of donepezil, an acetylcholinesterase inhibitor, in human plasma by high-performance liquid chromatography with ultraviolet absorbance detection, J. Chromatogr. B. *782:* 261-265 (2002).

[4] Sarafraz-Yazdi A., Amiri A., Liquid-phase microextraction. *TrAC Trend. Anal. Chem. 29*(1): 1-14 (2010).

[5] Asl Y.A., Yamini Y., Seidi S., Amanzadeh H. Dynamic electromembrane extraction: automated movement of donor and acceptor phases to improve extraction efficiency. *J. Chromatogr. A. 1419*: 10-18 (2015).

[6] Krishna Marothu V., Gorrepati M., Vusa R. Electromembrane extraction-a novel extraction technique for pharmaceutical, chemical, clinical and environmental analysis. *J. Chromatogr. Sci. 51*(7): 619-631 (2013).

[7] Behruz B., Alireza A., Maryam R., *J. Appl. Chem., 29:* 57 (2014).

[8] Djavanshir D., Assadi Y., Hosseinzadeh Haddadi S., Anodized aluminum wire as a solid-phase microextraction fiber. *Anal. Chem. 73(16):* 4054-4058 (2001).

[9] Jonsson J.A., Mathiasson L., Membrane extraction in analytical chemistry, *J. Sep. Sci. 24:* 495-507 (2001).

[10] Gjelstad, A., Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S., Simulation of flux during electro-membrane extraction based on the Nernst–Planck equation. *J. Chromatogr. A. 1174*(1-2): 104-111 (2007).

Presentation of a New Agarose-based Membrane for Extraction and Measurement of Donpezil from Biological Samples

Haniyeh Mirzaei[a], Ali Zeraatkar Moghaddam[b]

[a] *MSc Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty Science, University of Birjand, South Khorasan, Birjand, Iran*

[b] *Assistant Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty Science, University of Birjand, South Khorasan, Birjand, Iran*

Abstract*:*

Donepsil or Arispet is the most basic drug for the control and treatment of Alzheimer's disease, which inhibits the decrease of acetylcholine levels by inhibiting the enzyme cholinesterase, and supports the communication between nerve cells by keeping acetylcholine at a high level. If the patient receives a high dose of the drug, it can cause seizures and other side effects. Therefore, accurate measurement of plasma concentration after a short period of consumption is very important. Therefore, the development of a suitable high-performance decomposition method is required. In this study, Donpezil was extracted by electro-membrane micro-extraction method using agarose gel as a green and environmentally friendly membrane and identified by fluorescence device. Also, the factors affecting the extraction such as: concentration, pH of the phase and receiver, the applied voltage and the extraction time were optimized and evaluated by the method of one variable at a time.

Keywords: Donepezil; Electro-membrane microextraction, Agarose gel; optimization

*Corresponding author: a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

مقاله ۱۱۴۹

تاثیر روش‌های مختلف پیش‌تیمار بر بازده استخراج اسانس مریم گلی کبیر (مرموک) و بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی آن

حسام باقراوغلی، دکتر حسین هاشم پور*

گروه شیمی- دانشکده علوم پایه- دانشگاه شهید مدنی آذربایجان- تبریز- ایران

چکیده: *اهمیت توجه به گیاهان دارویی در جوامع بشری روز به روز در حال افزایش است بطوریکه بهره‌برداری مفید از آن‌ها مد نظر بسیاری از محققین و فعالین حیطه گیاهان دارویی قرار دارد. یکی از این حوزه‌های جذاب اسانس می باشد. در این کار مطالعه بر روی روش‌های مختلف پیش‌تیمار در جهت افزایش راندمان اسانس گیاه مریم گلی کبیر انجام پذیرفته است. روش های پیش تیماری که در این کار پژوهشی برای افزایش راندمان اسانس گیاه به کار گرفته شده شامل خیساندن قبل از اسانس گیری، تیمار محیط استخراج قبل از اسانس گیری با امواج ماوراء صوت، افزایش نمک در مرحله استخراج و استفاده از محیط‌های اسیدی است. نتایج بدست آمده نشانگر این بودند که افزایش نمک باعث افزایش بهتر راندمان استخراج می‌شد. این یافته با توجه به ارزش بالای اسانس گیاه مورد مطالعه می‌تواند از لحاظ صنعتی خیلی مهم باشد. همچنین در ادامه خاصیت آنتی اکسیدانی اسانس های بدست آمده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل از این کار پژوهشی بار دیگر توجه به تاثیر روش‌های پیش‌تیمار را آشکار کرد و روشی برای افزایش راندمان اسانس گیاه مورد مطالعه ارائه کرد که می‌تواند از لحظ صنعتی و تجاری خیلی سودمند باشد.*

واژه های کلیدی: *مریم گلی کبیر(مرموک) ، اسانس گیری، پیش تیمار، امواج ماوراء صوت، استخراج*

مقدمه

گیاهی که در این کار پژوهشی مورد مطالعه قرار می گیرد گیاه مریم گلی کبیر(مرموک) که با نام علمی Salvia sclarea نیز معروف است و از تیره گیاهان نعنائیان و خانواده گیاهان مریم گلی می باشد. مریم گلی گیاهی است علفی، دو ساله و پایا و گاهی به ندرت گیاهی سه ساله مشاهده می شود. این گیاه دارای ریشه طویل و مستقیم که طول ریشه آن بین ۱۰۰ تا ۱۳۰ سانتی متر است که انشعابات فراوانی دارد و این طویل بودن ریشه این گیاه مزیتی است بر جذب مواد مغذی از خاک و جذب آب و تحمل گیاه به کم آبی. این گیاه بسیار معطر بوده و در زمان های قدیم (قرن ۲۰ ام میلادی) از گل های این گیاه به عنوان یک گل خوشبو استفاده می شده است، هم چنین این گیاه دارای ساقه ای به ارتفاع ۱۰۰ تا ۱۵۰ سانتی متر است که تمامی اجزای گل شامل برگ و گل بر روی این ساقه مستقر هستند و ساقه ها و برگ ها نیز دارای مواد معطر و اسانس می باشند. اسانس حاصل از این گیاه بسیار خوشبو می باشد که در صنایع عطر و ادکلن کاربردهای فراوانی دارد و گران ترین عطرهای روز دنیا در ساخت شان از اسانس این گیاه استفاده شده است، هم چنین در

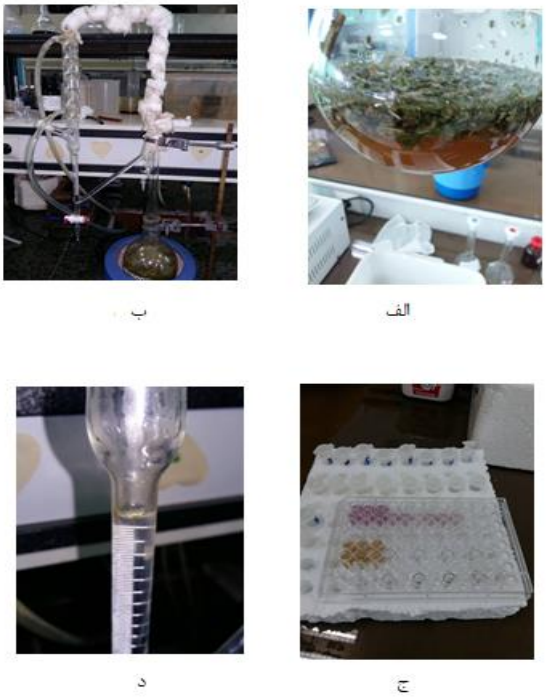
*Hosseinhashempour@gmail.com

سایر صنایع نظیر آرایشی و بهداشتی، کرم، صابون، شامپو، لوسیون و اسپری های خوشبو کننده و ... نیز استفاده می شود. از طرفی ا سانس این گیاه خا صیت دارویی نیز دارد و به عنوان ماده ی ضدعفونی کننده و هم چنین ماده ای که سبب مداوای ناراحتی های مربوط به سیستم عصبی می شود، مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین این گیاه در پژوهش های انجام گرفته، م شاهده شد که خا صیت آنتی اک سیدانی دا شته بنابراین اهمیت موضوع پژوهشی بیش از پیش برایمان آشکار گردید.

مقدار اسانس گل های این گیاه متغیر است و به شرایط محل اقلیمی رویش گیاه ، نظیر آب، نوع خاک و درجه حرارت بستگی دارد و بین ۰/۲ تا ۰/۴ در صد می با شد، برگ ها و ساقه های جوان این گیاه نیز مقدار بسیار کمی اسانس دارند، بدلیل عدم د ستر سی به گل های تازه، در این کار پژوهشی ساقه ها و برگ های خشک شده این گیاه مورد بررسی قرار گرفت، استخراج اسانس در این پژوهش به وسیله دستگاه کلونجر و با عمل تبخیر با بخارآب انجام یافت [۱،۲].

بخش تجربی

بدلیل عدم دسترسی به گل های تازه این گیاه، سایر اندام های هوایی نظیر برگ و ساقه مورد مطالعه قرارگرفت، بنابراین به مقدار مساوی از برگ و ساقه های خشک شده این گیاه، از هر کدام ۱۰ گرم برداشته شد که در مجموع در هر عمل اسانس گیری در حدود ۲۰ گرم (برگ و ساقه) را برداشته و ۵۰۰ سی سی آب به عنوان حلال به بالن ژوژه مان اضافه شد و بعد سوار بر دستگاه کلونجر وبه مدت ۳ ساعت در هر عمل اسانس گیری زمان داده شد تا اسانس مورد نظر خارج شود، در ابتدای آزمایش ها اجازه داده شد تا گیاه به مدت ۱ ساعت درون حلال خیس شود و بعد سوار بر دستگاه کلونجر شده و عمل اسانس گیری را انجام یافت ولی مقدار اسانسی که بدست آمد خیلی کم بود، بنابراین با بهره گیری ازدیگرروش های پیش تیمار مانند استفاده از امواج ماوراء صوت مشاهده شد مقدار اسانس و راندمان اسانس بالا می رود ولی هدف پیدا کردن بیشترین راندمان بود بنابراین روش هایی نظیر استفاده از نمک و استفاده از اسید کلریدریک و استفاده از بافر اسیدی نیز امتحان گردید، ولی مشاهده شد که عمده اثر پیش تیماری مربوط به استفاده از امواج ماوراء صوت بود بنابراین روش های ترکیبی استفاده از امواج ماوراء صوت و نمک و اسید نیز مورد بررسی قرار گرفت. با وجود کم و زیاد کردن میزان نمک محیط (۲/۵٪ و ۵٪ و ۷/۵٪ و ۱۰٪ وزنی نمک) مشاهده گردید، نمک ۵٪ وزنی بهترین راندمان را در عمل اسانس گیری دارد [۳،۴].



شکل ۱- (الف) گیاه در حین خیساندن در داخل بالن ژوژه، (ب) عمل اسانس گیری در دستگاه کلونجر، (ج) تست آنتی اکسیدانی، (د) ظاهر نمونه اسانسی جمع شده در دستگاه کلونجر

نتایج و بحث

با توجه به اینکه مقدار حلال‌ها ۵۰۰ سی‌سی بود وقتی از نمک ۵٪ استفاده گردید در واقع در حدود ۲۵ گرم نمک به حلال اضافه شد (به ترتیب ۱۲/۵ گرم نمک، ۲۵ گرم و ۳۷/۵ گرم و ۵۰ گرم نمک) که این میزان نمک بعداز خیساندن گیاه با حلال واستفاده از امواج ماوراء صوت ، در پایان کار هنگام سوار کردن بر دستگاه کلونجر اضافه می گردید. در جدول ۱ پیش تیمارهای استفاده شده در عمل اسانس گیری آمده است.

جدول ۱- پیش تیمارهای استفاده شده در عمل اسانس گیری

ردیف	نوع پیش تیمار	مدت زمان	مقدار استفاده شده
۱	امواج ماوراء صوت	۳۰ دقیقه	-
۲	خیساندن گیاه	ا ساعت	-
۳	استفاده از نمک	-	۲/۵٪ و۵٪و۷/۵٪و ۱۰٪ وزنی حلال
۴	استفاده از اسید HCl	-	۰/۱ مولار
۵	بافراسیدی	-	۰/۱ و ۰/۳ و ۰/۶ مولار

بعد از نمک، ازاضـافه کردن اسـید به حلال برای افزایش بیشـتر راندمان اسانس استفاده گردید ، درابتدا از اسید هیدروکلریدریک غلیظ (HCl) ۰/۱ مولار به میزان ۱٪ وزنی حلال ا ستفاده شد به طوری که ۵ سی‌سی از HCl به ۵۰۰ سی‌سی از حلال مان افزوده شد و جوابی که در پایان مرحله اسانس گیری بدست آمد بسیار شـوکه کننده بود، که منجر به افزایش ۲/۵ برابری مقدار اسـانس نسبت به ایده آل ترین حالت گردید ولی با وجود بالا رفتن مقدار وراندمان اسـانس بوی خوش آیندی اسـتشـمام نگردید در واقع اسـید هیدرو کلر یدر یک (HCl) با وجود اسـتخراج تمامی ترکیبات موجود در گیاه، باعث تخریب و دکامپوز شدن ا سانس نیز می شد، بنابراین این بار از اسیدهای ضعیف‌تر استفاده گردید و برای این کار از بافرهای اسیدی مانند بافرسدیم استات استفاده شد که این بافر در غلظت های ۰/۱، ۰/۳ و۰/۶ (مولار) در هر بار عمل اسـانس گیری به حلال اضـافه گردید (با تنظیم pH این بافرهای ا سیدی به مقدار ۴/۸) نتایجی که بد ست آمد نسبت به حالتی که از نمک در عمل ا سانس گیری ا ستفاده می شد مقدار و بازده شان کمتر بود.

پس از اتمام عمل اسـانس‌گیری و جمع آوری نمونه ها، این بار از تست های آنتی اکسیدانی استفاده گردید که چندین نمونه که بهترین جواب را از نظر راندمان اسـانس و مقدار اسـانس دا شتند انتخاب شد که در جدول ۲ اطلاعات این نمونه ها آورده شده است.

جدول شماره ۲- جمع بندی کلی مقدار و بازده اسانس در حضور پیش تیمارهایی که در عمل اسانس گیری به گیاه اعمال شد

ردیف	شرح آزمایش	مقدار اسانس	بازده اسانس
۱	۲۰ گرم (برگ و ساقه) یک ساعت عمل خیساندن و عمل کلونجر	۰/۰۱۲	۰/۰۶
۲	۲۰ گرم (برگ و ساقه) ۳۰ دقیقه امواج ماوراء صوت و عمل کلونجر	۰/۰۱۰۲	۰/۰۵
		۰/۰۱۱۱	۰/۰۵۵۵
۳	۲۰ گرم (برگ و ساقه) بدون عمل خیساندن و ساتفاده از امواج ماوراء صوت و فقط عمل کلونجر	۰/۰۰۴۳	۰/۰۲۱۵
۴	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (یک ساعت عمل خیساندن و ۳۰ دقیقه امواج ماوراء صوت)و عمل کلونجر	۰/۰۲۹۷	۰/۱۵
		۰/۰۲۵۹	۰/۱۳
		۰/۰۰۹۶	۰/۰۵
۵	۲۰ گرم (برگ و ساقه)(۵٪وزنی نمک بدون خیساندن وامواج ماوراء صوت)و عمل کلونجر	۰/۰۷۵۶	۰/۳۷۸
		۰/۰۷	۰/۳۵
۶	۲۰ گرم (برگ و ساقه)(۱۰٪وزنی نمک بدون خیساندن وامواج ماوراء صوت)و عمل کلونجر	۰/۰۴۳۳	۰/۲۱۶۵
۷	۲۰ گرم (برگ و ساقه)(۷/۵٪وزنی نمک بدون خیساندن وامواج ماوراء صوت)و عمل کلونجر	۰/۰۵۳۴	۰/۲۶۷
۸	۲۰ گرم (برگ و ساقه)(۲/۵٪وزنی نمک بدون خیساندن وامواج ماوراء صوت)و عمل کلونجر	۰/۰۳۰۳	۰/۱۵۱۵
۹	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (۵٪ وزنی نمک +۳۰ دقیقه امواج ماوراء صوت) وعمل کلونجر	۰/۰۸۲۲	۰/۴۱۱
۱۰	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (۵٪ وزنی نمک +۲۴ ساعت خیساندن+۳۰ دقیقه امواج ماوراء صوت) وعمل کلونجر	۰/۰۸۱۸	۰/۴۰۹
۱۱	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (۵٪ وزنی نمک +یک ساعت خیساندن) وعمل کلونجر	۰/۰۵۱	۰/۲۵۵
۱۲	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (HCL 5cc ۰/۱ مولار +یک ساعت خیساندن) عمل کلونجر	۰/۱۲۳۵	۰/۶۱۷۵
۱۳	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (بافر سدیم استات ۰/۱ مولار بدون امواج ماوراء صوت در PH=۴/۸۳ و عمل کلونجر	۰/۰۴۱۴	۰/۲۰۷

۱۴	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (بافر سدیم استات ۰/۱ مولار با امواج ماوراء صوت در PH=۴/۸ و عمل کلونجر	۰/۰۴۴۴	۰/۲۲۲
۱۵	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (بافر سدیم استات ۰/۳ مولار با امواج ماوراء صوت در PH=۴/۸ و عمل کلونجر	۰/۰۵۵۷	۰/۲۷۸۵
۱۶	۲۰ گرم (برگ و ساقه) (بافر سدیم استات ۰/۶ مولار با امواج ماوراء صوت در PH=۴/۸ و عمل کلونجر	۰/۰۶۵	۰/۳۲۵

برای این منظور به هر کدام از ۹ نمونه ای ، ۱ سی سی اتانول اضـافه و ظرف نمونه ها کاملاً با اتانول حل گردید تا تمامی اسانس در اتانول حل شود ، و سپس توسط سمپلر ۱۰۰ میکرو لیتر از نمونه ای که در ۱ سی سی اتانول حل شده بود برداشت و در ظرف دوم ریخته شد و دوباره توسط سمپلر ۱۰۰۰ میکرو لیتر، مقدار ۹۰۰ میکرو لیتراتانول ۹۶٪ برداشته شد و به نمونه اسانس در ظرف دوم افزوده شـد و حجم ظرف نمونه دوم ۱۰۰۰ میکرو لیتر بلانک می باشد. سپس از محلول بلانک ای که تهیه شده ۶۲ میکرو لیتر برداشـته و با ۱۸۷ میکرو لیترمتانول در داخل ظرف میکروپلیت به عنوان محلول شاهد ریخته شد [۵،۶].

لازم به یادآوری اسـت که به صـورت ردیف های افقی در خانه های A1 تا A3 ، محلول بلانک یا شـاهد و در ردیف های B1 تا B9 نمونه هایی که حاوی DPPH هم بودند قرار گرفت و به مدت ۳۰ دقیقه ، ظرف میکروپلیت در یک جای تاریک قرارداده شـد و سـپس در دسـتگاه UV که در طول موج ۵۱۷ نانومتر تنظیم گردیده بود، میزان جذب های مربوطه به هر نمونه و میزان جذب محلول های شاهد بدست آمد ، برای بدست آوردن درصد بازداری هر یک از نمونه ها از این رابطه استفاده شد [۷]:

$$\%\text{Inhibition} = \frac{A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}}{A_{\text{control}}} \times 100$$

که بهترین درصـد بازداری یا بهترین نمونه در تسـت آنتی اکسـیدانی مربوط به ازمایشـی ای بود که از نمک ۵٪ و امواج ماوراء صوت استفاده شده بود که به صورت کامل در جدول ۳ آورده شده است .

جدول ۳- جدول تست آنتی اکسیدانی

ردیف	نمونه آزمایش جدول ۲	وزن نمونه	طول موج وارد شده به نمونه ها	میزان جذب ها	درصد بازداری
۱	۱	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۴۳۸	۴/۴۳۵٪
۲	۲	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۴۲۳	۷/۷۰۸٪
۳	۳	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۴۴۰	۳/۹۹۹٪
۴	۵	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۳۸۰	۱۷/۰۹٪
۵	۱۱	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۳۸۳	۱۶/۴۳۵٪
۶	۹	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۲۰۴	۵۵/۴۹٪
۷	۱۰	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۳۲۳	۲۹/۵۲۶٪
۸	۱۲	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۳۲۲	۲۹/۷۴۵٪
۹	۱۶	۰/۰۰۲	۵۱۷ nm	۰/۲۹۹	۳۴/۷۶۳٪

نتیجه گیری

گیاه مریم گلی کبیر گیاهی با اسانس با ارزش که هم عطر و بوی خوبی دارد که در صنایع مختلف عطر و ادکلن سازی و ارایشی و بهداشتی و ... مورد استفاده قرار می گیرد و هم چنین خاصیت داروی باارزشی نیز دارد، لذا در این کار پژوهشی بهترین حالتی که از این گیاه میتوان بیشترین مقدار اسانس را بدست آورد مورد مطالعه قرار گرفت. از طرفی با انجام تست های آنتی اکسیدانی مشاهده شد که گیاه در کدام حالت بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی را دارد، لذا با اطلاعاتی که بدست آمد میتوان به با ارزش بودن این گونه گیاهی پی برد. همچنین در مورد مراحل انجام این کار پژوهشی لازم به یادآوری است که وجود نمک در داخل حلال منجر به یونی شدن محیطی که گیاه داخل حلال است می گردد که در محیط های یونی تمامی ترکیبات گیاه خارج می شوند و ترکیباتی که مورد نیاز است ترکیباتی مربوط به اسانس این گیاه است ، بنابراین میتوان به نتایج قابل قبولی طی وجود نمک در داخل محیط اسانس گیری رسید، و از طرفی استفاده از امواج ماوراء صوت که با تخریب ساختار سلولی گیاه منجر به ورود تمامی ترکیبات موجود در گیاه به حلال میگردد که استفاده از این پیش تیمار خود به تنهایی منجر به جواب هایقابل ملاحظه ای

می گردد ولی ترکیب دو پیش تیمار یعنی استفاده از امواج ماوراء صوت و استفاده از نمک باعث می شود مقدار و راندمان اسانس بالا رود.

از طرف دیگر استفاده از اسید یا اسیدی کردن محیطی که گیاه و حلال قراردارد با وجود بالا بردن راندمان، موجب بوی بد اسانس و کیفیت پایین اسانس می گردد، به طوری که در آزمایش مربوط به اسید HCl ۰/۱ مولار به مقدار ۵ سی سی ، مشاهده شد، با وجود افزایش ۲/۵ برابری مقدار اسانس، بوی اسانس بسیار بدبو شد که اصلاً قابل استفاده به عنوان اسانس نبود .

همچنین استفاده از بافرهای اسیدی هم اثرات مشابهی نسبت به HCl داشتند ، بنابراین با انجام آزمایش های متعدد به این نتیجه می توان رسید که بهترین حالت برای اسانس گیری همان استفاده از امواج ماوراء صوت و نمک ۵٪ می باشد .

در حالت کلی بررسی و آزمایشات در این کار پژوهشی بر ۴ محور استوار بود که عبارتند از امواج ماوراء صوت، خیساندن گیاه، استفاده از اسید و محیط های اسیدی، استفاده از نمک. هر کدام یک از این محورها خود به تنهایی باعث بالابردن مقدار و بازده اسانس می شوند ولی با استفاده از روش های ترکیبی یعنی استفاده همزمان از دو پیش تیمار مختلف برای مثال امواج ماوراء صوت و استفاده از نمک و یا استفاده از اسید و امواج ماوراء صوت و یا خیساندن و استفاده از امواج ماوراء صوت می توان به نتایج قابل ملاحظه ای رسید.

همچنین با مطالعه مقالات در ارتباط با امواج ماوراء صوت و استفاده از اسید در عمل اسانس گیری و استفاده از نمک در این کار پژوهشی با توجه به اطلاعات این مقالات و نتایج تحقیقاتی، کاری اصولی بر پایه اطلاعات صحیح و با ارزش، انجام یافت[۸].

نتیجه کلی که از این پژوهش گرفتیم این است که چه در کارهای آزمایشگاهی و چه در کارهای نیمه صنعتی برای اسانس گیری از گیاه مریم گلی کبیر باید مقدار حلال مان هر چقدر باشد در حدود ۵٪ وزنی کلی حلال نمک معمولی اضافه کنیم ، که استفاده از نمک ارزان ترین و در دسترس ترین ماده برای انجام این کار می باشد ، از طرفی استفاده از امواج ماوراء صوت نیز تأثیرات خوبی در افزایش مقدار و بازده اسانس دارد ، در حالت کلی بهترین آزمایش ما دراین کار پژوهشی، آزمایشی بود که گیاه را به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج ماوراء صوت قراردادیم و بعد حین سوار بر دستگاه کلونجر نمک به میزان ۵٪ وزنی حلال اضافه کردیم و عمل اسانس گیری را انجام دادیم و جواب هایی که به دست آوردیم به این صورت بود: مقدار اسانس (۰/۰۸۲۲)، بازده اسانس (۰/۴۱۱)، درصد بازداری در تست آنتی اکسیدانی (۵۵/۴۹٪).

تقدیر و تشکر

با تشکر از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان که با فراهم کردن محیط مناسب برای کارهای پژوهشی باعث شد تا این کار پژوهشی به سرانجام برسد و تشکر از مسئولین و اساتید و برگزارکنندگان پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران.

منابع

[1] Kumar Singh V., Das S., Kumar Dwivedy A., Kumar Chaudhari A., Upadhyay N. Dubey N.K., Assessment of chemically characterized Salvia sclarea L. essential oil and its combination with linalyl acetate as novel plant based antifungal, antiaflatoxigenic and antioxidant agent against herbal drugs contamination and probable mode of action. *Nat. Prod. Res. 35*(5): 782-787 (2021).
[2] Bartkowski M., Giordani S., Carbon nano-onions as potential nanocarriers for drug delivery. *Dalton Trans.*, *50*(7): 2300-2309 (2021).
[3] Bahmani L., Aboonajmi M., Arabhosseini A., Mirsaeedghazi H., Effects of ultrasound pre-treatment on quantity and quality of essential oil of tarragon (Artemisia dracunculus L.) leaves. *J. Appl. Res. Med. Arom. Plants*, *8*: 47-52 (2018).
[4] Lilia C., Abdelkader A., Karima A.K.A., Tarek, B., The Effect of Ultrasound Pre-treatment on the Yield, Chemical Composition and Antioxidant Activity of Essential Oil from Wild Lavandula stoechas L. *J. Essen. Oil Bear. Plants*, *21*(1): 253-263(2018).
[5] Chen F., Liu S., Zhao Z., Gao W., MaY., Wang X., Yan S., Luo, D., Ultrasound pre-treatment combined with microwave-assisted hydrodistillation of essential oils from Perilla frutescens (L.) Britt. leaves and its chemical composition and biological activity. *Ind. Crop. Prod.*, *143*: 111908 (2020).
[6] Zeynali R., Khojastehpour M., Ebrahimi-Nik M., Effect of ultrasonic pre-treatment on biogas yield and specific energy in anaerobic digestion of fruit and vegetable wholesale market wastes. *Sustain. Environ. Res. 27*(6): 259-264 (2017).

[7] Hashemi S.M.B., Khaneghah A.M., Koubaa M., Barba F.J., Abedi E., Niakousari M., Tavakoli, J., Extraction of essential oil from Aloysia citriodora Palau leaves using continuous and pulsed ultrasound: Kinetics, antioxidant activity and antimicrobial properties. *Process Biochem. 65*: 197-204 (2018).
[8] Zorga J., Kunicka-Styczyńska A., Gruska R., Śmigielski K., Ultrasound-assisted hydrodistillation of essential oil from celery seeds (Apium graveolens L.) and its biological and aroma profiles. *Molecules*, *25*(22): 5322 (2020).

The Effect of Different Pre-Treatment Methods on the Extraction Efficiency of Salvia Sclarea Essential Oil (Marmouk) and Evaluation of its Antioxidant Properties

Hessam bagheroghlii [a], Hossein Hashempour [a*]

[a] *Phytochemical Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

The importance of paying attention to medicinal plants in human societies is increasing day by day so that their useful use is considered by many researchers and activists in the field of medicinal plants. In this work, a study has been performed on different pretreatment methods to increase the essential oil of Salvia sclarea. The pretreatment methods used in this research work to increase the efficiency of plant essential oil include soaking before essential oil extraction, treatment of extraction medium before essential oil extraction with ultrasonic waves, increasing salt in extraction stage and using acidic media. The results showed that increasing the salt increased the extraction efficiency better. This finding can be very important industrially due to the high value of the essential oil of the studied plant. Also, the antioxidant properties of the obtained essential oils were studied and compared. The results of this research work once again revealed the effect of pretreatment methods and provided a way to increase the efficiency of the studied plant essential oil, which can be very useful from an industrial and commercial point of view.

Keywords: Salvia sclarea; Essential oils; pre-treatment; Ultrasonic waves; Extraction.

*Corresponding author: Hosseinhashempour@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۵۱

جذب فیزیکی گازهای CO_2 و N_2 توسط مایع یونی تثبیت شده بر روی سیلیکای مزوحفره در فشار اتمسفری

مجتبی میرزائی*، فاطمه بهرامی، علی شریفی

پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: *یافتن راهی برای کاهش آلاینده های زیست محیطی ناشی از فعالیت صنایع و نیروگاهها دارای اهمیت ویژه‌ای می باشد. یکی از این آلاینده‌ها، گازکربن دی‌اکسید می باشد که بالاترین سهم در پدیده گلخانه ای را دارا می باشد که در صنایع به دو روش فیزیکی و شیمیایی حذف می شود. در سالهای اخیر استفاده از مایعات یونی به عنوان جاذبهایی متشکل از یک آنیون و کاتیون با فشار بخار بسیار جزئی که قابلیت جذب گازهای اسیدی را هم دارند مورد توجه محققین قرار گرفته است. در این مطالعه جذب فیزیکی گاز دی اکسید کربن توسط مایع یونی دارای یک گروه عاملی بر روی حلقه کاتیونی مورد بررسی قرار میگیرد. مایع یونی مورد استفاده در این مطالعه دارای بخش کاتیونی ایمیدازولیومی شامل یک گروه هیدروکسید پروپیل به عنوان زنجیر جانبی به همراه آنیون نیترات می باشد. با توجه به مزایای بسترهای جامد نظیر ارزان و در دسترس بودن، ظرفیت جذب بالای CO_2، گزینش پذیری مناسب برای CO_2 و همچنین مشکلات ناشی از مصرف مایعات یونی خالص مانند گرانروی بالا، گران بودن و مسائل زیست‌محیطی، برای کاهش سهم مایع یونی در جاذب ، مایع یونی مورد مطالعه به روش اشباع سازی-تبخیر بر روی بسترسیلیکای آمورف به نسبتهای مختلف نشانده شدند و حلالیت گازهای CO_2 و N_2 و گزینش پذیری آنها با عبور پیوسته گاز درفشار اتمسفری در دو رآکتور شیشه ای تی-شکل و یو-شکل اندازه‌گیری و مقایسه گردید. عوامل مؤثر در فرایند جذب گاز مانند اثر شدت جریان گاز ، دما و مقدار مایع یونی نشانده شده بر روی بستر جامد مطالعه و بررسی شد.*

واژه های کلیدی *:کربن دی اکسید، جذب فیزیکی، مایعات یونی با عملکرد ویژه، مایعات یونی نشانده شده بر روی بستر سیلیکا، جذب گاز*

مقدمه

فعالیتهای بشری در سوختن سوختهای فسیلی منجر به تولید و تجمع حجم عظیمی از آلاینده ها در اتمسفر شده است که ازجمله ی این آلاینده ها کربن دی اکسید می باشد که با ۸۰ درصد بالاترین سهم درایجاد پدیده گلخانه‌ای را دارا می باشد. روشهای مختلفی جهت حذف CO_2 مورد استفاده قرار گرفتند که مرسوم ترین آنها استفاده از ترکیبات آلکانول آمینی مانند متیل اتانول آمین، دی اتانول آمین و .. می باشد که استفاده از این جاذب ها با مشکلاتی مانند خوردگی تجهیزات جذب و نیز از دست دادن حلال طی بازیافت همراه می باشد لذا یافتن جاذبهایی که علاوه بر داشتن فشار بخار پایین و نداشتن خصلت خورندگی جاذب خوبی نیز برای CO_2 باشند از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. اخیراً ترکیبات یونی متشکل از دو بخش آنیونی و کاتیونی موسوم به مایعات یونی به طور قابل توجهی نظر محققان را به خود جلب کرده است. مایعات یونی نمکهای آلی هستند که به طور کامل از یونها (کاتیونهای آلی و آنیونهای

* mirzaei@ccerci.ac.ir

آلی یا غیر آلی) تشکیل شده اند که اغلب در دمای محیط مایع هستند. فشار بخار جزئی، مقاومت حرارتی بالا، گستره بالای مایع بودن، عدم خورندگی و تمایل به جذب گازها، مایعات یونی را به یک گزینه مطلوب برای حذف گازهای اسیدی مانند SO_2، H_2S و CO_2 تبدیل کرده است. بلانچارد اولین کسی بود که توانایی مایعات یونی در جذب CO_2 را با انتشار مقاله ای اعلام نمود و تصریح کرد با افزایش فشار فرایند میزان جذب گاز توسط مایعات یونی افزایش می یابد، لذا اکثر اطلاعات موجود در مجلات به بررسی ظرفیت جذب گاز مایعات یونی در راکتورهای Batch تحت فشار می پردازد و اطلاعات کمی از بررسی قابلیت جذب گاز توسط مایعات یونی در فشار اتمسفری و با عبور پیوسته (Continuous) گاز از جاذب وجود دارد. در صورتی که بخش اعظم آلاینده های گازی مانند خروجی اگزوز اتومبیل ها، نیروگاهها و کارخانجات در فشار اتمسفری تولید می شوند بنابراین یافتن جاذبهایی که بتواند در فشار اتمسفری قابلیت جذب گازهای اسیدی از جمله CO_2 را داشته باشد از اهمیت بالایی برخوردار است. در این راستا از چند سال گذشته بررسی عملکرد جذب گاز این جاذب ها مورد توجه گروه تحقیقاتی ما قرار گرفت و به دنبال آن چندین مقاله از جذب گاز در راکتورهای تحت فشار و نیز فشار اتمسفری در مجلات به چاپ رسیده است. مشکل عمده ای که در کار با مایعات یونی خالص به چشم میخورد گرانروی بالای آنها می باشد که جهت رفع این مشکل و نفوذپذیری بهتر گاز در ساختار مولکولی، مایعات یونی را به نسبتهای مختلف بر روی بسترهای سیلیکای دارای حفرات مزو می نشانند تا علاوه بر کاهش مصرف مایع یونی از مزایای افزایش سطح تماس نیز در راستای بهبود فرایند جذب گار استفاده شود. در ضمن با نشاندن مایع یونی بر روی یسترهای جامد پایداری حرارتی آنها نیز افزایش می یابد. هدف از انجام این مطالعه بررسی عملکرد مایع یونی ۱-(۳-هیدروکسی پروپیل)-۳-متیلsolvenایمیدازولیوم نیترات $[OHC_3mim][NO_3]$ تنها و نشانده شده بر روی بستر سیلیکای مزوحفره SiO_2-$[OHC_3mim][NO_3]$(x) در جذب گاز CO_2 و N_2 در فشار محیطی بهمراه بررسی تاثیر مقدار مایع یونی نشانده شده در جاذب (x) در گزینش پذیری CO_2/N_2 می باشد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد استفاده شده بهمراه خلوص و شرکت تولید کننده در جدول زیر نشان داده شده است.

جدول ۱-مواد مورد استفاده در این مطالعه

ماده شیمیایی	خلوص٪	شرکت فروشنده
۱-متیل ایمیدازول	۹۹	**Sigma-Aldrich**
۱-کلرو-۳-هیدروکسی پروپان	۹۸	**Sigma-Aldrich**
سیلیکاژل	۰/۰۲-۰/۰۴ میلی متر	**Fluka**
پنتا اکسید فسفر	۹۹	**Merck**
سدیم نیترات	۹۸	**Fluka**
حلالهای مورد استفاده	۹۸-۹۹	**Merch, Fluka, ACROS**

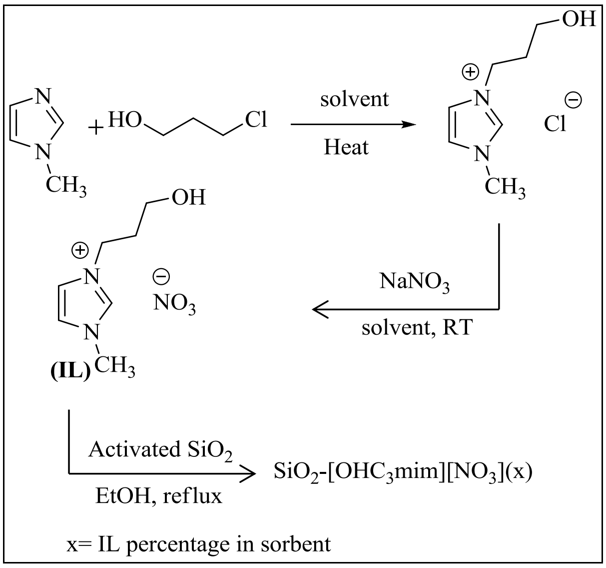
سنتز مایعات یونی و تثبیت آن بر روی بستر سیلیکا

مایعات یونی مورد استفاده در این مطالعه در آزمایشگاه سنتز شدند. فرایند سنتز طی دو مرحله انجام می گیرد و همانطوری که در شکل نشان داده شده است در مرحله اول مایع یونی حدواسط دارای آنیون کلرید سنتز می شود و پس از شستشو با حلالهای آلی و حذف مواد اولیه واکنش نکرده در مرحله دوم فرایند تبادل آنیون (Anion Exchange) انجام می شود و آنیون نیترات به جای کلر در ساختار مایعات یونی قرار می گیرد. نقطه پایان فرایند تبادل آنیون با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری الکترود نقره انجام می گیرد. پس از سنتز مایعات یونی مورد نیاز ساختار شیمیایی آنها با استفاده از دستگاه HNMR[1] مورد تایید قرار می گیرد. اطلاعات شیمی فیزیکی شامل چگالی و گرانروی مایعات یونی سنتز شده نیز جهت انجام محاسبات مهندسی اندازه گیری می شود.

در مرحله بعد برای نشاندن مایع یونی بر روی بستر سیلیکای آمورف ابتدا لازم است تا بستر سیلیکای مورد استفاده در محیط اسید کلریدریک به مدت ۱۰ ساعت تحت حرارت فعال گردد و

ناخالصی های فلزی احتمالی موجود در بستر نیز حذف گردند. پس از پایان گرمایش و صاف کردن مخلوط فوق جامد بدست آمده را آنقدر می شوییم تا pH به حالت خنثی درآید و در این مرحله بستر خیس را تحت حرارت خشک می کنیم.

در یک بالن حاوی اتانول مقدار مورد نیاز از بستر سیلیکای فعال شده را اضافه کرده و به آن محلول مایع یونی در اتانول را اضافه می کنیم. بعد از افزایش مخلوط فوق به مدت ۱۰ ساعت تحت رفلاکس گرم می گردد. بعد از پایان رفلاکس با استفاده از روتاری(تبخیرکننده چرخان) حلال حذف شده و جامد نمدار بدست آمده را به مدت ۳ ساعت تحت خلاء ۵ میلی متر جیوه قرار داده تا مقادیر جزئی از حلال و آب موجود حذف گردند و در نهایت نیز پودر سفید رنگ که بستر جامد پر شده از مایع یونی می باشد بدست می آید. جاذب بدست آمده به صورت SiO2-IL(x) نمایش داده می شود که نمایه IL معرف مایع یونی و نمایه x مقدار مایع یونی موجود در ۱۰۰ گرم از جاذب می باشد.



شکل ۱-سنتز مایعات یونی و تثبیت آن بر روی بستر سیلیکا

شناسایی جاذبهای سنتز شده

برای شناسایی ساختار شیمیایی، میزان آب، یون هالید، دانسیته و ویسکوزیته مایعات یونی سنتز شده و نیز شناسایی مساحت سطح، اندازه حفرات، مقاومت حرارتی و مقدار واقعی مایعات یونی نشانده شده در SiO_2-[HOC$_3$mim][NO$_3$](x) از دستگاههای موجود در جدول ۲ استفاده شده است.

جدول ۲-دستگاههای مورد استفاده در آنالیز جاذبها

دستگاه	مدل دستگاه
BET	Belsorp-mini II
TGA	Netzsch TG 209 F1 Iris
NMR	Bruker 500 MHz
پتانسیومتر	Philips PW 9420
دبی گاز	Brooks SLA5850
دانسیته	Anton paar DMA5000
ویزکوسیته	Anton paar SVM3000
کارل-فیشر	KF-Coulometer 831

در جدول ۳ اطلاعات طیف [1]HNMR مایعات یونی و نیز مقدار یون کلرید و آب موجود در مایعات یونی خالص نشان داده شده است.

جدول۳-طیف سنجی NMR و مقدار آب و یون کلرید موجود در مایع یونی ۱-(۳-هیدروکسی پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم نیترات

مایع یونی	^{1}HNMR	H_2O (ppm)	[Cl^-] (%)
[HOC$_3$mim] [NO$_3$]	(CDCl3) δ (ppm): 9.17 (1H, s), 7.78 (1H, J = 1.8 Hz, t), 7.72 (1H, J = 1.7, Hz, dd), 4.23 (2H, J = 7.1 Hz, t), 3.86(3H,s),3.42 (2H, J=0.6Hz,t), 1.94 (2H, m).	1000	0.11

در جدول ۴ نیز مشخصات دانسیته و ویزکوسیته مایع یونی ذکر شده است.

جدول ٤-دانسیته و ویزکوسیته مایع یونی [HOC$_3$mim][NO$_3$]

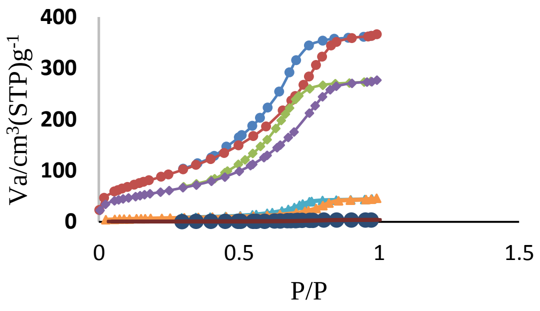
خواص فیزیکی	۲۵°C	۴۰°C	۵۰°C
دانسیته (kg/m^3)	۱/۲۷۱۵۶	۱/۲۶۷۴۲	۱/۲۶۱۲۴
ویسکوزیته(Pa.s)	۲۸۳/۹۲۱۳	۱۲۳/۵۷۸۶	۷۸/۷۹

در جدول ۵ نیز اطلاعات BET مربوط به سطح جاذبهای جامد SiO_2-[HOC$_3$mim][NO$_3$](x) نشان داده شده است.

جدول ۵-مشخصات حفرات ترکیب SiO₂-[HOC₃mim][NO₃](x)

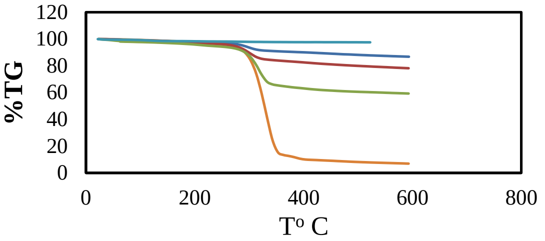
قطر حفرات D_p(nm)	مساحت سطح A_p(m^2/g)	حجم حفرات V_p(cm^3/g)	x
۷/۶۶	۳۵۱/۷	۰/۶۷	۰
۶/۸۱	۳۳۳/۱	۰/۵۶	۱۰
۸/۱۴	۲۱۰/۱	۰/۴۳	۲۰
۱۱/۶۳	۲۴/۳	<۱	۳۰
۱۰/۸۳	۲/۱	<۱	۴۰

در شکل ۲ نمودار جذب-واجذبی گاز نیتروژن ترکیبات SiO_2-[HOC_3mim][NO_3](x) به تصویر کشیده شده است و در آن نشان داده شده است که در ترکیب سیلیکای تنها فرایند جذب و واجذبی گاز N_2 بواسطه خالی بودن حفرات بخوبی انجام می پذیرد اما با افزایش مقدار مایع یونی نشانده شده بر روی بستر سیلیکا و پر شدن حفرات شدت جذب کاهش می یابد و در $X \geq$ ۳۰ حفره ای وجود ندارد و جذب و واجذبی N_2 به شدت کاهش می یابد.



شکل۲-نمودار جذب-واجذبی ترکیب SiO₂-[HOC₃mim][NO₃](x) در (-) x=۰(●)،۲۰(♦) ،۳۰(▲)،۴۰(▲)

درشکل۳ نیز پایداری حرارتی بستر سیلیکای تنها، مایع یونی [HOC_3mim][NO_3] خالص و جاذب SiO_2-[HOC_3mim][NO_3](x) نشان داده شده است. نتایج نشان میدهد که با افزایش مقدار x و افزایش سهم مایع یونی پایداری حرارتی کاهش می یابد.

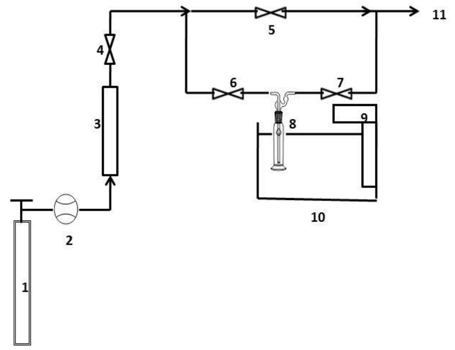


شکل ۳- نمودار TGA جاذبهای SiO₂-[HOC₃mim][NO₃](x) در x=0, ۱۰،۲۰،۳۰،۴۰ و مایع یونی خالص به ترتیب از بالا به پایین

اندازه گیری ظرفیت جذب CO_2 در مایعات یونی خالص

به منظور بررسی ظرفیت جذب گاز CO_2 توسط مایع یونی خالص از یک راکتور شیشه ای تی شکل استفاده می شود. ست آپ (Set Up) مورد استفاده در این فرایند در شکل ۴ نشان داده شده است. برای انجام فرایند گاز CO_2 از طریق یک خط از سیلندر وارد کنترل کننده فلوی گاز(MFC) می شود تا دبی گاز ورودی به راکتور در عدد دلخواه تنظیم گردد. گاز خروجی از MFC با عبور از تله حاوی P_2O_5 رطوبت خود را از دست می دهد و گاز خشک از ورودی وارد راکتور قرار گرفته در حمام آبی تنظیم شده در دمای مورد نظر می گردد و با عبور از داخل مایع یونی از خروجی خارج می گردد. در ضمن وزن راکتور حاوی مایع یونی قبل از شروع فرایند جذب با یک ترازوی با دقت 0.0001 ± ثبت می گردد و برای محاسبه مقدار گاز جذب شده، در فواصل زمانی منظم راکتور را از حمام آبی خارج و وزن می کنیم و این عمل تا زمانی ادامه پیدا می کند که هیچ افزایش وزنی طی فرایند عبور گاز مشاهده نگردد و این لحظه نقطه پایان فرایند جذب می باشد.

برای بررسی جذب جاذب SiO_2-[HOC_3mim][NO_3](x) که بصورت پودر جامد می باشد تمام فرایند شبیه کار با مایع یونی خالص می باشد بجز اینکه بجای استفاده از راکتور شیشه ای تی شکل از راکتور شیشه ای یو شکل استفاده می گردد.

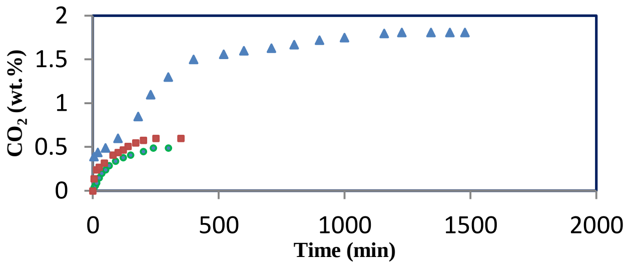


شکل ٤- شمای کلی از ست آپ جذب گاز ۱) سیلندر گاز ۲) کنترل کننده فلوی گاز ۳) ستون خشک کن ۷-٤) شیرهای کنترل ۸) راکتور شیشه ای ۹) کنترل کننده دمای حمام ۱۰) حمام آب ۱۱) خروجی گاز

نتایج و بحث

بررسی ظرفیت جذب CO_2 مایع یونی [HOC3mim][NO3]

ظرفیت جذب گاز CO_2 مایع یونی خالص در سه دمای ۲۵، ۴۰°C و ۵۰°C و در فلوهای ۱۲، ۲۵ و ۵۰ mL/min مورد بررسی قرار گرفته است. همانطوری که در شکل ۵ نشان داده شد با افزایش دما ظرفیت جذب کاهش می یابد. به عنوان مثال مایع یونی خالص در دمای ۲۵ °C و فلوی ۱۲ mL/min قادر است ۱/۷۹ درصد وزنی گاز دی اکسید کربن جذب نماید اما با افزایش دما به ۴۰ °C و ۵۰ °C ظرفیت جذب به ترتیب به ۰/۶ و ۰/۴۹ درصد وزنی کاهش می یابد که این بواسطه فیزیکی بودن فرایند جذب می باشد که در آن با افزایش دما حلالیت گاز کاهش می یابد.



شکل ۵- ظرفیت جذب گاز در مایع یونی [OHC3mim][NO3] در دمای ۲۵ °C (▲)، ۴۰ (■) و ۵۰ °C (●) با عبور CO_2 خشک با فلوی 12 mL/min

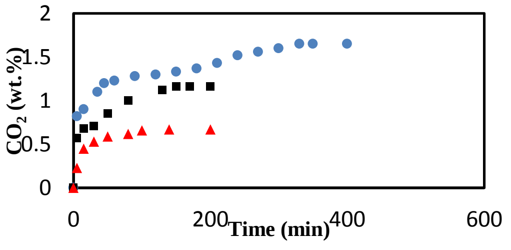
نکته دیگر بررسی تاثیر فلوی گاز ورودی به راکتور جذب می باشد که نتایج در جدول ۶ نشان می دهد با افزایش فلو از ۱۲میلی لیتر بر دقیقه به ۲۵ و ۵۰ میلی لیتر بر دقیقه ظرفیت جذب از ۱/۷۹٪ وزنی به ترتیب به ۱/۴ ٪ و ۰/۹۶ ٪ کاهش می یابد که دلیل این کاهش در ظرفیت جذب کم شدن زمان ماند گاز در داخل جاذب می باشد و از طرفی هم فرایند جذب صرفا فیزیکی و پیوند بین مولکولهای CO_2 و مایع یونی صرفا از نوع واندروالسی می باشد لذا جریان سریع گاز خودش باعث شکستن این پیوندهای ضعیف و جدایش گازهای متصل به جاذب می گردند.

جدول ٦-تغییرات ظرفیت جذب با تغییر فلوی CO_2 ورودی

جاذب	CO_2 (wt.%)		
	فلوی گاز (mL/min)		
	۱۲	۲۵	۵۰
[OHC3mim][NO3]	۱/۷۹	۱/۴۰	۰/۹۶

بررسی جذب گاز در جاذبهای SiO2-[HOC3mim][NO3](x)

برای شروع جذب از جاذب SiO2-[OHC3mim][NO3](10) که سهم مایع یونی در جاذب پودر شکل ۱۰٪ می باشد استفاده می کنیم. همانند مایع یونی خالص در اینجا هم فرایند جذب را در دما و فلوی متنوع و با عبور گاز CO_2 خشک با فلوی ۱۲ mL/min بررسی می کنیم. ظرفیت جذب CO_2 این جاذب در دمای ۲۵ °C برابر با ۱/۶۵٪ می باشد. همانطوری که در شکل ۶ مشاهده میگردد با افزایش دما به °C ۴۰ و ۵۰ °C ظرفیت جذب از ۱/۶۵٪ به ترتیب به ۱/۱۶ ٪ و ۰/۶۷٪ کاهش می یابد. در ضمن با افزایش دما زمان رسیدن به درجه اشباع شدگی از CO_2 نیز کاهش می یابد.



شکل ٦- ظرفیت جذب گاز در جاذب SiO2-[OHC3mim][NO3](10) در دمای ۲۵ °C (•)، ۴۰ (■) و ۵۰ °C (▲) با عبور CO_2 خشک با فلوی ۱۲ mL/min

در ادامه ظرفیت جذب گاز CO_2 دیگر جاذبهای SiO2-[OHC3mim][NO3](x) در شرایط مشابه دمایی و فلو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۷ نشان می دهد با افزایش

سهم مایع یونی در جاذب (x) ظرفیت جذب کاهش می یابد. به عنوان مثال با افزایش x از ۱۰ به ۲۰، ۳۰ و ۴۰ در جاذب SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](10) ظرفیت جذب از۱/۶۵٪ به ترتیب به ۱/۵۳ ٪، ۱/۴۱ ٪ و ۱٪ وزنی کاهش می یابد که این کاهش ظرفیت جذب به دلیل پر شدن بیشتر حفرات بستر سیلیکا می باشد.

جدول ۷- ظرفیت جذب با عبور گاز CO_2 خشک از راکتور در دمای°C ۲۵ با فلوی 12 mL/min

جاذب	CO_2 (%wt.)
[OHC$_3$mim][NO$_3$]	۱/۷۹
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](10)	۱/۶۵
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](20)	۱/۵۳
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](30)	۱/۴۱
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](40)	۱

در مورد جاذبهای جامد نیز با افزایش فلوی گاز ورودی به راکتور میزان جذب گاز کاهش می یابد و جاذب در زمان کمتری به درجه اشباع شدگی می رسد. به عنوان مثال ظرفیت جذب گاز CO_2 در جاذب SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](40) با عبور گاز خشک با فلوی 12 ml/min ازراکتور ۱٪ می باشد که با افزایش فلو به ۴۰ و ۵۰ ml/min ظرفیت جذب به ترتیب به ۰/۶۳ ٪ و ۰/۳۴ ٪ کاهش می یابد اما زمان لازم برای اشباع شدگی از ۳۳۰ دقیقه به ۱۶۰ و ۱۴۰ دقیقه کاهش می یابد.

مقایسه ظرفیت جذب CO_2 با N_2

در ادامه ظرفیت جذب گاز N_2 مایع یونی و جاذبهای SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](x) مورد بررسی قرار گرفت تا گزینش پذیری جاذبها در جذب CO_2 و N_2 بدست آید. نتایج در جدول ۸ نشان می دهد با افزایش سهم مایع یونی در جاذب نسبت جذب CO_2/N_2 افزایش می یابد. به عنوان مثال جاذب

SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](10) که در آن مایع یونی ۱۰٪ کل جاذب را تشکیل می دهد ظرفیت جذب گاز CO_2 آن ۱۵ برابر ظرفیت جذب گاز N_2 می باشد اما جاذب SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](40) که در آن سهم مایع یونی در جاذب به ۴۰٪ افزایش پیدا کرده است قادر است گاز CO_2 را ۲۵ برابر بهتر از گاز N_2 جذب نماید که این افزایش گزینش پذیری بواسطه نقشی است که مایع یونی در ساختار جاذب ایفا می کند.

جدول ۸- ظرفیت جذب جاذبها با عبور گاز N_2 خشک از راکتور در دمای°C ۲۵ با فلوی 12 mL/min و گزینش پذیری CO_2/N_2

جاذب	CO_2(%wt.)	N_2(%wt.)	S*
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](10)	۱/۶۵	۰/۱۱	۱۵
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](20)	۱/۵۳	۰/۰۹	۱۷
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](30)	۱/۴۱	۰/۰۶	۲۳
SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](40)	۱	۰/۰۴	۲۵

*S=CO_2(%wt.)/N_2(%wt.)

نتیجه گیری

در این مقاله ظرفیت جذب گاز اسیدی دی اکسید کربن با عبور پیوسته گاز از میان جاذبهای مایع و جامد در فشار اتمسفری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد با تثبیت مایع یونی بر روی بستر سیلیکای دارای حفرات مزو علاوه بر افزایش پایداری مایع یونی عملکرد آن در جذب انتخابی گاز CO_2 نیز بهبود یافته است. در ضمن با افزایش سهم مایع یونی (x) در جاذبهای SiO_2-[OHC$_3$mim][NO$_3$](x) ظرفیت جذب گاز CO_2 کاهش می یابد اما گزینش پذیری آن در جدایشCO_2 از N_2 افزایش می یابد که این بواسطه نقش مایع یونی در ایجاد گزینش پذیری می باشد و نشان می دهد این جاذبها توانایی جذب گزینشی گاز CO_2در هوا را دارا می باشند.

منابع

[1] Zhu J., He B., Huang J., Li C., Ren T. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO_2 separation performance in silica-supported ionic liquids, *Microporous Mesoporous Mater. 260:* 190-200 (2018).

[2] Mirzaei, M., Badiei, A. R., Mokhtarani, B., Sharifi, A., Experimental study on CO_2 sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas, *J. Mol. Liq. 232:* 462-470 (2017).

[3] Mirzaei M., Badiei A. R., Mokhtarani B., Sharifi A. Improving Physical Adsorption of CO_2 by Ionic Liquids-Loaded, Mesoporous Silica, *Chem. Eng. Technol. 41(7):* 1272–1281 (2018).

Physical Adsorption of CO_2 and N_2 by Ionic Liquid Immobilized on Mesoporous Silica in Ambient Pressure

Mojtaba Mirzaei*, Fatemeh Bahrami, Ali Sharifi

Chemistry and Chemical Engineering Institute of Iran, Tehran, IRAN

Abstract*:*

Finding a way to reduce environmental pollutants from industries and power plants has a particular importance. One of these pollutants is carbon dioxide, which has the highest portion in the greenhouse phenomena and is removed in industry by both physical and chemical methods. In recent years, the use of ionic liquids as adsorbent consisting of an anion and a cation with negligible vapor pressure which are able to absorb acidic gases has been considered by researchers. In this study, the physical adsorption of carbon dioxide by ionic liquid containing a functional group on the cation ring will be investigated. The ionic liquid used in this study has an imidazoleium-based cationic part with a propylhydroxide side chain on the it along with a nitrate anion. Due to the advantages of solid substrates such as cheapness and availability, high CO_2 adsorption capacity, good selectivity for CO_2 as well as problems from consumption of pure ionic liquids as high viscosity, high cost and environmental issues, to reduce the ionic liquid share in the adsorbent, the studied ionic liquid immobilized on the amorphous silica support in different proportions by saturation-evaporation method. The solubility of CO_2 and N_2 gases and their selectivity were measured and compared by continuous transition of gas at atmospheric pressure in two T-shaped and U-shaped glass reactors. Factors affecting the gas adsorption process such as the effect of gas flow intensity, temperature and the amount of ionic liquid deposited on the solid bed were studied.

Keywords: Carbon dioxide; physical adsorption; Task-specific ionic liquids; silica supported ionic liquids; gas absorption.

*Corresponding author: mirzaei@ccerci.ac.ir

مقاله ۱۱۵۲

بهبود خواص فوتوکاتالیستی کربن نیترید گرافیتی ($g-C_3N_5$) با استفاده از نانوکامپوزیت آن با کوانتوم دات کادمیوم تلورید و کادمیوم سولفید (CdTe/CdS)

علیرضا امانی قدیم*، علی دبیرنیا، شبنم ستاری

دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی

چکیده: *اصلاح مواد پلیمری دوبعدی برپایه کربن نیترید برای تنظیم خصوصیات نوری، الکترونیکی و شیمیایی برای کاربردهای مختلف، مورد توجه واقع شده است. در این کار تحقیقاتی، در مرحله اول یک چارچوب کربن نیترید گرافیتی اصلاح شده با با نسبت استوکیومتری ۳:۵ C:N (C_3N_5) بوسیله دی‌آمین‌دار کردن گرمایی از پیش ماده ملین هیدرازین سنتز شد. بررسی خصوصیات نشان داد که در پلیمر C_3N_5، دو واحد s-heptazine بهم پیوند داده شده‌اند و از طریق اتصال آزو، که پیوندی کاملاً جدید و متفاوت از $g-C_3N_4$ را تشکیل می دهد، سه واحد هپتازین با نیتروژن سوم مرتبط هستند. مزدوج‌شدن گسترده به دلیل همپوشانی نیتروژن های آزو و افزایش دانسیته الکترون بر روی هسته هپتازین منجر به تغییر باند ظرفیت و کاهش باندگاف تا ۱/ ۷۶ eV می‌شود. روش‌های آنالیزی و تصویر برداری مختلف به وضوح نشان داد که خواص C_3N_5 از کربن نیترید $g-C_3N_4$ متمایز است. پلیمر C_3N_5 سنتز شده به دلیل ویژگی غنی از الکترون، فعالیت فوتوکاتالیستی بالا یی برای تخریب متیلن بلو از محلول آبی نشان داد که به طور قابل توجهی سریعتر از $g-C_3N_4$ است. در مرحله دوم به منظور افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه C_3N_5 تهیه شده، کامپوزیت C_3N_5 با کوانتوم‌دات هسته/پوسته CdTe/CdS سنتز و فعالیت فوتوکاتالیزوری آن‌ها مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت. کامپوزیت تهیه شده فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود یافته‌ای تحت لامپ زنون از خود نشان داد که می‌تواند مربوط به افزایش مساحت سطحی کامپوزیت در مقایسه با C_3N_5 باشد (مساحت سطحی C_3N_5 برابر با ۱/۷۶ eV و کامپوزیت برابر با ۹۰ eV). مکانیسم حذف فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شد در حضور روبنده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و توانایی اکسایش حفره‌ها و توانایی کاهش الکترون ها در فرایند تجزیه نوری متیلن‌بلو تایید شد.*

واژه های کلیدی: *کربن نیترید گرافیتی، متیلن بلو، فوتوکاتالیست، کامپوزیت، کادمیوم تلورید، کادمیوم سولفید.*

مقدمه

با رشد و توسعه سریع جمعیت و نیز شهرنشینی، تقاضا برای منابع آب سالم افزایش چشمگیری داشته است و از طرفی کمبود شدید این منابع، توجه بسیاری را در سراسر جهان به خود جلب کرده است. این آلودگی‌ها ناشی از تخلیه انواع آلاینده‌ها ازجمله زباله‌ها، پساب‌های صنعتی، فاضلاب خانگی و ... به منابع آب طبیعی می باشد. بنابراین، تا آنجا که به محیط زیست مربوط می‌شود، استفاده مجدد و بازیافت پساب های فاضلاب برای افزایش تأمین محدود آب شیرین و جبران منابع احتمالی آب در طولانی مدت ضروری است. در طول سالیان گذشته، روش‌های عملی مناسبی برای توسعه فن‌آوری‌های تصفیه آب و فاضلاب اجرا شده است. به عنوان مثال، به طور معمول، روش‌های تصفیه بیولوژیکی

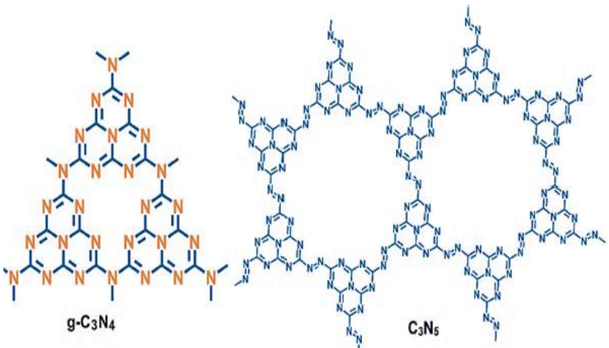
*a.r_amani@yahoo.com

برای از بین بردن موثر انواع مختلف آلاینده‌ها از فاضلاب در کوتاه مدت طراحی شده اند. با این حال، این روش‌ها به طور معمول منجر به تولید آلودگی ثانویه می شوند و حتی برخی از آن‌ها شامل وجود باکتری های تهدید کننده سلامت و ترکیبات آلی است که به سختی حذف و از بین می‌روند. در این راستا، توسعه روش‌های غیر مخرب، سبز و پایدار برای تصفیه آب از اهمیت زیادی برخوردار است[۱]. از فناوری‌هایی که می‌تواند مسیر دستیابی به این اهداف را تسریع بخشد فناوری فوتوکاتالیست می‌باشد. فوتوکاتالیست یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته است که توجه زیادی را به دلیل پتانسیل آن در استفاده از نور خورشید به‌عنوان یک منبع انرژی تجدید پذیر و همچنین عدم نیاز این فرایند به مواد شیمیایی دیگر، به خود جلب کرده است و پژوهش-های گسترده‌ای روی این موضوع در حال انجام است [۲]. تا به حال مواد نیمه‌رسانای متفاوتی به‌منظور بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی آن‌ها بررسی شده‌اند که در این بین اکسیدهای فلزی و سولفیدهای فلزی مانند TiO_2، ZnO، WO_3، CdS، CuS و ZnS دو دسته پرکاربرد از نیمه‌رساناها در فرآیندهای فوتوکاتالیستی هستند. با وجود پژوهش‌های انجام شده، این فرآیند هنوز با چالش‌هایی در جهت کاربردهای صنعتی مواجه است[۳،۴]. یکی از این چالش‌ها، دستیابی به فوتوکاتالیست‌های فعال در ناحیه نور مرئی با کارایی بالا برای استفاده از نور خورشید است. یکی از چالش‌های اصلی استفاده از این مواد، عدم کارایی بالای آن در ناحیه مرئی است که به این منظور روش‌های متفاوتی برای بهبود و اصلاح این ماده استفاده شده است.

در چند دهه گذشته پلیمرهای نیمه رسانای غیرفلزی به علت خصوصیات نوری و فیزیکوشیمیایی برجسته در کاربردهای اپتوالکتریکی بسیار مورد توجه قرار گرفتند. با وجود پیشرفت‌های صورت گرفته، چالش‌های زیادی در زمینه تهیه پلیمرهای نیمه رسانای غیرفلزی در مقیاس بالا، عملکرد بهتر، پایدار تحت گرما، نور، و شرایط محیطی وجود دارد. پلیمرهای نیمه رسانای دو بعدی غیرفلزی با چارچوب‌های گرافیتی و ویژگی‌هایی از جمله، وزن سبک، انتقال تحرک بالا، هدایت گرمایی، مساحت سطح ویژه، شفافیت نوری، پایداری شیمیائی، رسانای الکتریکی بالا و .... رویکرد امیدوار کننده‌ای را در این زمینه به وجود آوردند. در میان نیمه‌هادی‌های گرافیتی، نیترید کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)، متشکل از واحدهای ساختاری tris-s-triazine، که در آن اتم‌های کربن و نیتروژن توسط پیوندهای π مزدوج به هم متصل شدند و یک ساختار گرافیکی دو بعدی را به وجود آوردند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌است[۵]. ویژگی‌های منحصربه‌فرد این پلیمر از جمله سهولت سنتز، پایداری در محیط-های بسیار اسیدی و بازی، باند گاف مناسب (۲،۷ الکترون ولت) و وجود سایت‌های غنی از الکترون و نیتروژن سبب شده است که تحقیقات بسیاری بر روی فعالیت‌های فوتوکاتالیستی آن بر روی تولید هیدروژن و اکسیژن از آب و تخریب آلاینده‌های آلی صورت بگیرد. اما عملکرد $g-C_3N_4$ به علت قابلیت جذب فقط بخش ماورا بنفش و آبی طیف خورشیدی($\lambda <$ 450 nm)، و نوترکیبی الکترون–حفره در کاربردهای فوتوکاتالیستی و فوتوولتائیک محدود شده است. بسیاری از مواد مانند B ، F، P، و S، فلزات مختلف (Ag، Cu ، Rh ، Pt ، Na و غیره) و اکسیدهای فلز (CoOx) برای جذب الکترون و حفره، اتصال با سایر نیمه هادی‌ها / کمپلکس‌های فلزی برای تشکیل اتصالات ناهمگن و ترکیب با گرافن برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی و کاتالیزوری $g-C_3N_4$ استفاده شده است[۶،۷]. با این حال، توجه کمتری به اصلاح ساختار شیمیایی چارچوب‌های $g-C_3N_4$ به منظور ایجاد یک ساختار قویتر با باند گاف قابل تنظیم و خصوصیات‌های فیزیکی و شیمیایی جدید برای کاربردهای کارآمد کاتالیزوری/ فوتوکاتالیستی انجام شده است. نتایج نشان داده است که افزایش نسبت N:C در ساختار $g-C_3N_4$ به علت گسترش شبکه‌های مزدوج و مشارکت جفت الکترونهای اتم N با سیستم مزدوج π باند گاف به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. اخیرا توجه زیادی بر روی کربن نیترید گرافیتی غنی از الکترون مانند C_3N_5 به منظور کاهش باند گاف و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی صورت گرفته است[۸].

در این کار تحقیقاتی سعی کردیم با استفاده از دو استراتژی اصلاح ساختار و تهیه کامپوزیت‌های آن با کوانتم‌دات‌ها، کارایی فوتوکاتالیستی کربن‌نیتریدگرافیتی را بهبود دهیم. برای این منظور

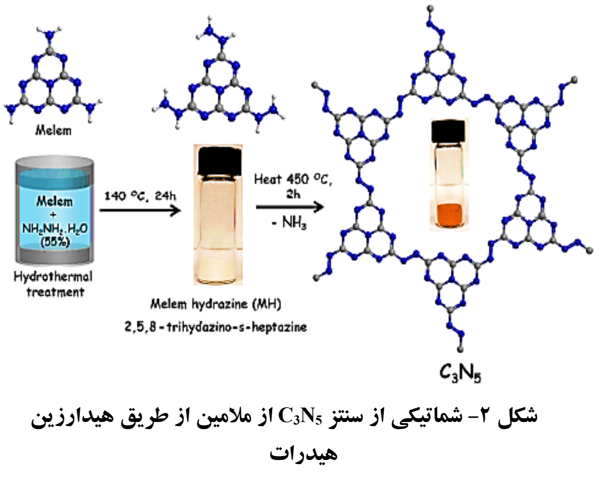
ابتدا، چارچوب کربن نیترید گرافیتی اصلاح شده با استوکیومتری C:N۳:۵ (C3N5) با استفاده از پیش ماده‌های ملین هیدرازین سنتز شد. واحد s-heptazine در ساختار این پلیمر (C_3N_5) از طریق اتصال آزو بهم پیوند داده شده اند، در حالی که در ساختار-g C_3N_4 سه واحد هپتازین از طریق نیتروژن نوع ۳ بهم مرتبط هستند شماتیکی از ساختار کربن نیترید گرافیتی با فرمول ساختاری C_3N_5 و C_3N_4 در شکل ۱ نشان داده شده است. افزایش دانسیته الکترونی روی هسته‌های هپتازین و گسترش سیستم‌های π مزدوج منجر به تغییر باند ظرفیت و کاهش پهنای باند تا ۱/۷۶ الکترون ولت شده است. روش‌های آنالیزی و تصویربرداری مختلف به وضوح نشان می‌دهد که خواص C_3N_5 از کربن نیترید g-C_3N_4 متمایز است و خاصیت بالایی برای تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های رنگی دارد. در مرحله بعد کامپوزیت C_3N_5– کوانتوم‌دات هسته/پوسته CdTe/CdS سنتز و فعالیت‌های فوتوکاتالیستی آن نیز مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نانوکامپوزیت تهیه شده فعالیت فوتوکاتالیزوری بهبود یافته‌ای در ناحیه مرئی بدون نیاز به تحریک با نور فرابنفش نشان داد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی کربن نیترید گرافیتی با فرمول ساختاری g-C_3N_4 و g- C3N5

بخش تجربی

در این کار پژوهشی خصوصیات فوتوکاتالیستی ساختار کربن نیترید گرافیتی g-C_3N_4 را با افزایش محتوای نیتروژن (-g C_3N_5) و افزایش سایت‌های فعال برای برهمکنش با کوانتوم دات-ها بهبود دادیم و توانایی این نانوفوتوکاتالیست تهیه شده را برای حذف آلاینده‌های آلی مختلف مانند رنگ‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای سنتز C_3N_5، ابتدا مقدار مشخصی ملامین در کوره با دمای ۴۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. سپس پودر زرد رنگ بدست آمده به مدت ۵ ساعت در آب رفلاکس شد تا ملامین و سایر ناخالصی های واکنش داده نشده از بین رود. محصول حاصل (میلین) با سانتریفیوژ جمع آوری و در دمای اتاق خشک شد. در مرحله بعد واحد مونومری میلین هیدرازین از طریق واکنش هیدروترمال بین میلین و هیدرازین هیدرات سنتز شد. برای این منظور ۱/۶ گرم (۷/۵میلی مول) میلین در ۱۵ میلی لیتر (۰/۲۵ میلی مول) محلول آبی هیدرازین هیدرات ۵۵٪ آبی پراکنده و در اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت محلول زردرنگ بدست آمده به منظور حذف میلین‌های واکنش نداده در محلول HCl ۱۰٪ حل و با NaOH ۱۰٪ رسوبگیری شد. در نهایت محصول بدست آمده با آب و اتانول شستشو و تحت خلاء خشک شد. پلیمر C3N5 با حرارت دادن ملین هیدرازین در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد با سرعت گرمایش ۲ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت سنتز شد(شکل ۲). سپس پودر نارنجی بدست آمده برای آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲- شماتیکی از سنتز C_3N_5 از ملامین از طریق هیدارزین هیدرات

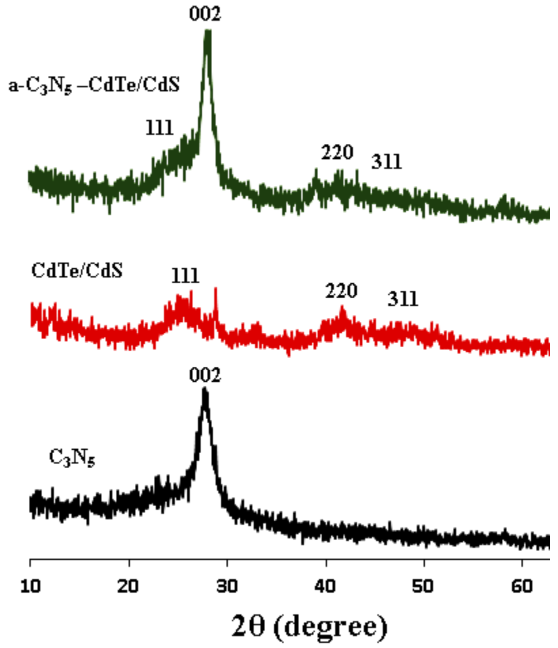
برای سنتز کوانتوم‌دات CdTe/CdS، ابتدا NaHTe از طریق واکنش $NaBH_4$ با پودر تلوریم در آب و دمای ۴ درجه‌سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن سنتز شد. سپس مقدار

۰/۰۹۲گرم کادمیوم کلرید با ۳۴۰ میکرولیتر تیوگلیکولیک اسید و ۱۰۰سی‌سی آب دیونیزه تحت استیرر شدید حل و pH محلول با سدیم هیدروکسید 1M، به ۸/۲ تنظیم شد. سپس محلول تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد رفلاکس و محلول بنفش رنگ NaHTe به این محلول اضافه و به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت دمای ۹۰درجه‌سانتی‌گراد رفلاکس شد. به منظور سنتز پوسته CdS، تیواستامید به محلول بالا(کوانتوم‌دات CdTe) اضافه و به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت دمای ۸۰ درجه‌سانتی‌گراد رفلاکس شد. رسوب حاصل چند بار با آب و اتانول با استفاده از سانتریفیوژ شستشو داده شد. محصول حاصل تحت دمای ۵۰ درجه‌سانتی‌گراد خشک و برای آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت .

برای سنتز کامپوزیت C_3N_5- CdTe/CdS مقدار مشخصی از C_3N_5 با ۱۰سی‌سی اتانول خالص مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. سپس مقدار تعیین شده از کوانتوم‌دات CdTe/CdS به سوسپانسیون C_3N_5 اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت استیرر شد. در نهایت محلول حاصل چند بار با آب و اتانول شستشو و در دمای ۶۰ درجه‌سانتی‌گراد خشک و برای بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری نانوفوتوکاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از آنالیزهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی مختلفی مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. تغییرات در ساختار فاز و ماهیت C_3N_5 از طریق اندازه‌گیری پراش اشعه X (XRD) بررسی شد(شکل ۳). الگوی XRD نمونه C_3N_5 تنها یک پیک پهنی (۰۰۲) در θ ۲ برابر با ° ۲۷/۶ نشان می‌دهد که نشان دهنده فاصله بین لایه‌ای صفحات می‌باشد که حدود ۳۳ /۰ نانومتر است در صورتی که کربن نیترید گرافیتی C_3N_4 مطابق با مطالعات قبلی داری دو پیک در ۲θ برابر با°۲۷/۶ و °۱۳ می‌باشد. عدم وجود پیک در ناحیه θ ۲ برابر با ° ۱۳ در نمونه C_3N_5 سنتز شده نشان دهنده تغییر ساختار در چارچوب کربن نیترید گرافیتی C_3N_4 و گسترش فاصله نانو کانال بین واحدهای هپتازین به دلیل اتصال آزو (–N≡N–)است. الگوی XRD مربوط به کوانتوم‌دات CdTe/CdS پیک های در ناحیه θ ۲ برابر با ۲۴/۸، ۴۰/۷۲ و۴۷/۷۶ که مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) و نشان‌دهنده صفحات کریستالی از فازهای CdTe و CdS است. کامپوزیت تهیه شده از C3N5 و کوانتوم دات CdTe/CdS پیک مربوط به C3N5 را در ۲θ برابر با°۲۷/۶ و پیک های مربوط به کوانتوم دات را با کمی پهن شدگی در ناحیه θ ۲ برابر با °۲۵ و ° ۴۰-۴۷ نشان می‌دهد که تاییدی بر سنتز موفقیت‌آمیز کامپوزیت مورد نظر است.



شکل ۳- الگوهای XRD برای C_3N_5، کوانتوم‌دات CdTe/CdS و کامپوزیت C_3N_5/CdTe/CdS

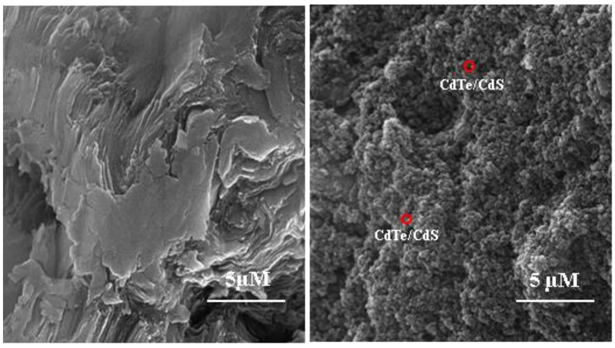
اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، در مطالعات کاتالیستی و فوتوکاتالیستی داری اهمیت زیادی است. یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET می‌باشد که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. مساحت سطح (SBET)، حجم منافذ (VP) و قطر منافذ (rp) مربوط به نمونه‌هاC_3N_5، و کوانتوم‌دات‌ها و کامپوزیت تهیه شده

در جدول ۱ نشان داده شده است. مساحت سطح، حجم منافذ و قطر منافذ C_3N_5 به ترتیب برابر با ۱/۸۷ m^2/g، ۰/۰۰۲ cm^3/g و ۱۶/ ۹۸ nmاست در حالیکه مساحت سطحی، حجم منافذ و قطر منافذ C_3N_4 به ترتیب برابر با ۱۱/۴۷ m^2/g، ۰/۰۹۵ cm^3/g و nm ۱۹/۱۳ است. مساحت سطح نسبتاً پایین C_3N_5 ممکن است به دلیل تولید کمتر گاز (سه گاز NH_3 در هر واحد هپتازین) از ماده میلین هیدرازین‌دار در طی مرحله بازپخت حرارتی باشد در حالی که تشکیل g-C_3N_4 از پیش ماده ملامین، شش مولکول NH_3 را در هر واحد هپتازین آزاد می‌کند. علاوه بر این، پیوند هیدروژنی پیش‌ماده میلین هیدرازین ممکن است باعث ایجاد اتصال عرضی در واحدهای هپتازین شود که منجر به انباشته شدن صفحات و کاهش سطح موثر قابل دسترسی می‌شود. داده‌های حاصل از جذب و واجذب نشان می‌دهد که مساحت سطح کوانتم‌دات CdTe بعد از قرار گرفتن لایه CdS از ۴۵/۷۹ m^2/g به ۷۴/۷۶ افزایش یافته که می‌تواند به علت حضور گروه‌های گوگرد در سطح CdTe باشد. مساحت سطح کامپوزیت تهیه شده در مقایسه با C_3N_5 و CdTe/CdS به طور قابل توجهی افزایش یافته و برابر با ۹۰/ ۸۱ m^2/g است که به علت اثر هم‌افزایی حاصل از کوانتوم دات و C_3N_5 باشد. در نتیجه انتظار می‌رود کامپوزیت تهیه شده با برقراری ارتباط بهتر بین جرم و انرژی در طی فرآیند کاتالیزوری و سطح وسیع‌تر، عملکرد فوتوکاتالیستی بالاتری نشان دهد.

جدول ۱- مساحت سطح (SBET)، حجم منافذ (VP) و قطر منافذ(rp) مربوط به نمونه‌هایC3N5 ، کوانتوم‌دات‌ها و کامپوزیت.

Sample	Surface area (SBET) m^2/g	Pore volume (Vp) cm^3/g	Pore diameter (rp) nm
C_3N_5	۱,۷۸	۰,۰۰۲	۱۶,۹۸
CdTe.QD	۴۵,۷۹	۰,۱۶	۱۴,۲
CdTe/CdS.QD	۷۴,۷۶	۰,۱۴	۷,۷
C_3N_5-CdTe/CdS.QD	۹۰,۸۱	۰,۴۱۵	۱۸,۳

مورفولوژی پلیمر C_3N_5 و کامپوزیت C_3N_5-CdTe/CdS با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). همان‌طورکه در تصاویرFE-SEM مشاهده می‌شود، پلیمر C_3N_5 دارای داربست گرافیتی با سطحی سخت و صاف است و نشان می‌دهد که عملیات گرمایی، پلیمرزاسیون واحد مونومر میلین‌هیدرازین‌دار را داخل ساختار صفحه‌ای تسهیل می‌کند. تصاویر FE-SEM مربوط به کامپوزیت‌ها حضور کوانتوم‌دات CdTe/CdS با میانگین اندازه ۱۵-۱۸ را در سطح نانو ورقه‌ها نشان می‌دهد. طیف‌سنجی اشعه X انرژی پراکنده (EDX) مربوط به پلیمر C_3N_5 و کامپوزیت C_3N_5-CdTe/CdS در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود پلیمر C_3N_5 شامل ۲ نوع عنصر کربن، نیتروژن به ترتیب با درصد وزنی حدود ۳۴٪ و۶۵٪ می‌باشد. حضور عناصر Cd, Te و S در کامپوزیت تاییدی بر بارگذاری کوانتوم دات روی سطح C_3N_5 هست.



C_3N_5 C_3N_5-CdTeCdS

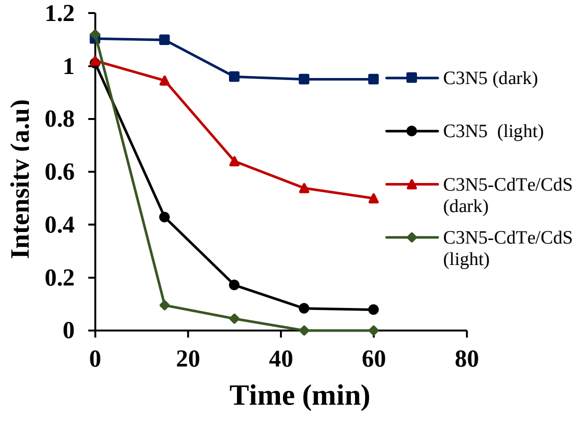
Energy dispersive X-ray analysis (EDX)

Wt%	C_3N_5	C_3N_5-CdTe/CdS
C	۳۴,۷۹	۳۷,۳۹
N	۶۵,۲۱	۵۱,۵۷
Cd	-	۰,۹
Te	-	۰,۲۹
S	-	۱,۲۶
O	-	۷,۵۳

شکل٤- تصاویر FE-SEM و طیف‌سنجی اشعه X انرژی پراکنده (EDX) مربوط بهC_3N_5 و C_3N_5-CdTe/CdS.

عملکرد فوتوکاتالیستی پلیمر C_3N_5 و کامپوزیت C_3N_5/CdTe/CdS با استفاده از متیلن بلو (MB) به عنوان مدل رنگ مورد مطالعه قرار گرفت. همه مطالعات در دمای اتاق هم در تاریکی و هم تحت لامپ زنون انجام شد. طیف‌های UV-vis برای تعیین غلظت متیلن بلو در فرایند جذب سطحی و تخریب

فوتوکاتالیستی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت تهیه شده در مقایسه با C_3N_5 به علت حضور کوانتوم دات بالاتر است. به طوری که بالای ۹۵ درصد رنگ در کمتر از ۳۰ دقیقه توسط کامپوزیت تخریب می‌شود در حالیکه تنها کمتر از ۷۰ درصد از رنگ در ۳۰ دقیقه توسط C_3N_5 تخریب شد. همچنین بررسی حاصل از جذب سطحی نیز نشان داد که تخریب رنگ بیشتر ناشی از خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده است و تنها در صد خیلی کمی از رنگ توسط جذب سطحی حذف می‌شود (شکل ۵). مکانیسم حذف فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. در مکانیسم اول تخریب رنگ MB توسط h^+ تولید شده تحت تابش نور صورت می‌گیرد. حفره‌ها با گرفتن الکترون مورد نیاز خود از MB به پایداری رسیده و تخریب و حذف MB از محیط واکنش انجام می‌گیرد. برای بررسی اینکه آیا واکنش حذف MB توسط نمونه-های تهیه شده از این مکانیسم انجام شده است یا خیر، واکنش تخریب در حضور دی آمونیوم اکسالات (A.O) انجام گرفت. دی‌آمونیوم‌اکسالات در واکنش با h^+ فعالتر از رنگ MB است. در صورت انجام واکنش با این مکانیسم راندمان حذف فوتوکاتالیستی به علت واکنش A.O با حفره و گرفتن الکترون از A.O به‌جای MB کاهش می‌یابد. در مکانیسم دوم h^+ با گرفتن الکترون از H_2O و OH^- موجود در محیط واکنش، به پایداری می‌رسد و منجر به تولید رادیکال‌های OH می‌گردد. رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار اکسنده و ناپایدارند و برای رسیدن به پایداری الکترون خود را از MB گرفته و منجر به تخریب این آلاینده می-گردند. برای بررسی اینکه آیا واکنش حذف MB توسط راکتور طراحی شده از این مکانیسم انجام شده است یا خیر، واکنش تخریب در حضور ترشیوبوتانول (t-BuOH) انجام گرفت. رادیکال‌های هیدروکسیل برای واکنش با t-BuOH تمایل بیشتری در مقایسه با MB دارند و راندمان تخریب پایین می‌آید. در مکانیسم سوم الکترون‌های ایجاد شده تحت تابش با O_2 موجود در محیط واکنش داده و منجر به تولید رادیکال O_2^- می‌شوند. و این رادیکال‌ها برای رسیدن به پایداری الکترون مورد نیاز خود را از MB گرفته و موجب تخریب این آلاینده می‌گردد. برای بررسی اینکه آیا واکنش حذف MB توسط راکتور طراحی شده از این مکانیسم انجام شده است یا خیر، واکنش تخریب در حضور پارابنزوکینون (B-Q) انجام گرفت. تمایل B-Q برای واکنش با رادیکال O_2^- بیشتر از رنگ MB است. بنابراین اگر واکنش با این مکانیسم پیش رود، راندمان حذف MB در حضور (B-Q) کمتر خواهد بود. برای بررسی مکانیسم حذف رنگ توسط نمونه‌های تهیه شده واکنش در حضور دی‌آمونیوم اکسالات به عنوان روبنده h^+، پارابنزوکینون به عنوان روبنده‌ی O_2^- و ترشیوبوتانول به عنوان روبنده‌ی OH^{o} انجام گرفت. نتایج حاصل از بررسی نشان داد که که واکنش از مکانیسم دوم و تا حدودی از مکانیسم اول پیروی می‌کند چرا که راندمان حذف در حضور روبنده‌ی ترشیوبوتیل و دی آمونیوم اکسالات کاهش یافته است. حفره‌های تولید شده تحت تابش برای رسیدن به پایداری الکترون مورد نیاز خود را از H_2O و OH^- موجود در محیط واکنش گرفته و منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند. و این رادیکال‌ها برای پایداری شدن، الکترون مورد نیاز خود را از MB گرفته و منجر به تخریب و حذف آن می‌شوند. و همچنین حفره‌های تولید شده تحت تابش برای رسیدن به پایداری الکترون مورد نیاز خود را می‌توانند از متیلن بلو بگیرند و منجر به تخریب و حذف آن شوند.



شکل ۵- فعالیت فوتوکاتالیستی و جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از نمونه‌های C_3N_5 و کامپوزیت C_3N_5/CdTe/CdS (۰/۰۲ C_3N_5 و یا کامپوزیت، ۵۰ میلی‌لیتر متیلن بلو ۱۰ppm).

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، کامپوزیت C_3N_5-CdTe/CdS سنتز و توسط آنالیزهای XRD، BET، FE-SEM و UV-VIS مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از XRD نشان داد که پلیمر C_3N_5 دارای چارچوب‌های ساختاری متفاوتی در مقایسه با ساختار کربن‌نیترید گرافیتی C_3N_4 است و سطح پلیمر C_3N_5 بخوبی با کوانتوم دات هسته/پوسته CdTe/CdS اصلاح شده است. آنالیز تعیین سطح ویژه BET نیز به خوبی افزایش مساحت سطحی و حجم حفره‌های C_3N_5 را بعد از اصلاح با کوانتوم‌دات هسته/پوسته CdTe/CdS نشان می‌دهد. تصاویر FE-SEM و داده‌های EDX مورفولوژی صفحه‌ای برای پلیمر C_3N_5 و حضور کوانتوم‌دات ها را تایید می‌کند. نتایج حاصل از بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی پلیمر C_3N_5 و کامپوزیت تهیه شده نشان داد کامپوزیت به علت اثرات هم‌افزایی فعالیت بالاتری برای تخریب فوتوکاتالیستی متیلن‌بلو دارد. در نتیجه ساختار دوبعدی C_3N_5، مساحت سطحی بالایی کامپوزیت و ویژگی غنی از الکترون و حفره درون ورقه‌های اصلاح شده با کوانتوم‌دات، این کامپوزیت را به یک جاذب سوپرا مولکولی جذاب برای کاربردهای محیطی تبدیل می‌کند.

تقدیر و تشکر

در انتها بدین وسیله مراتب قدردانی و سپاس خود را از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان دارم.

منابع

[1] Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*,. 9(1): 1-12 (2008).

[2] Sin JC., Lam SM., Lee KT, Mohamed AR. Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Ceramics International.*,. 40(4): 5431-5440 (2014).

[3] Zeng Xi., Wang Zh., Meng Na., T.McCarthy D., Deletic A., ia-hongPan J., Zhang Xi., Highly dispersed TiO_2 nanocrystals and carbon dots on reduced graphene oxide: ternary nanocomposites for accelerated photocatalytic water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*,. 202: 33-41 (2017).

[4] ChenT., YuSh., FangXi., Huang H., Li L., WangXi., WangHu. Enhanced photocatalytic activity of C@ ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property, *Applied Surface Science*,. 389: 303-310 (2016).

[5] Tian J., Leng Y., Zhao Zh., Xia Y., Sang Yu., HaoP., ZhanJi., Li M.,Liu H. Carbon quantum dots/hydrogenated TiO_2 nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation. *Nano Energy*,. 11: 419-427 (2015).

[6] Ting Zheng Xi., Ananthanarayanan A., Qian Luo K., Peng Chen Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications. *small*,. 11(14): 1620-1636 (2015).

[7] Wei W., Jacob T. Strong excitonic effects in the optical properties of graphitic carbon nitride g-C 3 N 4 from first principles. *Physical Review B*,. 87(8): 085202 (2013).

[8] Liu, J., Wang H., Antonietti M., Graphitic carbon nitride "reloaded": emerging applications beyond (photo) catalysis. *Chemical Society Reviews*,. 45(8): 2308-2326 (2016).

[9] Kumar P **.,**Vahidzadeh E.,Thakur K U.,Kar P.,Alam K., Goswami A.,Mahdi N., Cui K.,Bernard G.M.,Michaelis V.K., Shankar K.C3N5: a low bandgap semiconductor containing an azo-linked carbon nitride framework for photocatalytic, photovoltaic and adsorbent applications. *Journal of the American Chemical Society*,. 141(13): 5415-5436 (2019).

[10] Zhang X., Wang H., Wang H., Zhang Q., Xie J., Single- layered graphitic- C3N4 quantum dots for two- photon fluorescence imaging of cellular nucleus. *Advanced materials*,. 26(26): 4438-4443 (2014).

[11] Peng H,. Zhang L,. Soeller C,. Travas-Sejdic J. Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability, *Journal of Luminescence*,. *127(2)*: 721-726 (2007).

Improvement of Photocatalytic Properties of Graphite Nitride Carbon (g-C_3N_5) Using its Nanocomposite with Quantum Dot Cadmium Telluride and Cadmium Sulfide (CdTe/CdS)

Alireza Amani-Ghadim*, Ali Dabirnia, Shabnam Sattari
Azarbaijan Shahid Madani University, Faculty of Basic Sciences, Department of Applied Chemistry

Abstract*:*

Modification of carbon nitride based polymeric 2D materials for tailoring their optical, electronic and chemical properties for various applications has gained significant interest. The present report demonstrates the synthesis of a novel modified carbon nitride framework with a remarkable 3:5 C: N stoichiometry (C_3N_5) by thermal deammoniation of the melem hydrazine precursor. Characterization revealed that in the C3N5 polymer, two s-heptazine units are bridged together with azo linkage, which constitutes an entirely new and different bonding fashion from g-C_3N_4 where three heptazine units are linked together with tertiary nitrogen. Extended conjugation due to overlap of azo nitrogens and increased electron density on heptazine nucleus due to the aromatic π network of heptazine units lead to an upward shift of the valence band maximum resulting in bandgap reduction down to 1.76 eV. Various microscopic and macroscopic techniques clearly show that the properties of C_3N_5 are distinct from pristine carbon nitride (g-C_3N_4). Because of its electron-rich character, the C_3N_5 material displayed high photocatalytic activity for methylene blue degradation from aqueous solution reaching complete equilibrium within 60 min, which is significantly faster than pristine g-C_3N_4. In order to improve the photocatalytic properties of C_3N_5, novel photocatalysts -CdTe/CdS quantum dots (QDs)/ C_3N_5 were successfully constructed. The structure, chemical composition, and optical properties of the prepared samples were investigated via a series of characterization techniques. The prepared composite showed improved photocatalytic activity under the xenon lamp, which could be related to the increase in the surface area of the composite compared to C3N5 (surface area of C3N5 about1.76 eV and composite about 90 eV). To elucidate the mechanism in MB photodegradation process, p-benzoquinone (BQ), tert-Butyl alcohol(t-BuOH) and *ammonium* oxalate were employed. The oxidation ability of holes and the reduction ability of electrons can be reflected in the MB photodegradation process.

Keywords: Graphite carbon nitride; Methylene blue; Photocatalyst.

*Corresponding author: a.r_amani@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۵۳

سنتز مشتقات تیواوره حاوی بخش آدامانتان دیاموندوئیدی با خواص بالقوه ضدسرطانی

عادله مشتقی زنوز*، مینا آبکار ارس

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده: *به منظور بررسی تاثیر بخش آدامانتانی در خواص ضد سرطانی ترکیبات تیواوره هفت مشتق تیواوره ۱،۳-دی‌استخلافی حاوی بخش آدامانتانی سنتز شد. مشتقات N-(۱-آدامانتیل)-'N-فنیل‌تیواوره و N-(۱-آدامانتیل)-'N-[۳،۵-بیس(تری‌فلورومتیل) فنیل]تیواوره به ترتیب از واکنش آدامانتیل‌آمین هیدروکلرید با فنیل‌ایزوتیوسیانات و ۳،۵-بیس(تری‌فلورومتیل)فنیل‌ایزوتیوسیانات در حلال دی‌متیل‌فرمامید خشک سنتز شدند. مشتقات N-(۱-آدامانتیل)-'N-بوتیل تیواوره، N-(۱-آدامانتیل)-'N-بنزیل تیواوره، N-(۱-آدامانتیل)-'N-۱-فنیل اتیل تیواوره و N-(۱-آدامانتیل)-'N-اتیل تیواوره از واکنش آدامانتیل ایزوتیوسیانات با مشتقات آمین نوع اول به ترتیب، n-بوتیل آمین، بنزیل آمین، ۱- فنیل‌اتیل آمین و اتیل آمین در شرایط بدون حلال سنتز شدند. N,'N-بیس (۱-آدامانتیل) تیواوره از واکنش آدامانتیل ایزوتیوسیانات با آدامانتیل آمین در حلال استون سنتز شد. تمام ترکیبات سنتز شده جامدات سفید رنگ پایداری هستند که ساختار آنها با استفاده از داده های طیفی IR، ^{13}C NMR و ^{1}H تایید شده است.انتظار می رود با وارد کردن بخش آدامانتانی، به عنوان یک گروه با خاصیت لیپوفیلی زیاد، خواص ضد سرطانی این ترکیبات افزایش یابد.*

واژه های کلیدی: *دیاموندوئید، آدامانتان، تیواوره‌های ۱،۳- دی استخلافی، خواص ضد سرطانی*

مقدمه

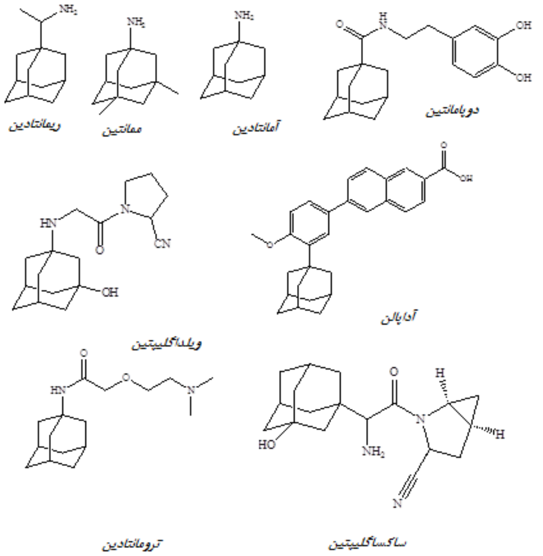
دیاموندوئیدها عبارت از هیدروکربن‌هایی قفسی شکل و قابل انطباق بر شبکه دیاموند هستند. آدامانتان ساده‌ترین ساختار دیاموندوئیدی و نام آن برگرفته از کلمه یونانی "adams" به معنی دیاموند می‌باشد [۱]. آدامانتان از منابع طبیعی (نفت خام) جداسازی شده است اما می‌تواند در مقیاس آزمایشگاهی هم سنتز شود. اولین سنتزها در سال ۱۹۴۱ توسط پرولوگ و سپس توسط استتر انجام یافته است [۲،۳]. انواع مشتقات طراحی شده بر پایه-آدامانتان برای کاربردهای متفاوت، از جمله در شیمی دارویی توسعه یافته است. آدامانتیل‌آمین هیدروکلراید (آمانتادین) مثالی از کاربردهای پزشکی ترکیبات بر پایه-آدامانتان می‌باشد که به طور وسیعی در درمان پارکینسون و سندروم های وابسته به آن و همچنین به عنوان یک عامل آنتی ویروس برای درمان آنفلونزای نوع A در انسان مورد استفاده قرار می گیرد. با این وجود، مطالعات اخیر نشان دهنده افزایش مقاومت به داروهای متداول آمینوآدامانتانی از قبیل آمانتادین و ریمانتادین می‌باشد. لذا، این یافته‌ها سبب مطالعات بیشتری جهت تهیه سایر مشتقات

* adelehmz@yahoo.com

آمینوآدامانتانی شده است. تا به امروز هشت دارو بر پایه–آدامانتان شامل: آمانتادین، ممانتین، ریمانتادین، ترومانتادین، آداپالن، دوپامانتین، ساکساگلیپتین و ویلداگلیپتین با استفاده کلینیکی موجود هستند که در درمان انواع بیماری ها مانند آنفولانزای نوع A، پارکینسون، آلزایمرو ...بکار می‌روند (شکل۱). مزیت بخش هیدروکربنی دیاموندوئیدی، لیپوفیلیسته٬ بالای آن، پایداری شیمیایی و مکانیکی بالای آن، که مانع از تخریب سریع داروی حاوی بخش آدامانتانی در بدن انسان می‌شود، و اینکه بخش آدامانتانی قفسی شکل صلب مانع از گسستن متابولیکی گروههای عامل که در مجاورت این بخش در مولکول دارو قرار دارند، شده و از اینرو پایداری و توزیع دارو را در پلاسمای خون بهبود می‌بخشند [۴]. از اینرو گلوله لیپوفیلی آدامانتیلی باعث جلب توجه داروسازان به این ترکیب به عنوان یک " add-on " شده است. این بلوک ساختمانی گلوله لیپوفیلی می‌تواند به طور مطلوبی باعث اصلاح داروهای شناخته شده شود [۵]. اصلاحات با آدامانتان برای بهبود لیپوفیلیسته ، ثبات داروها و از اینرو بهبود فارماکوکینتیک بدون افزایش سمیت مورد توجه هستند. شراینر و همکارانش توضیحات کاملی از کاربردهای درمانی، برای رنج وسیعی از بیماری‌ها با استفاده از کاندیداهای دارویی که بخش آدامانتانی دارند گزارش کرده است [۶]. تقریباً همه این ترکیبات در یک موقعیت از اسکافولد آدامانتان عامل‌دار شده‌اند تا به مهارکننده‌های منحصر به فردی برای انواع گیرنده‌های هدف تبدیل شوند.

با توجه به اینکه سازمان بهداشت جهانی در سال ۲۰۱۸ علت اصلی مرگ ومیر انسان ها را سرطان گزارش کرده است و اینکه تعداد ابتلا به سرطان تا سال ۲۰۳۰ به ۲۲ میلیون نفر افزایش می یابد و با توجه به اینکه در حال حاضر داروهای ضد سرطانی که به بازار عرضه می شوند مشکلاتی از قبیل انواع عوارض جانبی و افزایش مقاومت در برابر عملکرددداروها را دارند بنابراین یک نیاز بالینی فوری به سنتز عوامل ضد سرطانی جدید وجود دارد که به صورت بالقوه موثرتر بوده و دارای مشخصه ایمنی بالاتری باشند [۷].

تیواوره و مشتقات آن گروه مهمی از ترکیبات آلی به دلیل کاربرد متنوع در زمینه‌های پزشکی وکشاورزی و... به شمار می‌رود. تیواوره، آنالوگ اوره با جایگزینی اتم اکسیژن اوره توسط اتم سولفور می‌باشد [۸]. به دلیل تفاوت الکترونگاتیویته بین اکسیژن و گوگرد، اوره و تیواوره دارای خواص متفاوتی هستند. تیواوره‌ها فعالیت بیولوژیکی بالایی دارند و به عنوان مهارکننده و آنتی‌اکسیدان عمل می کنند [۹]. مشتقات تیو اوره طیف وسیعی از فعالیت‌های بیولوژیکی از قبیل آنتی سرطان، آنتی اچ آی وی، آنتی ویروس، آنتی باکتریال را از خود به نمایش می‌گذارند [۱۰]. با توجه به اثرات فارماکولوژیک مختلف مشتقات تیواوره ما نیز بر آن شدیم تا ترکیبات تیواوره حاوی بخش آدامانتانی را سنتز کنیم و اثرات ضد سرطانی آنها را مورد بررسی قرار دهیم.



شکل ۱- هشت داروی حاوی بخش آدامانتانی موجود در بازار

بخش تجربی

سنتز ۱-آدامانتیل ایزوتیوسیانات

درون بالن دودهانه مجهز به ستون رفلاکس و همزن مغناطیسی، آدامانتیل آمین (۱میلی‌مول، ۱گرم)، فنیل‌ایزوتیوسیانات (۲ میلی‌مول، ۱/۶ میلی‌لیتر) و زایلن(۲۰ میلی‌لیتر) ریخته شد و مخلوط واکنش در دمای°C ۱۳۴ به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد. سپس اجازه داده شد واکنش به دمای محیط برسد . سپس ۱/۳ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ٪ ۳۷ به محیط واکنش اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت همزده شد. با صاف کردن رسوب موجود در ظرف واکنش جدا گردید. حلال محلول زیر صافی توسط روتاری خارج گردید و به این ترتیب ۱- آدامانتیل ایزوتیوسیانات به صورت بلورهای سفید رنگ با نقطه ذوب °C ۱۵۵ و راندمان ٪۸۰ حاصل شد (شکل ۲).

سنتزمشتقات تیواوره در حضور حلال

روش عمومی: درون بالن دودهانه مجهز به ستون رفلاکس و همزن مغناطیس آدامانتیل‌آمین هیدروکلرید (۱/۳ میلی‌مول، ۰/۲۴۴ گرم)، فنیل ایزوتیوسیانات (۱/۳ میلی‌مول، ۰/۱۵۶ میلی‌لیتر) و تری‌اتیل‌آمین (۱/۳ میلی‌مول، ۰/۱۸۱ میلی‌لیتر) در دی‌متیل‌فرمامید خشک (۱۰ میلی‌لیتر) ریخته شد. مخلوط واکنش ۸ ساعت در دمای °C ۸۰ همزده شد. سپس اجازه داده شد تا دمای اتاق سرد شود. سپس ۱۰ میلی‌لیتر HCl (1M) یک مولار اضاقه شد و نیم ساعت همزده شد. رسوبات حاصله را صاف کرده و در اتیل استات حل نمودیم. محلول حاصله دو مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده شد. پس از خشک کردن فازآلی توسط سولفات سدیم خشک و خارج کردن حلال توسط روتاری، ترکیب N-(۱-آدامانتیل)-'N – فنیل‌تیواوره بصورت جامد سفید رنگ با نقطه ذوب °C ۱۶۵ و راندمان ٪۸۶ حاصل شد.

N-(1- Adamantyl)-N'- phenylthiourea

mp 165 ° C, IR (KBr): $\overline{\nu} =$ 3352, 3192 (NH_2), 2906-2849 (C-H), 1237 (C=S) cm^{-1}; ^{1}HNMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 1.06 (s, 6H, Ad), 2.04 (s, 3H, Ad), 2.25 (s, 6H, Ad), 7.05 (t, J=7.30 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d, J=7.30 Hz, 2H, Ar-H), 9.29 (s, 1H, NH) ppm; ^{13}CNMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 28.97 (C_3, C_5, C_8), 35.95 (C_4, C_7, C_9), 40.79 (C_2, C_6, C_{10}), 53.24 (C_1), 123.05, 123.05, 123.67, 128.31, 139.49 (C-phenyl), 178.67 (C=S) ppm.

N-(1- Adamantyl)-N'-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]thioure

mp 179-180°C, IR (KBr): $\overline{\nu} =$ 3246, 3054 (NH_2), 2859-2911 (C-H), 1277 (C=S) cm^{-1}

N, N'- Bis(1- adamantyl)thiourea

mp 161-163 °C, IR (KBr): $\overline{\nu} =$ 3432, 3253 (NH_2), 2906-2849 (C-H), 1218 (C=S) cm^{-1}.

سنتزمشتقات تیواوره در شرایط بدون حلال

روش عمومی: درون بالن تک دهانه ۲۵ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی آدامانتیل ایزوتیوسیانات (۱ میلی‌مول) و آمین نوع اول (۱ میلی‌مول) ریخته شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۸-۳ دقیقه همزده شد وپیشرفت واکنش باTLC بررسی شد . ماده جامد سفید رنگ حاصله در حلال اتانول نوبلور شد. بلورهای سفید رنگ با راندمان(٪۱۰۰-۹۵) حاصل شدند.

N-(1-Aadamantyl)-N'- ethylthiourea

mp 172 °C, IR (KBr): $\overline{\nu} =$ 3401, 3244 (NH_2), 2850-2914 (C-H), 1231 (C=S) cm^{-1}; ^{1}HNMR (400MHz, DMSO-d^6): δ 1.04-1.01 (t, 3H, CH_3), 1.06 (br.s, 6H, Ad), 2.00 (m, 2H, CH_2), 6.68 (br. s, 1H, NH), 7.13-7.16 (t, 1H, NH);^{13}CNMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 14.32 (CH_3), 28.98 (CH_2), 35.94 (C_3, C_5, C_8), 37.62 (C_4, C_7, C_9), 41.20 (C_2, C_6, C_{10}), 52.50 (C_1), 180.38 (C=S) ppm.

N-(1-Aadamantyl)-N'-benzylthiourea

IR (KBr): $\overline{\nu} =$ 3482, 3381 (NH_2), 3000 (CH arom), 2908-2849 (C-H aliphatic), 1559 (C=C), 1349 (C-N), 1235 (C=S) cm^{-1}.

N-(1 adamantyl)-N'- phenylethylthiourea

IR (KBr): $\overline{\nu} =$ 3424, 3267 (NH_2), 2905-2849 (C-H), 1245 (C=S) cm^{-1}.

N-(1 adamantyl)-N'- n-buthylthiourea

IR (KBr): $\overline{\nu} =$ 3400, 3266 (NH_2), 2908-2851 (C-H), 1520 (NH), 1211 (C=S) cm^{-1}.

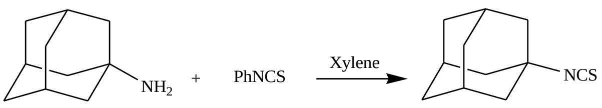
نتایج و بحث

با توجه به خواص منحصربفرد آدامانتان و تیواوره، علاقمند شدیم تا یکسری ترکیبات آدامانتیل‌دار تیواوره را سنتز کرده و خواص ضدسرطانی آنها را مورد بررسی قرار دهیم.

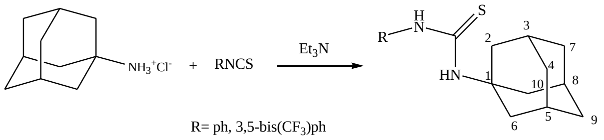
بهترین و موثرترین روش جهت سنتز تیواوره ها استفاده از واکنش آمین با مشتقات ایزوتیوسیانات می‌باشد. جهت وارد کردن بخش آدامانتیلی به تیواوره با توجه به ماهیت دو مولکولی این واکنش از آدامانتیل‌آمین و همچنین آدامانتیل ایزوتیوسیانات می‌توان بهره برد. در این کار پژوهشی ما هم از واکنش آدامانتیل‌آمین هیدروکلرید با دو مشتق فنیل ایزوتیوسیانات و۳،۵-بیس(تری‌فلورومتیل)فنیل ایزوتیوسیانات و هم از واکنش آدامانتیل ایزوتیوسیانات با مشتقات آمین نوع اول برای سنتز تیواوره های آدامانتیل دار بهره بردیم. مشتقات N-(۱-آدامانتیل)-'N—فنیل‌تیواوره و N-۱(-آدامانتیل)-'N-[۳،۵-بیس(تری‌فلورومتیل)فنیل]تیواوره به ترتیب از واکنش آدامانتیل‌آمین هیدروکلرید با فنیل ایزوتیوسیانات و ۳،۵-بیس(تری‌فلورومتیل)فنیل ایزوتیوسیانات در حلال دی‌متیل‌فرمامید خشک در دمای ۸۰ °C با راندمان عالی سنتز شدند (شکل ۳). واکنش ایزوتیوسیانات‌ها با مشتقات آمین در حلال‌های مختلف و شرایط متفاوت گزارش شده است . بنابراین جهت دستیابی به شرایط بهینه واکنش بوتیل‌آمین با آدامانتیل ایزوتیوسیانات به عنوان مدل انتخاب شد و واکنش آن در حلال‌های مختلف و شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا واکنش در حلال استونیتریل انجام شد، با بررسی واکنش با TLCزمانی حدود هشت ساعت جهت کامل شدن واکنش مورد نیاز بود. سپس واکنش در حلال اتانول بررسی شد که در این حلال واکنش در زمان حدود شش ساعت کامل شد. واکنش در حلال استون خشک نیز مورد بررسی قرار گرفت که در آن زمان لازم جهت واکنش ۴ الی ۵ ساعت بود. انجام واکنش در حلال‌های استون و استونیتریل ایجاد محصول با راندمان مشابه می کرد (٪۹۵-۸۰). انجام واکنش در حلال اتانول منجر به تشکیل محصول با راندمان کمتر شد. همچنین واکنش در شرایط بدون حلال نیز انجام شد .زمان واکنش حدود ۸ دقیقه بوده و راندمان واکنش تقریباً ٪۱۰۰ بود. بنابراین شرایط بدون حلال به عنوان شرایط بهینه برای سنتز مشتقات N-(۱-آدامانتیل)-'N—بوتیل تیواوره، N-(۱-آدامانتیل)-'N—بنزیل تیواوره، N-(۱-آدامانتیل)-'N —فنیل‌اتیل تیواوره و N-(۱-آدامانتیل)-'N —اتیل تیواوره انتخاب شد. به منظور سنتز N',N-بیس(۱-آدامانتیل)تیواوره حلال استون خشک انتخاب شد (شکل ۴). همچنین ۱-آدامانتیل ایزوتیوسیانات از واکنش ۱-آدامانتیل‌آمین با فنیل ایزوتیوسیانات در حلال زایلن و در حضور تری‌اتیل‌آمین به عنوان کاتالیست سنتز شد (شکل۲). تمام ترکیبات سنتز شده از طریق آنالیزهای FT-IR ${}^{1}H$, ${}^{13}C$ NMR مورد شناسایی قرارگرفتند. به عنوان مثال در طیف IR ترکیب N-۱(-آدامانتیل)-'N بنزیل تیواوره وجود باند های جذبی در cm^{-1} ۳۳۸۱ و۳۱۹۷ مربوط به ارتعاش کششی دو گروه NH و باندهای جذبی در cm^{-1} ۳۰۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H آروماتیک می‌باشد. باندهای جذبی قوی در ۲۹۰۸و ۲۸۴۹ مربوط به ارتعاشات کششی گروه های C-H بخش آلیفاتیک می باشد. باند جذبی قوی درcm^{-1} ۱۵۵۹ مربوط به ارتعاشات کششی C=C حلقه فنیل می باشد. باند جذبی درcm^{-1} ۱۳۴۹ مربوط به ارتعاش کششی C-N می‌باشد. ارتعاش کششی گروه C=S ایجاد باند جذبی قوی درcm^{-1}۱۲۳۵ می‌نماید. در طیف ^{1}HNMR این ترکیب رزونانس پروتون NH متصل به گروه بنزیل به دلیل شکافته شدن با هیدروژن‌های متیلنی بصورت پیک پهن سه تایی در ppm ۷/۵۹ ظاهر می‌شود. پیک چند تایی در محدوده ppm ۷/۳۴-۷/۲۳ مربوط به رزونانس پروتون‌های حلقه فنیلی می‌باشد. پیک یکتایی پهن درppm ۷ /۰۳ مربوط به رزونانس پروتون NH متصل به گروه آدامانتیل می‌باشد . دو خطی مشاهده شده در ppm ۴/۶۱ مربوط به رزونانس پروتون‌های متیلنی می‌باشد که در اثر شکافته شدن با هیدروژن متصل به نیتروژن بصورت دوشاخه ظاهر شده است. پیک یکتایی درppm ۲/۱۶ مربوط به رزونانس شش پروتون بخش آدامانتیل، و پیک‌های مشاهده شده در ppm ۲/۰۳ و ۱/۶۲ به ترتیب مربوط به رزونانس سه پروتون و شش پروتون بخش آدامانتیل می‌باشند. در طیف ^{13}C NMR (^{1}H-BBD) این ترکیب تک خطی‌های مشاهده شده در ppm ۲۹/۰۴، ۳۵/۹۶، ۴۱/۱۹ ، ۵۲/۷۱ مربوط به

چهار نوع کربن بخش آدامانتیل می‌باشد و پیک مشاهده شده در ppm ۴۶/۴۰ مربوط به رزونانس کربن های متیلن می باشد. پیک های مشاهده شده در ناحیه ppm ۱۲۶/۷۹، ۱۲۷/۴۰، ۱۲۸/۲۴، ۱۳۹/۳۱ مربوط به رزونانس کربن های حلقه فنیلی می‌باشد. پیک مشاهده شده درppm ۱۸۰/۸۲ مربوط به رزونانس کربن C=S می باشد.

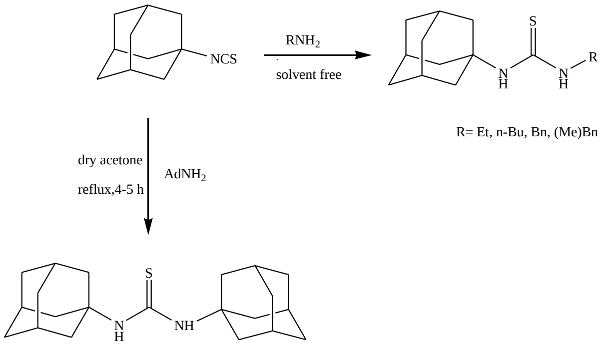
تست MTT و بررسی خواص ضد سرطانی ترکیبات سنتز شده در دست بررسی می باشند.



شکل ۲. سنتز آدامانتیل ایزوتیوسیانات



شکل ۳. سنتز N-(۱-آدامانتیل)-N' – فنیل‌تیواوره و N -(۱-آدامانتیل)-N' – بیس (تری فلورومتیل) فنیل تیواوره



شکل ٤. سنتز مشتقات تیواوره ۳،۱-دی‌استخلافی از طریق واکنش ۱-آدامانتیل ایزوتیوسیانات با آمین‌های نوع اول در شرایط بدون حلال و حلال استون

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی هفت مشتق تیواوره ۳،۱-دی استخلافی حاوی بخش آدامانتانی با استراتژی‌های سنتزی متفاوت تهیه گردید. با روش‌های سنتزی بهینه شده امکان تشکیل محصولات مورد نظر با راندمان عالی و با شرایط خالص سازی آسان فراهم گردید.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه که با حمایت های مالی ما را در انجام این کار تحقیقاتی یاری کرده اند، قدرانی می شود.

منابع

[1] Mansoori G A., An introduction to nanoscience and nanotechnology, *In Nanoscience and Plant-Soil Sistem, 3:* 20 (2017).
[2] Wanka L., Iqbal Kh., Schreiner P R. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives, *Chemical reviews*, *25:* 113, 3516 (2013).
[3] Prelog V., Seiwerth R. Über die synthese des adamantans, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) 8:* 74, 1644 (1941).
[4] McElroy N R., Jurs P C., Morisseau C., Hammock B D. QSAR and classification of murine and human soluble epoxide hydrolase inhibition by urea-like compounds, *Journal of medicinal chemistry., 13:* 46, 1066 (2003).
[5] Ren J., Diprose J., Warren J., Esnouf R M., Bird L E., Ikemizu S., Slater M., Milton J., Balzarini J., Stuart D I., Stammers D K. Phenylethylthiazolylthiourea (PETT) non-nucleoside inhibitors of HIV-1 and HIV-2 reverse transcriptases structural and biochemical analyses, *Journal of Biological Chemistry*, *25:* 275, 5633 (2000).
[6] Petrović Peroković V., Ribić R., Prugovečki B., Matković-Čalogović D., Tomić S. An Efficient Synthesis of Novel Adamantane β-Amino Acid: 2-(Adamant-2-yl)-3-aminopropanoic Acid, *Croatica Chemica Acta*, 17, *85:* 419 (2012).
[7] Abbas S Y., Al-Harbi R A., El-Sharief M A. Synthesis and anticancer activity of thiourea derivatives bearing a benzodioxole moiety with EGFR inhibitory activity, apoptosis assay and molecular docking study, *European J. med. Chem.*, *198:* 112363 (2020).
[8] Badiceanu C D., Draghici C., Missir A V. Synthesis and characterization of some biological active compounds on the basis of 2-thiophene carboxylic acid with heterocyclic amines, *Rev Roum Chim*., *1(55):* 307 (2010).
[9] Kim I. H., Morisseau C., Watanabe T., Hammock B D. Design, synthesis, and biological activity of 1, 3-disubstituted ureas as potent inhibitors of the soluble epoxide hydrolase of increased water solubility, *J. med. Chem.*, *8 (47):* 2110 (2004).
[10] Butov G M., et al. Synthesis of adamantyl-containing 1,3-disubstituted diureas and thioureas, efficient targeted inhibitors of human soluble epoxide hydrolase, *Russian Chemical Bulletin*, *64:* 1569 (2015).

Synthesis of Diamondoid Adamantane Containing Thioureas with Potentially Anti-Cancer Properties

Adeleh Moshtaghi Zonouz*, Mina Abkar Aras

Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract*:*

In order to investigate the effect of adamantane motif on the anti-cancer properties of thiourea compounds, seven 1,3-disubstituted thioureas derivatives containing adamantane motif were synthesized. N-(1-Adamantyl)-N'-phenylthiourea and N-(1-adamantyl)-N'-3,5-bis (trifluoromethyl)phenylthiourea derivatives were synthesized by the reaction of adamantylamine hydrochloride with phenyl isothiocyanate and 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl isothiocyanate, respectively, in dry dimethylformamide. N-(1-adamantyl)-N'-butylthiourea, N-(1-adamantyl)-N'-benzylthiourea, N-(1-adamantyl)-N'-phenylethylthiourea and N-(1-adamantyl)-N'-ethylthiourea derivatives were synthesized from the reaction of adamantyl isothiocyanate with n-butylamine, benzylamine, 1-phenylethylamine and ethylamine, respectively, under solvent-free conditions. N ',N-Bis(1-adamantyl)thiourea was synthesized from the reaction of adamantyl isothiocyanate with adamantylamine in acetone solventAll synthesized compounds are stable solids whose structures were completely characterized by FT-IR, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy. It is expected that the anti-cancer properties of these compounds to improve by introducing liphophilic and rigid adamantane moiety to these molecules..

Keywords: Adamantane motif; Diamondoid; Anti1-cancer properties; 1,3 Disubstitude thioureas.

*Corresponding author: adelehmz@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۵۴

اکسایش متانول با استفاده از نانوصفحات گرافن، پلیمر هادی پلی آنیلین و نانوذرات نیکل

مهدی علیزاده ملک آباد[۱]، محمدعلی شیخ محسنی[۲*]، بیوک حبیبی[۱]، وحدت حسن‌زاده[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز
۲- مرکز آموزش عالی شهید باکری میاندوآب، دانشگاه ارومیه، ارومیه

چکیده: *اکسایش متانول و سایر الکل‌ها از نقطه نظر پیل‌های سوختی و روش‌های نوین تأمین انرژی موضوع مهمی به شمار می‌آیند. تلاش‌های زیادی برای طراحی و توسعه الکتروکاتالیست‌های مناسب برای اکسایش کاتالیستی متانول انجام می‌گیرد. در تحقیق حاضر از مزایای نانومواد و پلیمرهای رسانا به صورت همزمان برای ساخت چنین الکتروکاتالیست‌هایی استفاده شده است. ابتدا از نانوصفحات گرافن اکسید کاهش یافته برای اصلاح رفتار الکتروشیمیایی الکترود خمیر کربن بهره گرفته و سپس از این الکترود برای الکتروپلیمریزاسیون پلیمر رسانای پلی آنیلین استفاده شده است (RGO/CPE-PANI). سپس با روش ساده‌ی تثبیت در پتانسیل مدار باز، نانوذرات نیکل در سطح الکترود نشانده شدند (RGO/CPE-PANI-Ni). الکترود حاصله دارای رفتار الکتروشیمیایی مناسبی بوده و زوج ردوکس مربوط به اکسایش و کاهش نانوذرات نیکل را در شرایط بازی (محلول ۰٫۱ مولار سدیم هیدرکسید) به صورت شبه برگشت پذیر با پتانسیل‌های پیک‌های آندی و کاتدی به ترتیب ۰٫۴۵ و ۰٫۳۵ ولت نشان داد. این الکترود توانست متانول را طبق مکانیسم EC′ اکسید کرده و پتانسیل پیک آندی متانول را تا پتانسیل ۰٫۶ ولت کم کرد. بررسی رفتار اکسایش الکتروکاتالیستی متانول در سرعت روبش‌های مختلف پتانسیل در سطح این الکترود نشان دهنده‌ی وابسته به نفوذ بودن فرآیند کاتالیستی بود. توانایی اکسایش غلظت‌های مختلف متانول در سطح الکتروکاتالیست پیشنهادی و قابلیت استفاده از آن در غلظت بالای یک مولار متانول و همچنین عدم آلودگی آن در تعداد چرخه‌های اکسایش-کاهشی آن از دیگر مزایای الکتروکاتالیست RGO/CPE-PANI-Ni است.*

واژه های کلیدی: *پیل سوختی، نانوفناوری، الکتروپلیمریزاسیون، الکتروکاتالیست*

مقدمه

پیشرفتهای چشم‌گیر صورت گرفته در سالهای اخیر در تولید انواع نانو ساختارها، موجب توجه بسیار به نانوساختارها در عرصه‌های مختلف تحقیقات از جمله اصلاح سطح الکترود شده است. استفاده از نانو ساختارها برای اصلاح سطح الکترودها، منجر به بهبود سرعت فرایند انتقال الکترون گشته، در نتیجه موجب کاهش اضافه ولتاژ و افزایش کارایی الکترودها می‌شود [۱]. مواد سنتز شده در ابعاد نانو دارای ویژگی های منحصربه فردی می‌باشند که می‌توان به مساحت سطح فعال زیاد، نسبت سیگنال به نویز بالاتر، افزایش گزینش پذیری و فعالیت کاتالیستی در مطالعات الکتروشیمیایی اشاره کرد [۲]. ازجمله نانو موادی که به عنوان الکتروکاتالیست در زمینه‌های

m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

الکتروشیمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به ترکیب نانولوله‌های Ti/TiO و Ni [۳]، صفحات Au با تخلخل‌های در ابعاد نانو [۴]، ترکیب نانوفیبرهای اکسید مس و پالادیم (IV) [۵]، نانو ذرات Ni نشانده شده در سطح فیلم کربن [۶] اشاره کرد.

از جمله نانوذرات پرکاربرد در الکتروشیمی، نانوذرات نیکل هستند که در کاربردهای مغناطیسی، کاتالیست‌ها، کاربردهای بیوتکنولوژی، کاربردهای نانوبیوتکنولوژی و ... استفاده می‌شوند. ویژگی خاص این نانوذرات مانند فعالیت کاتالیستی، گزینش‌پذیری و پایداری نانوکاتالیست منجر به افزایش پژوهش این نانوذرات به عنوان کاتالیست در صنایع شیمیایی شده است [۷]. از جمله دیگر نانومواد پر کاربرد، گرافن است که دارای ناحیه سطح زیاد، هزینه تولید پایین، خواص مکانیکی خوب، هدایت و تحرک الکترونی بالا می‌باشد [۸]. از لحاظ الکتروشیمیایی گرافن به خاطر مساحت سطح بالا، پرکننده‌ی مناسبی برای الکترودهای نانوکامپوزیتی است و سایت‌های فعال الکتروشیمیایی بیشتری را فراهم می‌کند [۹].

پلیمرهای هادی دسته‌ای از پلیمرها هستند که رسانایی الکتریکی بالایی در حالت اکسید شده دارند [۱۰]. یکی از مهم‌ترین پلیمرهای هادی پلی‌آنیلین می‌باشد که به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل سنتز راحت، قیمت پایین و راندمان بالای پلیمریزاسیون بسیار مورد توجه می‌باشد. پلی‌آنیلین با داشتن ویژگی‌های الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری و پایداری محیطی و رسانایی قابل کنترل در منابع انرژی قابل شارژ، حسگرها، میدان‌های مغناطیسی، خازن‌های الکتروشیمیایی و کاتالیست‌ها کاربرد دارد [۱۱].

پیل‌های سوختی متانولی مستقیم مزایای زیادی دارند که برخی از آنها عبارتند از بازدهی بالا، کاهش وابستگی و ناپایداری اقتصای به دلیل وابسته نبودن به سوخت‌های فسیلی متداول نظیر بنزین و نفت، کاهش شبکه توزیع و کاهش اتلاف انرژی با نصب پیل‌های سوختی نیروگاهی کوچک، سازگاری با محیط زیست (چون تنها محصول جانبی ایجاد شده در پیل‌های سوختی آب است)، هزینه نصب کم و راه‌اندازی آسان [۱۲].

هدف این تحقیق استفاده از مزایای پلیمرهای هادی در کنار نانوموادی همچون گرافن و نانوذرات نیکل است تا کارایی الکترود آند در پیل‌های سوختی متانولی را بهبود بخشد.

بخش تجربی

در این تحقیق از پودر گرافیت با خلوص بالا، روغن پارافین (۰٫۸۸ $g.cm^{-3}$) و متانول از شرکت مرک آلمان و هیدروکلریک‌اسید (۳۵٪)، سولفوریک‌اسید (۹۸٪)، فسفریک‌اسید، آمونیاک، هیدرازین (۹۸٪)، پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات، نیکل (II) کلرید، آنیلین، هیدروژن پراکسید (۳۰٪) و سدیم هیدروکسید از شرکت سیگما-آلدریچ استفاده شد. کلیه محلول‌های آزمایشی با آب دو بار تقطیر تهیه شد.

برای تهیه اکسید گرافن (GO) از روش اصلاح شده هامر استفاده شد. برای تهیه اکسید گرافن کاهش یافته (RGO)، ۱۵۰ میلی گرم از اکسید گرافن در ۵۰ میلی لیتر آب برای ۳ ساعت اولتراسونیک می‌شود. سپس ۵۰ میکرولیتر هیدرازین و ۲۰۰ میکرو لیتر آمونیاک ۳۰٪ به آن اضافه گردید. محلول حاصل در ۹۰ درجه سلسیوس برای ۱۲ ساعت داخل حمام روغن رفلاکس شد. پس از خنک شدن مخلوط، آن را سانتریفیوژ کرده و چندین بار با آب شستشو داده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در خلاء برای ۲۴ ساعت خشک شد.

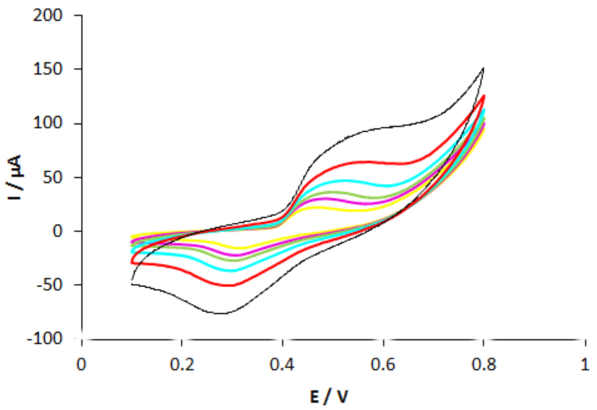
کلیه آزمایش‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه سما ۵۰۰ ساخت ایران، متصل به کامپیوتر انجام گرفت. برای تهیه الکترود مورد استفاده در این کار از خمیر کربن استفاده شد. برای این منظور یک گرم پودر گرافیت با ۰/۹ میلی‌لیتر روغن پارافین و مقادیر متفاوتی از RGO به طور کامل در یک هاون مخلوط و داخل سرنگ پلاستیکی (سرنگ انسولین) وارد شد. از یک سیم مسی برای اتصال الکتریکی استفاده گردید. این الکترود به صورت مخفف با نماد RGO/CPE نشان داده می‌شود. سپس الکتروپلیمریزاسیون لایه پلیمری پلی آنیلین با روش ولتامتری چرخه‌ای و اکسایش آن با روش کرونوآمپرومتری انجام گرفت (RGO/CPE-PANI). نانوذرات نیکل با غوطه‌ور سازی الکترود حاصله در محلول نمک نیکل (II) در مدت زمان‌های مختلف

در سطح الکترود تثبیت شدند. الکترود ساخته شده با نام مخفف RGO/CPE-PANI-Ni در آنالیزهای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

ابتدا رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با نانوذرات نیکل بر روی پلی آنیلین در سطح الکترود خمیر کربن اصلاح شده با گرافن اکسید کاهش یافته (RGO/CPE-PANI-Ni) بررسی شد. رفتار الکتروشیمیایی این الکترود در محیط آبی، توسط ولتامتری چرخه‌ای مطالعه گردید. زمانی که پتانسیل روبشی مابین ۰ و ۱ ولت در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید (pH=13) اعمال گردید، دماغه‌های کاتدی و آندی متناسب، ظاهر شد. این دماغه‌ها در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه به ترتیب در محدوده ۰/۳۵ و ۰/۴۵ ولت ظاهر شدند که در شکل ۱ دیده می‌شوند. این رفتار الکتروشیمیایی به اکسایش و کاهش زوج ردوکس $Ni(OH)_2/NiOOH$ در سطح الکترود مربوط می‌شود که در معادله ۱ نشان داده شده است. بدیهی است که $Ni(OH)_2$ محصول اکسایش نیکل در کمترین پتانسیل در طول روبش پتانسیل آندی است.

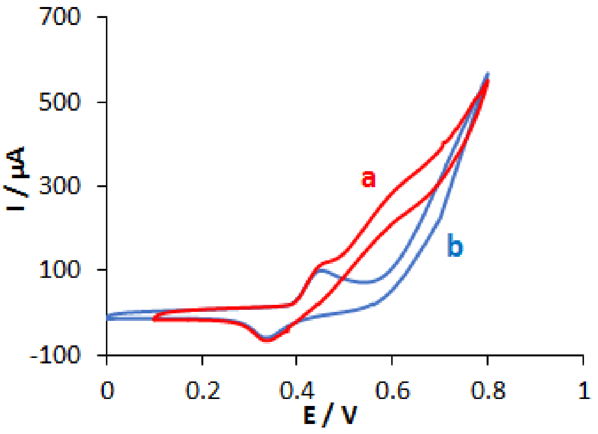
$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons NiOOH + H_2O + e^- \quad (۱)$$



شکل ۱- ولتاموگراموگرام چرخه‌ای RGO/CPE-PANI-Ni برای سرعت‌های روبش مختلف (از داخل به خارج ۲۵، ۵۰، ۱۵۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه

شکل ۱ همچنین پاسخ ولتامتری چرخه‌ای الکترود ساخته شده را در سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است، جریان دماغه در محدوده‌ی ۲۵ تا ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه با سرعت روبش پتانسیل به صورت خطی متناسب می‌باشد. این تناسب نشان دهنده رفتار عادی برای یک ماده ردوکس تثبیت شده بر سطح (محدود به سطح)، می‌باشد. تغییرات پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی با تغییر سرعت روبش پتانسیل هم در شکل ۱ قابل ملاحظه است. همانطور که دیده می‌شود با افزایش سرعت روبش پتانسیل جدایی پیک‌های آندی و کاتدی افزایش می‌یابد.

فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست ساخته شده برای اکسایش متانول، توسط ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. پاسخ ولتامتری چرخه‌ای برای الکترود خمیر کربن اصلاح شده (RGO/CPE-PANI-Ni)، در حضور و غیاب متانول در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در یک محلول بازی با pH برابر۱۳ ثبت گردید. شکل ۲ نتایج بدست آمده را نشان می‌دهد.



شکل ۲- ولتاموگراموگرام چرخه‌ای RGO/CPE-PANI-Ni در حضور (a) و غیاب (b) متانول با غلظت ۰/۰۵ مولار

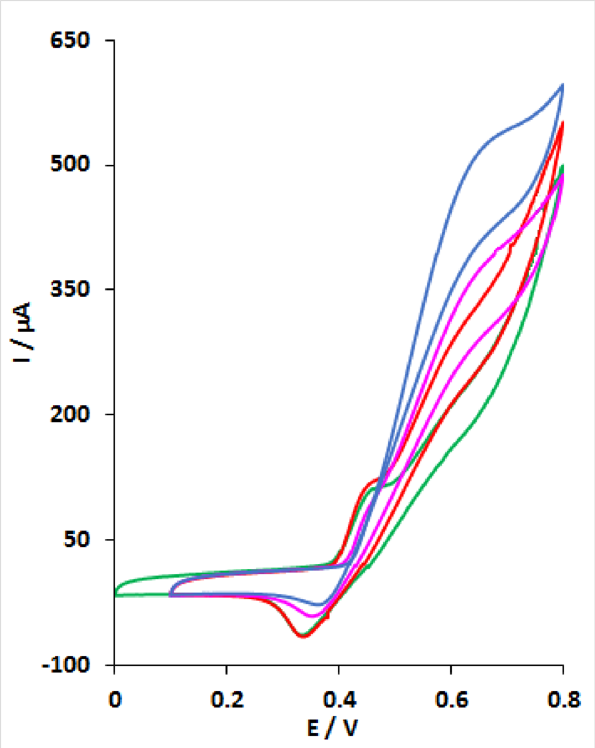
منحنی a از شکل ۲ ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود اصلاح شده در حضور متانول را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، زمانی که متانول به محلول اضافه می‌شود، در ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود RGO/CPE-PANI-Ni تغییر ایجاد می‌شود (منحنی b در شکل ۲). همان‌گونه که مشاهده

می‌شود با روبش پتانسیل در جهت پتانسیل‌های مثبت، افزایش چگالی جریان در پتانسیل دماغه تشکیل NiOOH در پتانسیل بالاتری اتفاق می‌افتد. همچنین یک دماغه جدید در جهت رفت در پتانسیل حدود ۰/۶ ولت ایجاد می‌شود که به اکسایش متانول مربوط است. متانول در سطح الکترودهای کربنی اصلاح نشده در پتانسیل‌های زیر ۱ ولت شروع به اکسایش هم نمی‌کند. بنابراین از آنجا که جریان دماغه آندی زوج ردوکس $Ni(OH)_2/NiOOH$ در حضور متانول به طور قابل توجهی تقویت شده است، چنین نتیجه‌گیری می‌شود که متانول با NiOOH در سطح الکترود واکنش می‌دهد. این مشاهدات یک مکانیسم کاتالیستی (EC′) برای اکسایش متانول در سطح الکترود اصلاح شده را نشان می‌دهند که در معادلات ۲ و ۳ نشان داده شده است:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \longleftrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \quad (2)$$

$$NiOOH + MOH \longleftrightarrow (OH)_2 + products \quad (3)$$

توانایی یک الکتروکاتالیست در جهت اکسیداسیون کاتالیستی غلظت‌های متفاوتی از سوخت‌ها فاکتور مهمی به حساب می‌آید. برای بررسی اکسیداسیون کاتالیستی متانول در غلظت‌های مختلفی از آن، روش ولتامتری چرخه‌ای به کار گرفته شد. ولتاموگرام‌های آمده در شکل ۳، اثر غلظت متانول را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اتانول، جریان دماغه اکسیداسیون نیز افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که جریان دماغه کاتدی الکترود -RGO/CPE PANI-Ni با افزایش غلظت متانول، کاهش می‌یابد. این مشاهدات به مکانیسم کاتالیستی اکسیداسیون متانول براساس مراحل ۱ و ۲ در معادله‌های بالا مربوط می‌شود. برای اینکه در غلظت بالای متانول مقدار زیادی از گونه‌های NiOOH براساس مرحله ۲ از معادله مصرف می‌شود و در نتیجه تبدیل کاتدی زوج ردوکس $Ni(OH)_2/NiOOH$ به طور کمتری اتفاق می‌افتد. بنابراین چنین نتیجه‌گیری می‌شود که عملکرد الکتروکاتالیست پیشنهاد شده (RGO/CPE-PANI-Ni) بیشترین جریان را در غلظت بالای یک مولار نشان می‌دهد و این الکتروکاتالیست می‌تواند برای غلظت‌های بالای متانول نیز به خوبی استفاده شود.



شکل ۳- ولتاموگراموگرام چرخه‌ای RGO/CPE-PANI-Ni در غلظت‌های مختلف متانول (از پایین به بالا ۰،۱، ۰،۳، ۰،۵ و ۱ مولار)

اثر سرعت روبش پتانسیل در پاسخ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای RGO/CPE-PANI-Ni در حضور متانول نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش سرعت روبش پتانسیل جریان اکسایش متانول افزایش می‌یابد. جریان دماغه اکسایش متانول در مقابل مجذور سرعت روبش پتانسیل در محدوده ۱۰ الی ۱۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، رفتار خطی نشان داد. بنابراین فرایند الکتروکاتالیستی اکسیداسیون متانول توسط انتشار به سطح الکترود -RGO/CPE PANI-Ni کنترل می‌شود.

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از پلیمر رسانای پلی آنیلین بر سطح الکترود خمیر کربن اصلاح شده با گرافن اکسید کاهش یافته، می‌تواند بستر مناسبی را برای تثبیت نانوذرات نیکل

در پتانسیل مدار باز فراهم آورد. الکترود تهیه شده در این کار با نام مخفف RGO/CPE-PANI-Ni زوج ردوکس مربوط به نانوذرات نیکل را به خوبی در شرایط بازی (محلول ۰٫۱ مولار از سدیم هیدروکسید) نشان داد. همچنین این الکترود توانایی مناسبی در اکسایش الکتروکاتالیستی متانول از خود نشان داد، به طوری که پیک اکسایش متانول در سطح آن در پتانسیل حدود ۰٫۶ ولت بود. علاوه بر این، الکتروکاتالیست پیشنهاد شده توانست تا غلظت بالای یک مولار متانول بدون افت عملکرد این ماده سوختی را اکسید کند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این تحقیق از حمایت‌های دانشگاه ارومیه و دانشگاه شهید مدنی آذربایجان تشکر و قدردانی می‌کنند.

منابع

[1] Gutes A., Carraro C., Maboudian R., Nonenzymatic glucose sensing based on deposited palladium nanoparticles on epoxy-silver electrodes. *Electrochim. acta*, *56*(17): 5855-5859 (2011).

[2] Waheed A., Mansha M., Ullah N., Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction. *TrAC Trend. Anal. Chem. 105*: 37-51 (2018).

[3] Wang C., Yin L., Zhang L., Gao R., Ti/TiO_2 nanotube array/Ni composite electrodes for nonenzymatic amperometric glucose sensing. *J. Phys. Chem. C*, *114*(10): 4408-4413 (2010).

[4] Yin H., Zhou C., Xu C., Liu P., Xu X., Ding Y. Aerobic oxidation of D-glucose on support-free nanoporous gold. *J. Phys. Chem. C*, *112*(26): 9673-9678 (2008).

[5] Wang W., Li Z., Zheng W., Yang J., Zhang H., Wang C., Electrospun palladium (IV)-doped copper oxide composite nanofibers for non-enzymatic glucose sensors. *Electrochem. Commun. 11*(9): 1811-1814 (2009).

[6] You T., Niwa O., Chen Z., Hayashi K., Tomita M., Hirono S., An amperometric detector formed of highly dispersed Ni nanoparticles embedded in a graphite-like carbon film electrode for sugar determination. *Anal. Chem. 75*(19): 5191-5196 (2003).

[7] Rahmani K., Habibi B. Excellent electro-oxidation of methanol and ethanol in alkaline media: Electrodeposition of the NiMoP metallic nano-particles on/in the ERGO layers/CE. *Int. J. Hydrogen. Energy*, *45*(51): 27263-27278 (2020).

[8] Sheikh-Mohseni M.A., Hassanzadeh V., Habibi B. Reduced graphene oxide supported bimetallic Ni–Co nanoparticles composite as an electrocatalyst for oxidation of methanol. *Solid State Sci.*, *98*: 106022 (2019).

[9] Hassanzadeh V., Sheikh-Mohseni M.A., Habibi B. Catalytic oxidation of ethanol by a nanostructured Ni-Co/RGO composite: Electrochemical construction and investigation. *J. Electroanal. Chem.*, *847*: 113200 (2019).

[10] Sheikh-Mohseni M.A., Pirsa S., Nanostructured Conducting Polymer/Copper Oxide as a Modifier for Fabrication of L-DOPA and Uric Acid Electrochemical Sensor. *Electroanal.*, *28*(9): 2075-2080 (2016).

[11] Sen T., Mishra S., Shimpi N.G., Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. *RSC Adv.*, *6*(48): 42196-42222 (2016).

[12] Wang M., Wang X., Chen M., Yang Z., Dong C., Nanostructured electrocatalytic materials and porous electrodes for direct methanol fuel cells. *Chinese J. Catal.*, *37*(7): 1037-1048 (2016).

Methanol Oxidation by Graphene, Polyaniline Conducting Polymer and Ni Nanoparticles

Mahdi Alizadeh Malekabad [a], Mohammad Ali Sheikh-Mohseni [b]*, Biuck Habibi [a], Vahdat Hasanzade [a]

[a] *Electroanalytical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Shahid Bakeri High Education Center of Miandoab, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract*:*

Oxidation of methanol and other alcohols is an important issue from the point of view of fuel cells and new methods of energy supply. Many efforts are being made to design and develop suitable electrocatalysts for the catalytic oxidation of methanol. In the present study, the advantages of nanomaterials and conductive polymers have been used simultaneously to make such electrocatalysts. At first, reduced graphene oxide nanosheets were used to modify the electrochemical behaviour of the carbon paste electrode and then this electrode was used for electropolymerization of the conductive polymer polyaniline (RGO/CPE-PANI). Then, by the simple method of deposition in open circuit potential, nickel nanoparticles were deposited on the electrode surface (RGO/CPE-PANI-Ni). The resulting electrode has good electrochemical behaviour and shows the redox pair related to the oxidation and reduction of nickel nanoparticles in base conditions (0.1 M sodium hydroxide solution) in a quasi-reversible way with the potentials of anodic and cathode peaks of 0.45 and 0.35 V, respectively. This electrode was able to oxidize methanol by EC′ mechanism and reduce the peak anodic potential of methanol to a potential of 0.6 V. Investigation of the electrocatalytic oxidation behaviour of methanol at different potential scan rates at the surface of this electrode indicated the surface control process. The ability to oxidize different concentrations of methanol at the proposed electrocatalyst and its ability to be used at concentrations above one molar of methanol, as well as its non-contamination in the number of oxidation-reduction cycles, are other advantages of RGO/CPE-PANI-Ni electrocatalyst.

Keywords: Fuel cell; Nanotechnology; Electropolymerization; Electrocatalyst

*Corresponding author: m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

مقاله ۱۱۵۵

تهیه مشتق جدید پروپرانولول حاوی بخش آدامانتان دیاموندوئیدی

عادله مشتقی زنوز *، حمید وحیدی‌فر

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده: *ترکیب ۲-((نفتالن-۱-ایل-اکسی)متیل)اُکسیران از واکنش بین ۱-نفتول و پتاسیم هیدروکسید در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید در دمای اتاق سنتز شد. سپس ترکیب (±)-۱-(آدامانتان-۱-ایل‌آمینو)-۳-(نفتالن-۱-ایل‌اکسی) پروپان-۲-ال حاوی بخش آدامانتان دیاموندوئیدی از واکنش ترکیب ۲-((نفتالن-۱-ایل-اکسی)متیل)اُکسیران سنتز شده با آمانتادین، در حلال کلروفرم در حضور باز تری‌اتیل‌آمین در دمای اتاق تهیه شد. ساختار ترکیب‌های حاصله با طیف سنجی FT- IR، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR مورد شناسایی قرار گرفتند. بخش نانو دیاموندی آدامانتانی به عنوان یک گلوله لیپوفیلی نگریسته می‌شود، و انتظار می‌رود با استفاده از استراتژی add-on و قرار دادن بخش آدامانتانی روی مولکول، لیپوفیلیسیته ترکیب افزایش پیدا کرده و عبور آن از سلول‌های مورد نظر تسهیل گردد.*

واژه های کلیدی: *پروپرانولول، آدامانتان، آمانتادین، دیاموندوئید، نانودیاموند، گلوله لیپوفیلی، آنژین صدری.*

مقدمه

مولکول‌های دیاموندوئید هیدروکربن‌های اشباع شده، قفس مانند، فوق‌العاده پایدار هستند. این مولکول‌ها ترکیبات حلقه‌ای هستند که ساختاری شبیه به الماس دارند و متشکل از تعدادی حلقه‌های کربنی شش عضوی که با هم ترکیب شده‌اند، به عبارت دیگر، آن‌ها از تکرار واحدهای ده کربنی با یک سیستم چهار حلقه‌ای قفسی شکل تشکیل شده‌اند. بنابراین به آن‌ها "دیاموندوئید" گفته می‌شود زیرا چارچوب کربن-کربن آن‌ها واحد تکرار اساسی در ساختار شبکه الماس است. ساختار قفسی شکل و طیف گسترده‌ای از مشتقات دیاموندوئیدی به آن‌ها امکان می‌دهد تا به راحتی برای پیوند با مولکول‌های هدف مانند داروها، ژن‌ها جهت تحویل به گیرنده‌ها مورد مطالعه قرار گیرند [۱-۳]. داروهای مرتبط با ساختار دیاموندوئید به دلیل چربی‌دوستی و آب‌گریزی بالا دارای چندین خاصیت دارورسانی هستند [۴]. آن‌ها می‌توانند خاصیت جذب، توزیع، متابولیسم و دفع یک مولکول را تغییر دهند، به یک بخش آب‌گریز آنزیم متصل شده و به عنوان یک بازدارنده عمل کنند و برای تأثیر بر کانال‌های یونی، عملکرد غشا را مختل کنند. [۵]. علاوه بر این، دیاموندوئیدها و مشتقات آن‌ها زیست سازگار هستند. بنابراین آن‌ها می‌توانند در ساختار طیف وسیعی از داروها حضور داشته باشند. این عملکردها باعث می‌شود که از دیاموندوئیدها و مشتقات آن‌ها به طور گسترده برای سنتز دارو استفاده شود [۶]. نیاز به محصولات طبیعی باعث افزایش

*adelehmz@yahoo.com; ac.moshtagi@azaruniv.ac.ir

تولید داروهای اکساآدامانتانی، آزاآدامانتانی و هتروآدامانتانی برای شیمی درمانی در برابر طیف وسیعی از عفونت‌ها از جمله تب‌خال، ویروس هپاتیت C، ویروس HIV و مالاریا شد [۷-۱۱]. مهار خواص آنزیمی توسط آدامانتان نتیجه یک ساختارصلب است که می‌تواند منجر به یک داروی بسیار مفید مدیریت دیابت شود [۱۳، ۱۲]. در سال‌های اخیر، مشتقات آدامانتان کاربردهای جدیدی در داروهای ضد سرطان، ضد آکنه و کاهش وزن پیدا کرده اند [۶]. مشتقات ساده آدامانتان از مدت‌ها قبل به دلیل فعالیت ضد ویروسی در برابر ویروس‌های آنفلوانزا A و HIV شناخته شده‌اند. خواص بیولوژیکی مشاهده شده برای مشتقات آدامانتان در ارتباط با سیستم عصبی مرکزی(CNS) علیه بیماری-های پارکینسون و آلزایمر در ارتباط است، و برخی فعالیت‌های ضد میکروبی، ضد التهابی و ضد قارچی نیز شناخته شده است [۶، ۱۴].

بخش تجربی

تهیه آمانتادین

دریک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مخلوطی از آمانتادین هیدروکلراید (۰/۵ گرم، ۲میلی‌مول)، به همراه پتاسیم هیدروکسید (۰/۱۴ گرم، ۲میلی‌مول) در ۲۰ میلی لیتر حلال اتانول در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. رسوب تشکیل شده صاف گردیده و محلول زیر صافی تحت خلا حلال پرانی گردید. جامد سفید رنگ باقی مانده آمانتادین مورد نظر می‌باشد که با راندمان ٪ ۷۱/۴ بدست آمده است.

سنتز ۲-((نفتالن-۱-ایل-اکسی)متیل)اُکسیران(□)

ابتدا مخلوطی از α-نفتول (۰/۲۸۸ گرم، ۲ میلی‌مول) و پتاسیم هیدروکسید (۰/۱۶۸ گرم، ۳ میلی‌مول) در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید (۱۰ میلی‌لیتر) در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شود تا α-نفتوکسید مربوطه حاصل گردد. سپس اپی‌کلروهیدرین (۰/۲ میلی‌لیتر، ۳ میلی‌مول) به صورت قطره قطره طی مدت ۴۵ دقیقه به مخلوط واکنش افزوده می‌شود. واکنش در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. پس از کامل شدن واکنش (ردیابی TLC)، به مخلوط واکنش ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد، سپس دی‌کلرومتان به مخلوط واکنش اضافه گردی و فاز آلی استخراج شد (طی سه مرحله). و در نهایت فاز آلی جدا شده ۵ بار توسط آب مقطر شستشو داده شد و توسط Na_2SO_4 خشک گردید. حلال تحت خلا خارج گردید. ترکیب روغنی شکل برجای مانده به رنگ زرد طلایی گلیسیدیل-α- نفتیل اتر می‌باشد که با راندمان ٪۹۲ سنتز شده است.

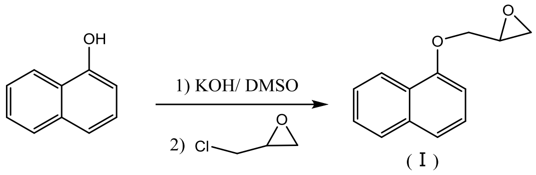
سنتز(±)-۱-(آدامانتان-۱-ایل‌آمینو)-۳-(نفتالن-۱-ایل-اکسی)پروپان-۲-اُل (□)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مخلوطی از آمانتادین (۰/۳ گرم، ۲ میلی‌مول) تهیه شده، به همراه ۲-((نفتالن-۱-ایل-اکسی) متیل) اکسیران (۰/۳ گرم، ۱ میلی‌مول) سنتز شده در ۷۰ میلی لیتر حلال کلروفرم در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس باز تری‌اتیل‌آمین (۰/۱ میلی‌لیتر، ۰/۰۱ میلی‌مول) به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید. واکنش در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. بعد از اتمام واکنش (ردیابی TLC)، حلال تحت خلا خارج گردید. رسوب زرد رنگ باقی مانده توسط حلال کلرفرم/ n-هگزان نوبلور شد. جامد شیری رنگ باقی مانده با راندمان ٪ ۷۹ و نقطه ذوب ۳۰۰ °C< محصول مورد نظر ما می‌باشد.

نتایج و بحث

سنتز گلیسیدیل-α-نفتیل‌اتر بر اساس سنتز ویلیامسون که برای سنتز آریل اترها استفاده می‌شود انجام گرفته است. در سنتز گلیسیدیل-α-نفتیل‌اتر از دو ماده اصلی، اپی‌کلروهیدرین و α-نفتول استفاده شده است. به این‌صورت که ابتدا به منظور تهیه نمک نفتوکسید پتاسیم، α-نفتول را در حلال دی‌متیل-سولفوکسید حل نموده و به آن باز پتاسیم هیدروکسید اضافه گردید و واکنش به مدت دو ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس اپی‌کلروهیدرین به آرامی به مخلوط واکنش افزده گردید و مخلوط به مدت شش ساعت در دمای اتاق بهم‌زده شد. روند پیشرفت واکنش با ردیابی TLC انجام گرفته است. بعد از اتمام واکنش به مخلوط مورد نظر آب مقطر اضافه گردید. سپس با افزایش دی‌کلرومتان طی سه مرحله فاز آلی استخراج گردید و توسط Na_2SO_4 خشک گردید. پس از اضافه کردن و خارج

کردن حلال، محلول زیر صافی توسط روتاری، گلیسیدیل-α-نفتیل‌اتر (□) به صورت ماده روغنی شکل با راندمان ٪ ۹۲ حاصل شد. شمای سنتزی واکنش در **شمای 1** رسم گردیده است.



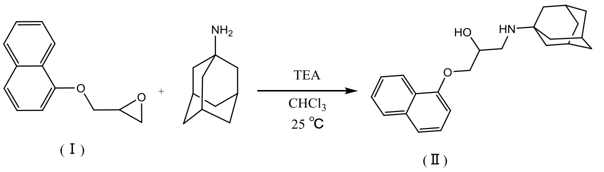
شمای ۱ - واکنش α-نفتول با اپی‌کلرو هیدرین

با توجه به اینکه گلیسیدیل-α-نفتیل‌اتر یک آریل‌آلکیل‌اتر می‌باشد. باند جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C-H مربوط به هیدروژن‌های حلقه آروماتیک (=C-H) در ۳۰۵۰ cm^{-1} مشاهده شده است. ارتعاشات کششی C-H مربوط به حلقه‌ی اپوکسیدی در ناحیه‌ی ۳۰۰۱ cm^{-1} می‌باشد. ترکیب حلقوی اپوکسیدی برای ارتعاش کششی C-O معمولا سه جذب ایجاد می‌کنند. باند جذبی در ناحیه ۱۲۷۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن C-O-C و باندهای جذبی‌در ناحیه ۸۶۲ cm^{-1} و ۷۹۲ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن C-O-C می‌باشد. هم‌چنین ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک در ناحیه ۱۵۹۴ cm^{-1} و ۱۴۶۱ cm^{-1} ظاهر گردیده است.

طیف ^{1}H-NMR ترکیب گلیسیدیل-α-نفتیل‌اتر در حلال $CDCl_3$ و در دمای اتاق با استفاده از TMS به عنوان استاندار داخلی گرفته شده است. پروتون‌های CH_2 حلقه‌ی اپوکسیدی دیاستروتوپیک بوده، رزونانس این پروتون‌ها با الگوی شکافتگی dd در ۲/۸۶ ppm و در ناحیه‌ی ۲/۹۷ ppm به صورت سه خط مشاهده می‌شود. رزونانس پروتون CH مربوط به حلقه اپوکسیدی در ناحیه ۳/۵۰ ppm بصورت چند خطی مشاهده می‌گردد. پروتون‌های CH_2 متصل به اکسیژن دیاستروتوپیک می‌باشد، رزونانس این پروتون‌ها با الگوی شکافتگی dd در ۴/۱۲ ppm و ۴/۴۰ ppm مشاهده می‌شود. رزونانس پروتون‌های مربوط به حلقه آروماتیک در ناحیه‌ی ۸/۳۱ ppm -۶/۸۱ مشاهده می‌گردد.

در طیف ^{13}C-NMR پیک در ناحیه‌ی ۴۴/۸ ppm مربوط به کربن متیلنی حلقه اپوکسید می‌باشد، پیک در ناحیه ۵۰/۴ ppm مربوط به کربن (C-H-) حلقه اپوکسیدی می‌باشد. پیک در ناحیه‌ی ۶۹/۱ ppm مربوط به کربن متیلنی متصل به اکسیژن می‌باشد. پیک‌های ۱۰۵-۱۵۴ ppm نیز مربوط به کربن‌های حلقه‌ی آروماتیکی می‌باشند.

در سنتز (±)-۱-(آدامانتان-۱-ایل‌آمینو)-۳-(نفتالن-۱-ایل-اکسی) پروپان-۲-ال (□) ابتدا آمانتادین هیدروکلراید را از حالت نمکی خارج کرده و آمانتادین حاصله را با را به همراه گلیسیدیل-α-نفتیل اتر سنتز شده در حلال کلروفرم حل نموده سپس باز تری‌اتیل‌آمین آهسته به مخلوط واکنش اضافه گردید. واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق هم‌زده می‌شود. بعد از اتمام واکنش (ردیابی TLC) حلال توسط روتاری خارج گردید. جامد زردرنگ حاصله در حلال کلروفرم/ n-هگزان نوبلور گردیده تا جامد سفید شیری رنگ بدست آید (شمای ۲).



شمای ۲- واکنش گلیسیدیل-α-نفتیل‌اتر (□) با آمانتادین

در طیف IR ترکیب (±)-۱-(آدامانتان-۱-ایل‌آمینو)-۳-(نفتالن-۱-ایل‌اکسی)پروپان-۲-اُل (□)، پیک مشاهده شده در ناحیه ۳۳۸۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیلی می‌باشد. پیک مربوط به ارتعاشات کششی گروه آمینی نیز در نواحی ۳۵۰۰-۳۳۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌گردد که در مورد آمین‌های آلیفاتیک نوع دوم دارای نوار بسیار ضعیفی می‌باشند که احتمالا باند جذبی گروه هیدروکسیل پوشانده شده است. باند جذبی در ناحیه ۳۰۵۳ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H= می‌باشد. جذب‌های کششی C=C حلقه آروماتیکی در ناحیه ۱۵۸۰ cm^{-1} و ۱۴۵۹ cm^{-1} ظاهر گردیده است. باند جذبی ضعیف مشاهده شده در ناحیه ۱۵۱۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمین می-باشد. هم‌چنین باند جذبی قوی در ناحیه ۱۱۰۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-N می‌باشد. ارتعاشات کششی نامتقارن C-O-C در ناحیه ۱۲۷۲ cm^{-1} و ارتعاشات کششی نامتقارن C-O-C ۱۰۷۰ cm^{-1} ظاهر گردیده است. هم‌چنین ارتعاشات خمشی خارج

از صفحه‌ای پیوند C-H= که در تعیین فرم استخلاف حلقه آروماتیکی استفاده می‌شود در ناحیه cm^{-1} ۶۳۹ و۷۴۲ ظاهر گردیده است.

در طیف ^{1}H-NMR ترکیب (±)-۱-(آدامانتان-۱-ایل آمینو)-۳-(نفتالن-۱-ایل‌اکسی)پروپان-۲-اُل (□)، رزونانس پروتون‌های مربوط به حلقه‌ی آدامانتانی که یک گروه آلیفاتیک می‌باشد در ناحیه‌ی ppm ۲/۱۳- ۱/۶۱ ظاهر شده است. رزونانس پروتون‌های دیاستروتوپیک کربن متصل به نیتروژن در ناحیه ppm ۳/۱ و ppm ۳/۴ واقع شده است. رزونانس پروتون متصل به نیتروژن در محدوده ppm ۲/۱۳ ظاهر گردیده است. رزونانس پروتون کربن متصل به گروه هیدروکسیل و هم‌چنین پروتون‌های کربن متصل به اکسیژن در ناحیه ppm ۴/۳ – ۴/۱ ظاهر شده است. رزونانس پروتون گروه هیدروکسیل در ناحیه ppm ۴/۸ ظاهر شده است. روزنانس پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیکی در نواحی ppm ۸/۳-۷/۲ واقع گردیده است.

با توجه به طیف C-NMR رزونانس کربن‌های حلقه آدامانتیل به ترتیب در ppm ۲۶/۴ (مربوط به 3CH)، ppm ۳۴/۶ (مربوط به $3CH_2$)، ppm ۴۱/۱ (مربوط به $3CH_2$)، ppm ۵۳/۲ (مربوط به C) واقع شده‌اند. پیک در ناحیه ppm ۴۶/۶ مربوط به کربن متیلنی متصل به نیتروژن می‌باشد. پیک در نواحی ppm ۶۹/۵ و ۶۹/۸ مربوط به کربن‌های متصل به اتم اکسیژن (گروه هیدروکسیل و گروه اتری) می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در محدوده ppm ۱۵۴/۱- ۱۰۶/۹ مربوط به کربن‌های گروه آروماتیک می‌باشد.

نتیجه گیری

از واکنش اپی‌کلروهیدرین با ۱-نفتول در حضور باز پتاسیم هیدروکسید در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید، گلیسیدیل-α-نفتیل-اتر با بازده خوب تا عالی سنتز شد. این اپوکسید در سنتز داروی پروپرانولول، نفتوپیدیل و هم‌چنین به عنوان رقیق کننده واکنشی در رزین‌های اپوکسی استفاده می‌شود. همچنین از واکنش گلیسیدیل-۱-نفتیل اتر با آمانتادین در حضور باز تری اتیل آمین در حلال کلروفرم، ترکیب ۱-(آدامانتان-۱-ایل‌آمینو)-۳-(نفتالن-۱-ایلوکسی)پروپان-۲-اُل با بازده خوب سنتز شده است.

تقدیر و تشکر

از معاونت پزوهشی دانشگاه که با حمایت‌های مالی ما را در انجام این کار تحقیقاتی یاری کرده‌اند، قدردانی می‌شود.

منابع

[1] Mathias, L. J., Jensen, J. J., Reichert, V. T., Lewis, C. M., Tullos, G. L. Adamantane-containing polymers, *ACS Publications.*, 197 (1996).

[2] Park, K., Von, R. H. A., Jiang, S., Pun, S. H. Supramolecular assembly of cyclodextrin-based nanoparticles on solid surfaces for gene delivery, *Langmuir.*, *2(20):* 8478 (2006).

[3] Lamanna, G., Russier, J., Ménard-Moyon, C., Bianco, A. hydramers design, synthesis and characterization of different generation novel Hydra-like dendrons based on multifunctionalized adamantane, *Chemical Communications.*, *47(31):* 8955 (2011).

[4] Lamoureux, G., Artavia, G., Use of the adamantane structure in medicinal chemistry, Current medicinal chemistry., *17(26):* 2967 (2010).

[5] Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., Gogotsi, Y. The properties and applications of nanodiamonds, Nature nanotechnology., *7(1):*11 (2012).

[6] Wanka, L., Iqbal, K., Schreiner, P. R. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives, *Chemical reviews. 113(5):* 3516 (2013).

[7] Berg, T., Kronenberger, B., Hinrichsen, H., Gerlach, T., Buggisch, P., Herrmann, E. et al., Triple therapy with amantadine in treatment-naive patients with chronic hepatitis C: a placebo-controlled trial, *Hepatology.*, *37 (6):* 1359 (2003).

[8] A El-Emam, A., Al-Deeb, O. A., Al-Omar, M., Lehmann, J. Synthesis, antimicrobial, and anti-HIV-1 activity of certain 5-(1-adamantyl)-2-substituted thio-1,3,4-oxadiazoles and 5-(1-adamantyl)-3-substitutedaminomethyl-1,3,4-oxadiazoline-2-thiones, *Bioorganic & medicinal chemistry.*, *12(19):* 5107 (2004).

[9] Printsevskaya, S. S., Soloviev, S. E., Olsufyeva, E. N., Mirchink, E. P., Isakova, E. B., De Clercq, E. et al., Structure activity relationship studies of a series of antiviral and antibacterial aglycon derivatives of the glycopeptide antibiotics vancomycin, eremomycin, and dechloroeremomycin, *Journal of medicinal chemistry.*, *48(11):* 3885 (2005).

[10] Singh, C., Gupta, N., Puri, S. K. Synthesis of new 6-alkylvinyl/arylalkylvinyl substituted 1, 2, 4-trioxanes active against multidrug-resistant malaria in mice, *Bioorganic & medicinal chemistry.*, *12(21):* 5553 (2004).

[11] Wang, X., Dong, Y., Wittlin, S., Creek, D., Chollet, J., Charman, S. A., et al. Spiro-and dispiro-1, 2-dioxolanes: contribution of iron (II)-mediated one-electron vs two-electron reduction to the activity of antimalarial peroxides, *Journal of medicinal chemistry.*, *50(23):* 5840 (2007).

[12] E. B. Villhauer, E. B., Brinkman, J. A., Naderi, G. B., Burkey, B. F., Dunning, B. E., Prasad, K., et al. 1-[[(3-hydroxy-1-adamantyl) amino] acetyl]-2-cyano-(S)-pyrrolidine: a potent, selective, and orally bioavailable dipeptidyl peptidase IV inhibitor with antihyperglycemic properties, *Journal of medicinal chemistry.*, *46(13):* 2774 (2003).

[13] Barnett, A. DPP- 4 inhibitors and their potential role in the management of type 2 diabetes, *International journal of clinical practice.*, *60(11):* 1454 (2006).

[14] Danysz, W., Parsons, C. G., Kornhuber, J., Schmidt, W. J., Quack, G. Aminoadamantanes as NMDA receptor antagonists and antiparkinsonian agents preclinical studies, *Neuroscience & Biobehavioral Reviews.*, *21(4):* 455 (1997).

Synthesis of Novel Propranolol Derivative Containing Diamondoid Adamantane Moiety

Adeleh Moshtaghi Zonouz*, Hamid Vahidifar

Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract*:*

Condensation of 1-naphthol with epichlorohydrin in the presence of KOH in DMSO at room temperature gives 2-((naphthalen-1-yloxy)methyl)oxirane. Then, (±)-1-(adamantan-1-ylamino)-3-(naphthalen-1-yloxy)propan-2-ol containing diamondoid adamantane-moiety was synthesized by condensation of amantadine (1-aminoadamantane) and 2-((naphthalen-1-yloxy)methyl)oxirane in the presence of trimethylamine in $CHCl_3$ at room temperature. The structure of Synthesized Compounds was characterized by FT- IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. the adamantane moiety acts as a lipophilic bullet and it is expected that by using the add-on strategy and incorporating an adamantane moiety to known pharmaceuticals to facilate entrance of molecule to the target cells

Keywords: Propranolol; Nanodiamond; Adamantane; Amantadine; Diamondoid; Lipophilic Bullet; Angina pectoris.

*Corresponding author: adelehmz@yahoo.com

مقاله ۱۱۵۶

حذف رنگ نیل‌بلو و بهینه‌یابی شرایط حذف با استفاده از نانوکامپوزیت $GO/CoMnFeO_4$

کوثر عابدی، صمد امانی نظرلو، رضا محمّدی*

آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *رنگ‌ها از جمله موادی هستند که در صنایع زیادی در سرتاسر دنیا مورد استفاده قرارمی‌گیرند و به دلیل عدم تصفیه صحیح مقادیر زیادی ازآن‌ها از طریق پساب‌ها به محیط‌زیست راه می‌یابد. رنگ نیل‌بلو از جمله رنگ‌های پرکاربرد در صنعت می‌باشد و از آنجا که آلاینده‌ی پایدار در محیط زیست است وتأثیرات منفی زیادی بر محیط‌زیست دارد. ارائه روش‌های مناسب برای حذف آن به یک چالش جهانی تبدیل شده است. هدف مطالعه حاضر استفاده از نانوکامپوزیت $GO/CoMnFeO_4$ برای جذب رنگ نیل‌بلو از محلول‌های آبی می‌باشد. در ابتدا نانوکامپوزیت گرافن اکساید بر پایه‌ی کبالت، منگنز و نانو ذرات آهن سنتز شده و برای حذف و جذب رنگ نیل‌بلو مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور کامپوزیت مغناطیسی $GO/CoMnFeO_4$ سنتزشد. ساختار شیمیایی و مورفولوژی سطحی جاذب سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR، SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای pH و دوز جاذب، دما، غلظت اولیه رنگ نیل بلو بر درصد حذف آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که تأثیر دوز جاذب بر جذب رنگ به صورت افزایشی می‌باشد و با افزایش زمان و کاهش غلظت محلول رنگ، درصد جذب افزایش یافته است. نتایج مطالعه‌ی سینتیکی نشان داد که سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگ نیل‌بلو توسط نانوکامپوزیت مذکور مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی دارد. همچنین مطالعه‌ی تعادلی فرآیند جذب رنگ نیل‌بلو نشان داد که این فرآیند از معادله‌ی سه پارامتری لانگمویر-فرندلیچ پیروی می‌کند.*

واژه های کلیدی: *جذب سطحی، نانوکامپوزیت، گرافن اکساید، نیل‌بلو، ایزوترم و سینتیک جذب*

مقدمه

آلودگی آب یک مسئله مهم زیست‌محیطی است و نگرانی جهانی را به همراه دارد. به خصوص فاضلاب مواد رنگی که به دلیل تأثیر بر زندگی آبزیان و انسان‌ها توجه زیادی را به خود معطوف کرده است [۱]. رنگ‌ها از طریق پساب صنایع گوناگون مانند صنعت پارچه، لوازم آرایشی، کاغذ، پلاستیک، لاستیک و پوشش وارد محیط‌زیست شده و زمینه‌ساز مشکلات جدی از جمله آسیب‌های زیست‌محیطی و بهداشتی (سرطان‌زائی، سمیت فراوان، مشکلات ژنتیکی و ...) شده است [۲, ۳]. یکی از چالش‌های عمده استفاده از رنگ‌ها تأثیر روی آبزیان از طریق ایجاد ممانعت بر نفوذ نور می‌باشد که سبب آسیب رساندن به فرآیندهای بیولوژیکی موجودات زنده می‌شود [۴]. رنگ‌ها دارای انواع مختلف و متنوعی هستند که یک دسته بسیار

*r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

پرکاربرد آنها در صنعت رنگ‌های آزو هستند. نیل بلو یکی از رنگ‌های آزو می‌باشد که در صنایع مختلفی کاربرد دارد. رنگ نیل‌بلو برای رنگ‌آمیزی پنبه، ابریشم و پشم در صنعت نساجی استفاده می‌شود. از کاربردهای مهم نیل‌بلو درمان تومورهای بدخیم می‌باشد. وجود رنگ نیل‌بلو در آب باعث ایجاد مشکلات جدی در سلامتی از جمله درماتیت و بیماری‌های تنفسی، واکنش آلرژیک در چشم و تحریک پوست می‌شود. به دلیل خطراتی که ترکیبات آزو به همراه دارند، ارائه‌ی یک روش حذف مناسب برای این دسته از رنگ‌ها امری ضروری می‌باشد [۲, ۵]. از روش‌های موجود برای حذف رنگ‌ها از محلول‌های آبی می‌توان به انعقاد شیمیایی [۶]، جذب [۷]، لخته شدن [۸]، فوتوکاتالیست، ازن‌زنی، تجزیه‌میکروبی، اکسیداسیون هوای مرطوب، شیمیایی التراسونیک و الکتروشیمیایی اشاره کرد [۹, ۱۰]. در بین روش‌های ذکرشده روش جذب با استفاده از جاذب‌ها به دلیل برگشت‌پذیری، کارایی بالا، امکان استفاده در مقیاس بزرگتر، سادگی، هزینه کم و مقرون‌به‌صرفه بودن روش مناسبی برای حذف رنگ‌ها از آب و فاضلاب است [۱۱]. بازده‌ی روش جذب سطحی تحت تأثیر جاذب استفاده‌شده می‌باشد. نانوجاذب‌های مغناطیسی به علت دارا بودن خاصیت مغناطیسی جداسازی آن‌ها سهل و قابلیت استفاده مجدد و احیاء آن‌ها مناسب می‌باشد [۱۲]. از میان جاذب‌هایی که برای حذف رنگ در آب و پساب‌ها به کار می‌رود مواد بر پایه کربن مانند کربن فعال، گرافن، نانولوله‌های کربنی و کربن متخلخل به دلیل ویژگی‌هایی مانند ساختار منحصر به فرد و سطح وسیع توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. گرافن دارای یک ساختارلانه زنبوری دو بعدی است که از اتم‌های کربن با اوربیتال ترکیبی sp^2 تشکیل شده و به دلیل ظرفیت جذب بالا، سرعت جذب سریع و سطح بالای آن به عنوان یک جاذب مناسب شناخته می‌شود [۱۳, ۱۴]. گرافن‌اکسید به عنوان یک فرم اکسیدشده از گرافن سرشار از گروه‌های حاوی اکسیژن از جمله گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل می‌باشد که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجه از جمله مساحت سطح بالا، مقاومت مکانیکی، عملکرد خوب به عنوان یک جاذب در حذف رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵]. بنابراین در مطالعه حاضر جاذب $GO/CoMnFeO_4$ سنتز و به‌عنوان جاذب در فرآیند حذف رنگ نیل بلو از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

سنتز جاذب

به‌منظور سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $GO/CoMnFeO_4$ ابتدا ابتدا گرافن اکسید سنتز شده و سپس با استفاده از آن به سنتز کامپوزیت مورد نظر پرداخته شد. برای تولید گرافن اکسید، بدین ترتیب عمل شد که ابتدا مخلوط H_2SO_4/H_3PO_4 (۳۶۰:۴۰mL) آماده شد و به آن ۳ گرم گرافیت و ۱۸ گرم $KMnO_4$ اضافه شد و به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط هیتر مجهز به همزن مغناطیسی همزده شد. سپس دمای مخلوط کاهش داده شد تا به دمای محیط برسد و H_2O_2 با غلظت ۳۰٪ به آن اضافه شد در نتیجه این عمل رنگ مخلوط از سیاه به رنگ قهوه‌ای روشن تغییر یافت. مخلوط حاصل با استفاده از سانتریفوژ جداسازی شد و ماده جدا شده چندین مرتبه شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. در انتها گرافن اکسید سنتز و خنثی شده داخل آون خلاء در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

نانوکامپوزیت مغناطیسی $GO/CoMnFeO_4$ به‌روش هم‌رسوبی سنتز شد. بدین منظور ابتدا ۰/۵ گرم گرافن اکسید تولید شده درون ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی منگنز نیترات، کبالت نیترات و آهن نیترات با نسبت مولی (۲:۱:۱) پخش شد. سپس محلول حاصل به دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسانیده شده و ۵۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید با غلظت سه مولار به آن افزوده شد. سپس دمای محلول تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شده و به مدت ۵ ساعت در این دما همزده شد. در انتها رسوب تشکیل شده با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جمع‌آوری و در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید [۱۶, ۱۷].

بررسی ساختار جاذب

به منظور بررسی خواص و ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده‌ی $GO/CoMnFeO_4$ برای جذب رنگ نیل‌بلو آنالیزهای FT-IR (Broker victor 22)، EDX و SEM (SEM- TESCAN MIRA3- FEG) مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای FT-IR به منظور تعیین ساختار شیمیایی و بررسی گروه‌های عاملی و آنالیز SEM به منظور بررسی سطح و تغییرات سطحی ارزیابی شد. همچنین از آنالیز EDX به منظور بررسی عناصر و درصد آن‌ها در جاذب مذکور استفاده شد.

آزمایشات جذب

فرآیند جذب رنگ نیل بلو با استفاده از کامپوزیت $CoMnFeO_4/GO$ درون ارلن‌های با حجم ۵۰ میلی‌لیتر انجام شد. تأثیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس بر بازدهی جذب رنگ نیل بلو مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای جذب رنگ نیل بلو مشخص شد. مطالعه تعادلی و سنتیکی فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های رایج انجام شد. درصد و ظرفیت جذب به‌ترتیب با استفاده از معادله ۱ و معادله ۲ محاسبه شد.

معادله ۱-

$$R(\%)=\left(\frac{C_i-C_e}{C_i}\right)\times 100$$

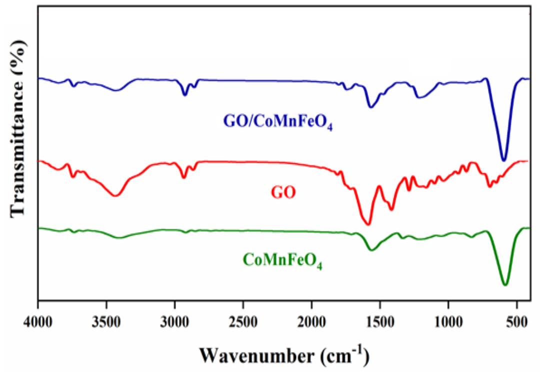
معادله ۲-

$$q_e=(C_i-C_e)\times\frac{V}{m}$$

در این معادله‌ها R درصد جذب، qe ظرفیت جذب برحسب میلی گرم بر گرم، C_i و C_e به‌ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگ نیل بلو برحسب گرم در لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و m مقدار جاذب استفاده شده برحسب گرم است. غلظت اولیه و تعادلی رنگ نیل بلو با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتری -UV 1700 در طول موج ۶۳۵ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

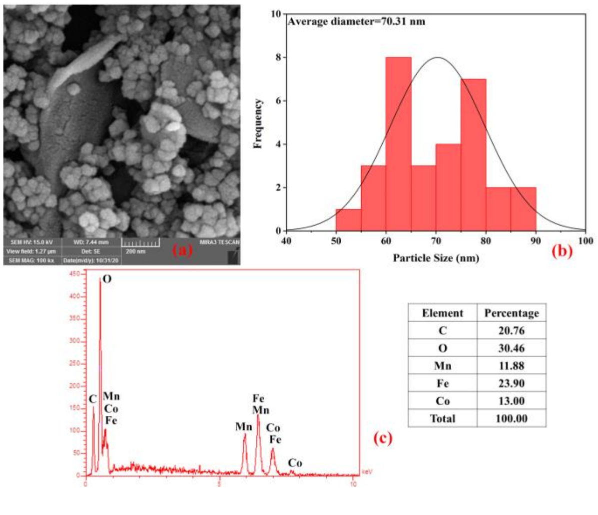
به منظور بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت سنتز شده $GO/CoMnFeO_4$ از آنالیز FT-IR استفاده شد [۱۸, ۱۹]. در شکل ۱ طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی $GO/CoMnFeO_4$ نشان داده شده است. در طیف FT-IR مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ یک پیک جذبی شدید در ناحیه ۵۷۸/۱۶ cm^{-1} وجود دارد که ناشی از ارتعاشات کششی Fe-O و Co-O موجود در این ماده است. همچنین در طیف FT-IR مربوط به این ماده دو پیک جذبی دیگر در نواحی ۱۶۴۰ cm^{-1} و ۳۴۴۰ cm^{-1} مشاهده می‌گردد که ناشی از مولکول‌های آب هستند [۱۶, ۲۰-۲۲]. در طیف FT-IR گرافن اکسید کاهش‌یافته پیک ظاهر شده در ۳۴۳۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند OH این ماده می‌باشد. علاوه بر این در طیف مربوط به گرافن اکسید کاهش یافته یک پیک جذبی دیگر در ناحیه ۱۶۹۲ cm^{-1} مشاهده می‌شود که مشخصه پیوند دوگانه C=O گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است. همچنین پیک‌های ظاهر شده در نواحی ۱۵۶۶ cm^{-1}، ۱۲۶۶ cm^{-1} و ۱۰۷۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C حلقه بنزوئیدی C–O در گروه آلکوکسی و C–O–C گروه اپوکسید موجود در ساختار گرافن اکسید کاهش یافته می‌باشد. در طیف $CoMnFeO_4/GO$ پیک‌های موجود در ساختار گرافن اکسید کاهش یافته و پیک‌های مربوط به $CoMnFeO_4$ با اندکی تغییر مشاهده می‌شوند. این امر نشان دهنده سنتز موفق نانوکامپوزیت مغناطیسی $CoMnFeO_4/GO$ می‌باشد.



شکل ۱- نتایج آنالیز FT-IR

به منظور بررسی ویژگی‌های سطح و اندازه ذرات از آنالیز SEM استفاده شد [۲۳]. این آنالیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی که یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌ها برای بررسی ساختار مواد است، انجام شد ذرات با مورفولوژی تقریباً کروی مشاهده می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات آهن، گرافن‌اکساید، منگنز و کبالت تعامل خوب و تأثیرگذار باهم دارند. توزیع اندازه ذرات با استفاده از تصاویر آنالیز SEM و نرم‌افزار Image J محاسبه و نتایج حاصل در شکل ۲-a نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و ذرات دارای توزیع تقریباً نرمال هستند.

طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX) که آنالیز عنصری نیمه-کمی بوده و به عنوان ابزاری برای آنالیز تفکیک انرژی پرتو X به کار می‌رود.طیف EDX نانوکامپوزیت $GO/CoMnFeO_4$ درشکل ۲ نشان‌دهنده‌ی وجود عناصر Fe، Mn، Co، C و O درساختار می‌باشد.

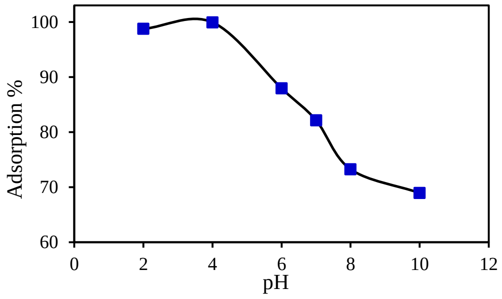


Element	Percentage
C	20.76
O	30.46
Mn	11.88
Fe	23.90
Co	13.00
Total	100.00

شکل ۲- نتایج a) آنالیز SEM، b) توزیع اندازه ذرات، c) آنالیز EDX نانوکامپوزیت $GO/CoMnFeO_4$

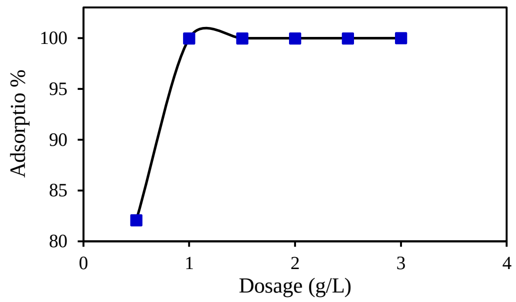
نتایج آزمایشات جذب رنگ

pH محلول‌های آبی یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب سطحی می‌باشد که نقش مهمی در واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی میان جاذب و جذب‌شونده دارد [۲۴]. به منظور بررسی تأثیر pH در میزان حذف آلاینده‌ی رنگ نیل‌بلو با استفاده از کامپوزیت موردنظر pHهای ۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفت. در بررسی تأثیرpH سایر متغیرهای مورد بررسی در شرایط بهینه، دما برابر۲۵ درجه‌سانتی‌گراد، غلظت‌اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شدند. نتایج در شکل ۳ آمده که نشان می‌دهد pH بهینه برای حذف رنگ نیل‌بلو ۴ می‌باشد.



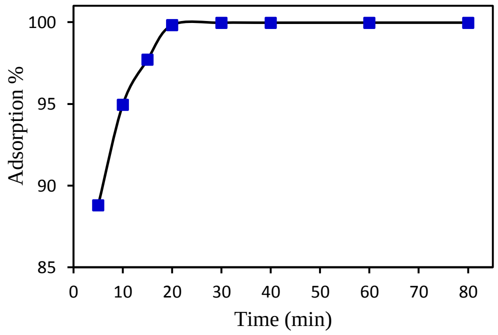
شکل ۳- نتایج تأثیر pH اولیه بر بازدهی جذب

با توجه به این که میزان سطح جاذب می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر فرآیند جذب داشته باشد، ضروری است که مقدار جاذب به کار گرفته شده بهینه گردد. با افزایش مقدار جاذب به دلیل در دسترس بودن سایت‌های فعال کارایی جذب روند صعودی را نشان می‌دهد. بدین منظور مقادیر مختلف جاذب برحسب گرم بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴ نشان دهنده‌ی این است که با افزایش دوزجاذب از ۰/۵ گرم برلیتر به ۱ گرم بر لیتر بازده جذب از ۸۰٪ تا ۹۹/۹۶٪ افزایش یافته و بعد از مقدار ۱ گرم بر لیتر تغییر چشم‌گیری در میزان درصد جذب مشاهده نمی‌شود. این مسئله می‌تواند به دلیل جذب تقریباً تمام مولکول‌های رنگ بر روی سطح جاذب و ایجاد حالت تعادلی بین آلاینده‌های محلول و دوز جاذب باشد [۲۵]. براساس بررسی‌های انجام شده مقدار دوزجاذب بهینه برای حذف رنگ نیل‌بلو توسط کامپوزیت مذکور برابر با ۱ گرم بر لیتر می‌باشد



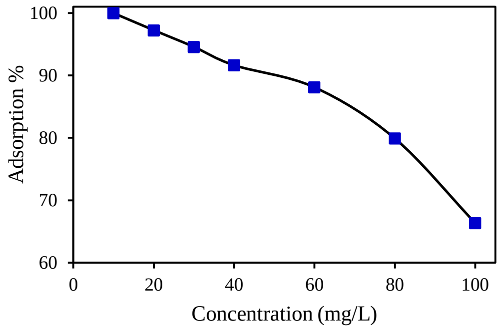
شکل ٤- نتایج تأثیر دوز جاذب بر بازدهی جذب

با افزایش زمان تماس جاذب با مولکول‌های جذب‌شونده به دلیل اینکه مولکول‌های جذب‌شونده بیشتر در معرض سایت‌های فعال جاذب قرار می‌گیرند راندمان جذب افزایش یافته و به مقدار بیشینه می‌رسد. با افزایش زمان تماس بیشتر، مقدار جذب تقریباً ثابت می‌ماند [۲۶]. در این مطالعه تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب رنگ نیل‌بلو توسط کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). بدین منظور زمان را در محدوده‌ی ۵ تا ۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد. براساس نتایج حاصل بازدهی جذب در ۳۰ دقیقه اول به مقدار بیشینه رسیده و به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل ٥- نتایج تأثیر زمان تماس بر بازدهی جذب

غلظت اولیه به عنوان پارامتر تأثیرگذار و مهم در فرآیند جذب می‌باشد. برای این منظور غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) از رنگ نیل‌بلو در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج حاصل در شکل ۶ با افزایش غلظت اولیه محلول بازدهی جذب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه محلول تعداد مولکول‌های رنگ نیل‌بلو در حجم ثابت محلول و دوز جاذب افزایش می‌یابد، که نیازمند سطح بیشتری برای جذب است. حال اگر با افزایش غلظت اولیه میزان دوزجاذب را ثابت باشد مولکول‌های رنگ سطح کافی برای جذب شدن ندارند، پس درصد جذب رنگ کاهش می‌یابد [۲۷].



شکل ٦- نتایج تأثیر غلظت اولیه بر بازدهی جذب

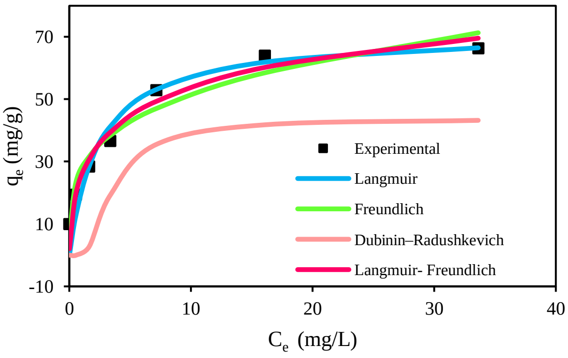
نتایج مطالعه تعادلی

جدول ۱- نتایج مطالعه تعادلی

مدل‌ها	پارامترها	مقدار
لانگموير	q_m(mg/g)	۷۱/۳
$q_e=\frac{q_m k_L C_e}{1+k_L C_e}$	k_L (L/mg)	۰/۴۰۷۹
	R_L	۰/۰۲۴-۰/۱۹۷
$R_L=\frac{1}{1+k_L C_t}$	R^2	۰/۹۴۴۲
فرندلیچ	n	۳/۷۱۸
$q_e=k_f C_e^{1/n}$	k_f ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$)	۲۷/۶۹
	R^2	۰/۹۵۴۶
(D-R)	E (KJ/mol)	۰/۵۰۵
$q_e=q_m\exp\left(-\beta\left(RT\ln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)\right)^2\right)$	q_m (mg/g)	۴۳/۶۹
$E=\frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	βx10^{-6}(mol^2/J^2)	۱/۹۶۷
	R^2	۰/۷۲۰۲
لانگموير- فرندلیچ	k_{LF}	۰/۱۱۱۵
$q_e=\frac{q_m(k_{LF}C_e)^n}{1+(k_{LF}C_e)^n}$	q_m	۱۰۴/۷
	R^2	۰/۹۶۰۸

در مطالعه تعادلی به بررسی ایزوترم جذب که معادله‌ی ریاضی است، پرداخته می‌شود. این معادله نشان‌دهنده‌ی مقدار ماده‌ی جذب شده و غلظت ماده‌ی جذب‌شونده در شرایط تعادل را است [۲۸]. ایزوترم جذب نقش مهمی در بررسی مکانیسم جذب و بهینه‌سازی روند جذب دارد [۲۸] .به منظور مطالعه‌ی ایزوترم جذب، آزمایش جذب در محدوده‌ی غلظت ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شد (شکل ۷ و **Error! Reference source not found.**).

در بررسی ایزوترم جذب سایر متغیرهای مورد بررسی در شرایط بهینه، دما برابر با ۲۵ درجه‌سانتی‌گراد، دوزجاذب ۱ گرم-درلیتر، pH برابر با ۴ و زمان تماس ۳۰ دقیقه درنظر گرفته شدند. به منظور بررسی ایزوترم فرآیند جذب مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ بررسی شدند. مقادیر R_L و n محاسبه شده در این دو مدل نشان می‌دهد که فرآیند جذب به‌صورت فیزیکی و مطلوب است [۱۸]. علاوه بر این دو مدل، مدل ایزوترمی دوبینین- رادش کوویچ نیز بررسی شد. اما نتایج نشان داد که مقدار ضریب تبیین مدل‌های فرندلیچ و لانگمویر بسیار نزدیک به‌هم است بنابراین مدل ترکیبی این دو مدل نیز بررسی شد. نتایج به‌طور کلی نشان می‌دهد که فرآیند جذب از مدل لانگمویر فرندلیچ پیروی کرده و بنابراین فرضیات هر دو مدل بر فرآیند جذب رنگ نیل بلو توسط کامپوزیت مذکور حاکم است (شکل ۷). به‌عبارت دیگر جذب هم به‌صورت ترکیبی تک لایه و دو لایه اتفاق می‌افتد.

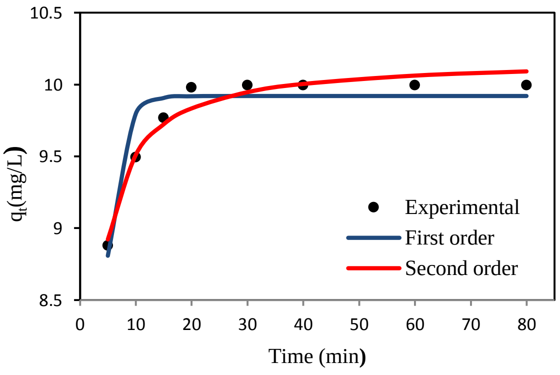


شکل ۷- نمودارهای مدل‌های تعادلی و داده‌های تجربی

نتایج مطالعه سنتیکی

جاذب ایده‌آل، جاذبی است که دارای ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب سریع است [۲۹]. دانستن مکانیسم جذب به سبب دستیابی به بیشینه بازدهی واکنش دارای اهمیت می‌باشد. به همین منظور به مطالعه‌ی سنتیک جذب پرداخته شد. سنتیک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه و pH برابر ٤ انجام گرفت. سپس برای یافتن مرتبه واکنش، نمودار سنتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد. که درنهایت با توجه به این که ضریب رگرسیون برای واکنش شبه مرتبه دوم ۹۶٪ بود، این نتیجه حاصل شد که واکنش جذب رنگ نیل بلو توسط کامپوزیت $GO/CoMnFeO_4$ از سنتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند (شکل ۸ و

جدول ۲).



شکل ۸- نموداری مدل‌های سنتیکی و داده‌های تجربی

جدول ۲- نتایج مطالعه سنتیکی

مدل‌های سنتیکی	پارامترها	مقدار
شبه درجه اول	$q_{e.\ Cal}$(mg/g)	۹/۹۲
$q_t = q_e(1-e^{-k_1 t})$	k_1(1/min)	۰/۴۳۷۷
	R^2	۰/۸۷۴
	RMSE	۰/۱۵۳۱
شبه درجه دوم	$q_{e.\ Cal}$(mg/g)	۱۰/۱۸
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t}$	k_2(g/mg.min)	۱۳/۹۴
	R^2	۰/۹۶۲
	RMSE	۰/۰۸۴
تجربی	q_e	۹/۹۹

نتیجه گیری

طی مطالعات انجام شده می‌توان به این نتیجه دست یافت که نانوکامپوزیت مغناطیسی $GO/CoMnFeO_4$ قابلیت جذب بالای رنگ نیل‌بلو را دارد. به منظور بررسی توانایی نانوکاپوزیت مغناطیسی $GO/CoMnFeO_4$ پارامترهای pH و دوز جاذب، دما، غلظت اولیه محلول رنگ برای حذف رنگ نیل‌بلو مطالعه شد. و شرایط بهینه بدست آمد. براساس نتایج بدست آمده ماکزیمم جذب ۹۹/۹۵ در شرایط بهینه دما برابر ۲۵ درجه‌سانتی‌گراد، دوزجاذب ۱ گرم‌درلیتر، pH برابر با ۴ و زمان تماس ۳۰ دقیقه می‌باشد. داده‌های تعادلی توسط مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین- رادوشکویچ و ایزوترم لانگمویر-فرندلیچ مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس نتایج به دست آمده داده های تجربی با ایزوترم لانگمویر- فرندلیچ تطابق بیشتری دارد. مطالعه‌ی سنتیک در شرایط بهینه توسط معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرارگرفت که نتایج حاکی از آن بود که داده‌های سنتیک از شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. به منظور مطالعه‌ی ساختار شیمیایی و مورفولوژی ساختار نانوکامپوزیت مذکور آنالیزها FT-IR، SEM و EDX بررسی شدند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله حاضر از مسئولان آزمایشگاه‌های خدماتی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز جناب آقایان قنبری و کنعانی مراتب سپاس و قدردانی خود را ابراز می‌دارند.

منابع

[1] Jia, H.-L., et al., Cosensitization of porphyrin dyes with new X type organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*,. 163: p. 589-593 (2019).
[2] Abbasi, S. and H. Noorizadeh, *Adsorption of Nile Blue A from aqueous solution by different nanostructured carbon adsorbents.* Carbon letters,. 23: p. 30-37 (2017).
[3] Bhatti, H.N., et al., Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: adsorption/desorption, kinetics and recycling studies. *International journal of biological macromolecules*,. 150: p. 861-870 (2020).
[4] Martinez, V. and M. Henary, Nile red and Nile blue: applications and syntheses of structural analogues. *Chemistry–A European Journal*,. 22(39): p. 13764-13782 (2016).
[5] Siddiqui, M.F., E.A. Khan, and T. Alam Khan, Synthesis of MoO3/polypyrrole nanocomposite and its adsorptive properties toward cadmium (II) and nile blue from aqueous solution: Equilibrium isotherm and kinetics modeling. *Environmental Progress & Sustainable Energy*,. 38(6): p. e13249 (2019).
[6] Dalvand, A., et al., *Application of chemical coagulation process for direct dye removal from textile wastewater.* Journal of Environmental Health and Sustainable Development, 2017. **2**(3): p. 333-339.
[7] Liu, J., et al., Adsorption of Congo red dye on FexCo3-xO4 nanoparticles. *Journal of environmental management*,. 238: p. 473-483 (2019).
[8] Ho, Y.-C., S.-C. Chua, and F.-K. Chong, Coagulation-flocculation technology in water and wastewater treatment, in Handbook of Research on

[22] Foroutan, R., et al., Performance of algal activated carbon/Fe3O4 magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions. *Algal Research*,. 40: p. 101509 (2019).
[23] Thirunavukkarasu, E. and K. Palanivelu, Biosorption of Cr (VI) from plating effluent using marine algal mass. (2007).
[24] Noreen, S., et al., ZnO, MgO and FeO adsorption efficiencies for direct sky Blue dye: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Materials Research and Technology*,. 9(3): p. 5881-5893 (2020).
[25] Subbaiah, M.V. and D.-S. Kim, Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*,. 128: p. 109-117 (2016).
[26] Liu, Y., et al., Comparison of adsorption properties for anionic dye by metal organic frameworks with different metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,. 586: p. 124259 (2020).
Resource Management for Pollution and Waste Treatment., *IGI Global*. p. 432-457 (2020).
[9] Katheresan, V., J. Kansedo, and S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *Journal of environmental chemical engineering*,. **6**(4): p. 4676-4697 (2018).
[10] Bulgariu, L., et al., The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*,. 276: p. 728-747 (2019).
[11] Foroutan, R., et al., *Adsorption behavior of Cu (II) and Co (II) using chemically modified marine algae.* Environmental technology, 2018. 39(21): p. 2792-2800.
[12] Mascolo, M.C., Y. Pei, and T.A. Ring, Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*,. 6(12): p. 5549-5567 (2013).
[13] Ersan, G., et al., Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water research*,. 126: p. 385-398 (2017).
[14] Molla, A., et al., Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: theoretical and experimental analysis. *Applied Surface Science*,. 464: p. 170-177 (2019).
[15] Gupta, V. and A. Rastogi, Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga Oedogonium hatei from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*,. 163(1): p. 396-402 (2009).
[16] Foroutan, R., et al., Performance of algal activated carbon/Fe3O4 magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions. *Algal Research*,. 40: p. 101509 (2019) .
[17] Thirunavukkarasu, E. and K. Palanivelu, Biosorption of Cr (VI) from plating effluent using marine algal mass. (2007).
[18] Noreen, S., et al., ZnO, MgO and FeO adsorption efficiencies for direct sky Blue dye: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Materials Research and Technology*,. 9(3): p. 5881-5893 (2020).
[19] Subbaiah, M.V. and D.-S. Kim, Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*,. 128: p. 109-117 (2016).
[20] Liu, Y., et al., Comparison of adsorption properties for anionic dye by metal organic frameworks with different metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,. 586: p. 124259 (2020).
[21] Gupta, V. and A. Rastogi, Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga Oedogonium hatei from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*,. 163(1): p. 396-402 (2009).

Removal and Optimization the Nile Blue Dye Adsorption by $GO/CoMnFeO_4$ Nanocomposite

Kosar Abedi, Samad Amani Nazarloo, Reza Mohammadi *

Polymer Research Laboratory, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.)

Abstract*:*

Dyes are one of the materials used in many industries around the world and due to lack of proper treatment; large amounts of them enter the environment through wastewater. Nile blue is one of the most widely used colors in industry and because it is a persistent pollutant in the environment and has many negative effects on the environment. Providing appropriate methods to eliminate Nile blue, has become a global challenge. The aim of the present study was to synthesize graphene oxide nanocomposites based on cobalt, manganese and iron nanoparticles to remove and adsorb Nile blue dye. For this purpose, $GO/CoMnFeO_4$ magnetic composite was synthesized. The chemical structure and morphology of the synthesized adsorbent were investigated using FT-IR, EDX and SEM analyzes. The effect of pH and adsorbent dose parameters, temperature, initial concentration of Nile blue dye on its removal percentage was investigated. It was also found that the effect of adsorbent dose on dye absorption is incremental. Furthermore, with increasing time and decreasing the concentration of the dye solution, the absorption rate increases. The results of the kinetics study showed that the pseudo-second-order kinetics for the adsorption of Nile blue dye by this nanocomposite is more consistent with the experimental data. Equilibrium study also showed that the process of removing the Nile blue dye follows the Langmuir-Freundlich equation.

Keywords: Adsorption; Nanocomposite; Graphene oxide; Nile blue; Isotherm and adsorption kinetics

*Corresponding author: r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۱۵۷

استخراج و اندازه‌گیری آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین نمونه‌های بیولوژیکی با روش استخراج الکتروغشایی بر پایه ژل آگارز

علی زراعتکار مقدم*[1]، معصومه واله[2]

۱- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲- دانشجوی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: *در سال های اخیر، توسعه روش های سریع ، دقیق و حساس به یک موضوع مهم تبدیل شده است. با این حال ، علی رغم پیشرفت در توسعه، ابزار دقیق تحلیلی برای تعیین نقطه انتهایی آنالیت ها در نمونه های بیولوژیکی و محیطی و محصولات دارویی ، معمولاً قبل از نمونه‌گیری جهت استخراج ، جداسازی و پیش‌تغلیظ آنالیت های مورد نظر از ماتریس های پیچیده نیست زیرا بیشتر ابزارهای تحلیلی نمی‌توانند مستقیماً ماتریس را کنترل کنند. بنابراین یک مرحله آماده سازی یون نمونه معمولاً مورد نیاز است. یکی از پرکاربردترین روش های آماده سازی نمونه روش استخراج است. در کار حاضر، روش ریزاستخراج الکتروغشایی برای اندازه‌گیری و تغلیظ میزان تتراسایکلین در نمونه های حقیقی پیشنهاد شده است. در این روش غشا با استفاده از آگارز و استیک اسید تهیه شده، و نتایج نشان دهنده موفقیت این فرایند بوده‌اند. شرایط بهینه برای مرحله تغلیظ عبارتند از: مقدار آگارز ۵٪(وزنی _حجمی)، مقدار استیک اسید ۰/۰۵٪ (حجمی _حجمی)، pH فاز دهنده و پذیرنده به ترتیب ۳ و۷، ولتاژ اعمالی ۶۰ ولت و زمان استخراج ۴۰ دقیقه.*

واژه‌های کلیدی: *اندازه‌گیری، بهینه‌سازی، تتراسایکلین، پیش‌تغلیظ، ریزاستخراج الکتروغشایی، طراحی آزمایش*

مقدمه

تتراسایکلین‌ها خانواده‌ای از آنتی بیوتیک های باکتریواستاتیک هستند که در مقابل باکتری‌های مختلف گرم منفی و گرم مثبت، مایکو پلاسماها، کلامیدیاها و ریکتزیاها فعال می‌با شند. تترا سیکلین برای درمان آکنه نیز ا ستفاده می شود[۱]. همچنین به دلیل جذب آن توسط استخوان ازآن به عنوان نشانگر در برر سی‌های ر شد ا ستخوان‌ها در بیوپ‌سی‌های انسانی ا ستفاده می‌شود[۲]. این داروها با اتصال به ریبوزوم از پروتئین‌سازی جلوگیری می کنند. تتراسایکلین های گوناگون (مثل داکسی سایکلین، مینو سایکلین، اکسی‌تترا سایکلین و...) فعالیت ضدمیکروبی مشابه ولی خواص فارماکولوژیک متفاوت دارند. این آنتی‌بیوتیک با اینکه استفاده‌های زیادی از آن می شود اما وجود مقدار زیاد آن در غذاهایی با منشا حیوانی می‌تواند باعث تهدید سلامتی انسان‌ها شود[۳]. برای تعیین این آنتی‌بیوتیک‌ها در نمونه‌های زیستی از روش‌هایی مانند استخراج مایع-مایع (LLE) و استخراج فاز جامد (SPE) استفاده می‌شود. روش استخراج مایع-مایع ساده است؛ اما محدودیت‌هایی نیز دارد. این روش به حجم زیادی از حلال آلی نیاز دارد، مخرب محیط زیست و روشی خسته‌کننده و وقت‌گیر است. در بین روش‌های آماده‌سازی نمونه، روش EME با استفاده از غشاهایی که به

*a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

سادگی در آزمایشگاه تهیه می‌شوند اخیراً بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. چون روش EME یک روش همه‌کاره، موثر، با مصرف حلال آلی کم است [۴-۶]. در این روش، ترکیبات باردارشده موجود در فاز دهنده (DP) از طریق یک حلال آلی به یک فاز پذیرنده (AP) واقع در حفره تو خالی استخراج می‌شوند. نکته مهم این است که روش EME از مزایای روش ریزاستخراج فاز مایع غشاء فیبرتوخالی (HF-LPME) بهره می‌برد و در مقایسه با HF-LPMEدر زمان کوتاه‌تر استخراج می‌یابد. منافذ غشاء مانع از ورود مولکول‌های بزرگ و ذرات جامد به غشاء و سپس فازپذیرنده می شود. علاوه بر این، اعمال میدان الکتریکی به جلوگیری از تداخلات گونه‌های مزاحم نیز کمک می‌کند، بنابراین هیچ مرحله آماده‌سازی قبل از انجام EME لازم نیست. در کار حاضر، ژل آگارز اصلاح شده با استیک اسید به جای فیبر توخالی به عنوان غشا بدون استفاده از هرنوع حلال آلی استفاده می‌شود. آگارز یک پلی‌ساکارید دریایی است که کاربردهای فراوانی در الکتروفورز ژلی، داروسازی و فناوری‌های غذایی دارد. از مهمترین ویژگی‌های آگارز می‌توان پایداری در طیف وسیعی از دما و pH را نام برد که آن را به ماده‌ای مناسب برای جداسازی‌های شیمیایی متنوع تبدیل کرده است. این ژل اخیرا بخاطر یک سری از ویژگی ها ازجمله: ساخت آسان، قابلیت تنظیم برای ابعاد و اشکال مختلف، بی اثر بودن زیاد آن و تجزیه بیولوژیکی در روش ریزاستخراج الکتروغشایی (EME) بسیار استفاده می‌گردد. ساخت این ژل به راحتی در هر آزمایشگاهی قابل انجام است زیرا برای ساخت فقط به مخلوطی از آگارز و آب احتیاج داریم. در کارحاضر، فرآیند EME بدون استفاده از حلال آلی و یا واکنشگر و تنها با استفاده از دو فاز آبی با pHهای متفاوت در دو طرف یک غشاء ساخته شده با ژل آگارز انجام شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه های مورد استفاده

تتراسایکلین استفاده شده از شرکت داروسازی ایران خریداری شده و استیک اسید استفاده شده در این پژوهش از نمایندگی‌های محصولات شرکت مرک (آلمان) خریداری شده است. آگارز از شرکت سیناژن (تهران، ایران) تهیه شد. آب دو بار تقطیر شده از شرکت سرم‌سازی رازی خریداری شد و برای تهیه همه‌ی محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. پیپت‌های انتقال از برند ورتهایم (آلمان) تهیه شدند. ظرف شیشه‌ای ۵ میلی‌لیتری با قطر داخلی و ارتفاع به ترتیب ۲/۵ و ۴/۵ سانتی‌متر به عنوان ظرف حاوی نمونه استفاده شد. الکترودهای مورد استفاده در این کار از جنس پلاتین با قطر ۰/۲ میلی‌متر تهیه شده از شرکت پارس پلاتین (تهران، ایران) بودند. الکترودها به یک منبع تغذیه مدل PV-300 DC با ولتاژ قابل تنظیم در محدوده ۶۶۵-۰ ولت و خروجی جریان در محدوده ۱-۰ میلی‌آمپر ساخت شرکت پایاپژوهش‌پارس(تهران، ایران) متصل شدند. در حین فرآیند استخراج محلول نمونه توسط یک همزن مغناطیسی ساخت شرکت هیدولف (آلمان) با سرعت ۹۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد.

نمونه های استاندارد و حقیقی

محلول مادر (۱۰۰۰میلی گرم بر لیتر) از پودر خالص تتراسایکلین تهیه شد. همه محلول‌های استاندارد به صورت روزانه از محلول مادر ساخته شدند. pH نمونه ها با استفاده از محلول اسید کلریدریک و سود ۱مولار تنظیم شدند.

فرایند ساخت غشا

شکل۱ نمودار کلی فرایند ساخت را نشان می‌دهد. برای این فرایند ابتدا مقدار بهینه ای از آگارز را وزن کرده و سپس در آب مقطر با دمای ۹۰ درجه سلسیوس حل کرده و در ادامه مقدار بهینه از استیک اسید را به آن اضافه می‌کنیم. بعد از اینکه محلول شفاف شد، مقدار مشخصی از آن را توسط سمپلر برداشته و وارد میکروویال کرده و به مدت حداقل دو ساعت داخل یخچال قرار داده تا فرم گیرد. سپس انتهای میکروویال را برش‌داده فضای فوقانی آن برای فاز پذیرنده مورد استفاده قرار گیرد.

شکل ۱-مراحل ساخت غشا

فرآیند EME پیشنهادی جهت استخراج داروی تتراسایکلین

محلول نمونه (۴/۵میلی لیتر با pH=3)که حاوی داروی مورد نظر بود به ظرف شیشه ای وارد شد و ۳۰۰میکرولیتر آب مقطر (pH=7) توسط یک سمپلر به فضای فوقانی میکروویال که حاوی ژل آگارز بود وارد شد. الکترود منفی (کاتد) داخل ویال قرار گرفته و الکترود مثبت (آند) داخل ظرف شیشه ای حاوی نمونه قرار می گیرد. سپس با ولتاژ ۵۰ولت و برای مدت زمان ۴۰دقیقه و سرعت چرخش ۹۰۰ دور در دقیقه برای محلول نمونه فرایند استخراج دارو انجام شد. پس از تمام شدن فرایند استخراج حجم فازگیرنده توسط یک سمپلر جمع آوری و توسط اسپکتروسکوپی فلورسانس در طول موج تهییج ۳۵۶ نانومتر اندازه گیری انجام شد.هر دفعه برای انجام فلورسانس ۱۰میکرولیتر ازکلریدنقره را به حجم فازگیرنده اضافه می کنیم تا خاصیت فلورسانی شدت بهتری داشته باشد. با توجه به حجم کم فاز پذیرنده از یک سل ۵۰میکرولیتری برای دستگاه فلورسانس استفاده شد.

آماده سازی نمونه حقیقی

نمونه حقیقی (ادرار) تهیه شده ابتدا با نسبت ۱:۱۰رقیق شد به این صورت که ۱۰میلی لیتر از نمونه را برداشته داخل بالن ۱۰۰ریخته و با ۹۰ میلی لیتر آب مقطر (pH=3) به حجم می‌رسانیم. سپسpH نمونه تهیه شده را به pH فاز دهنده رساندیم. از این محلول به عنوان فاز دهنده استفاده و آزمایشات مربوطه انجام شدند.

نتایج و بحث

فرایند بهینه سازی

با توجه به آزمایشات اولیه، پارامترهایی از جمله مقدار آگارز و استیک اسید استفاده شده در ساخت غشا، ولتاژ اعمال شده، زمان استخراج و pH فاز دهنده و پذیرنده همگی می توانند در بازده استخراج تاثیرگذار باشند. بنابراین برای دستیابی به بهترین عملکرد استخراج این پارامترها باید بهینه شوند که این بهینه سازی در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول مقدار آگارز و استیک اسید توسط روش یک فاکتور در زمان بهینه شدند. چهار پارامتر دیگر که از اهمیت بالاتری برخوردار بودند یعنی زمان استخراج، ولتاژ اعمال‌شده، pHفاز دهنده و pHفاز پذیرنده توسط روش کامپوزیت‌مرکزی (CCD) مدل سازی و بهینه‌سازی شدند.

آزمایش های اولیه

برای بررسی تاثیر مقدار آگارز بر استخراج، مقادیر مختلفی از آن در محدوده ۱-۷در صد (وزنی/حجمی) مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که مقدار ۵ در صد (وزنی/حجمی) برای آگارز در ساخت غشا بهینه است. مقادیر آگارز کمتر از ۵ درصد (وزنی/حجمی) یک غشا ناپایدار در هنگام فرایند استخراج را منجر می شد. از طرفی مقادیر بیشتر از ۵ درصد (وزنی/حجمی) منجر به تشکیل یک غشا سفت می‌شد که فرایند استخراج را طولانی می‌کرد چون عبور تتراسایکلین از غشا را دشوار می‌کرد. همچنین ساخت غشا وقتی مقدار درصد آگارز افزایش پیدا می‌کرد دشوار بود. بنابراین درصد بهینه برای آگارز ۵ درصد (وزنی/حجمی) انتخاب شد.

در مرحله بعد، مقدار استیک اسید در محدوده ۰-۰/۲درصد (حجمی/حجمی) مورد بررسی قرارگرفت. نتایج نشان داد که مقدار استیک اسید اضافه شده در ساخت ژل باعث کاهش زمان استخراج و همچنین افزایش کارایی می‌شود. باتوجه به نتایج مقدار

بهینه‌برای‌استیک‌اسید برابر با ۰/۰۵درصد (حجمی/حجمی)بدست آمد. مقادیر بالای استیک اسید در هنگام انجام فرایند استخراج باعث از بین رفتن غشا شد.

طراحی مرکب مرکزی (CCD)

همانطور که گفته شد یکی از روش هایی که ما برای بهینه سازی ا ستفاده کردیم روش طراحی مرکب مرکزی بود که با ا ستفاده از این روش برهم‌کنش احتمالی بین متغیرها با کمترین تعداد اجرا و همچنین تاثیر هر یک از فاکتور ها در سطوح مختلف بر سایر فاکتورها مورد ارزیابی قرار گرفت. در همین راستا از نرم‌افزار Design Expert13 به عنوان ابزار طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل داده ها مورد استفاده قرار گرفت. این آزمایش پیشنهاد می‌کند که تعداد ۳۰ آزمایش برای بهینه‌سازی چهار پارامتر یعنی ولتاژ اعمال شده، زمان، pH دهنده و pHپذیرنده مورد نیاز است. با توجه به مدت زمان طولانی برای انجام آزمایش، تمام مراحل اجرا شده در سه روز متوالی و به سه بلوک تقسیم بندی و انجام شدند. نمادها و سایرفاکتورهای اصلی برای CCD به همراه ماتریس طراحی به ترتیب در جدول ۱ آورده شده است.

جدول۱-سطوح کمینه و بیشینه برای طراحی آزمایش استخراج تتراسایکلین

Factor	Name	Minimum	Maximum	Coded Low	Coded High
A	pHa	6	10	7	9
B	pHd	3	6	3	5
C	Voltage	30	70	40	60
D	Time	10	50	20	40

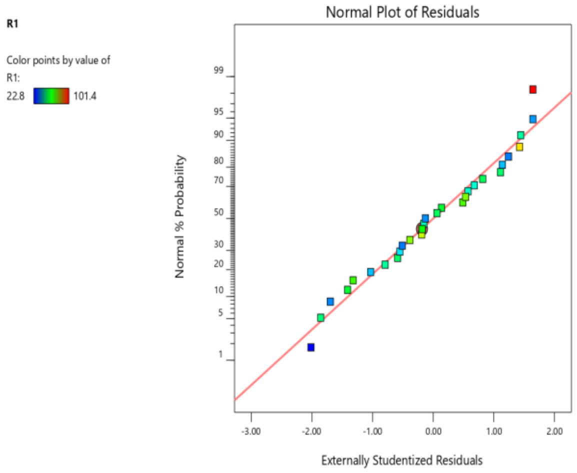
مدل حاصل ازآنالیز نتایج وضرایب رگرا سیون مربوط به آن در جدول ۲ ارائه شده است. میزان تطابق مدل حاصل از طراحی آزمایش با نتایج تجربی با استفاده از ضریب همبستگی (R^2) بیان می‌شود. برای داشتن یک تطابق خوب مقدار R^2 باید بیشتر از ۰/۸با شد. میزان R^2 قابل قبولی برای مدل حا صل شده که نشان دهنده کارایی مدل در پیش بینی نتایج آزمایشگاهی می‌باشد. همچنین با توجه به نتایج بد ست آمده از آنالیز واریانس برا ساس این نتایج مدل حاصل فاقد مشکل عدم انطباق بوده و کاملا معنادار می‌باشد.

ازآنالیز واریانس(ANOVA) برای بررسی مدل و پیش‌بینی اهمیت تاثیرات و برهم‌کنش‌های مهم یا اصطلاحات مدل استفاده شد(جدول۲).

مقدار F برابر ۳۲/۹۴ نشانگر اهمیت مدل است. تنها ۰/۰۱ احتمال وجود دارد که" مقدارF مدل" بدلیل نویز اتفاق بیفتد. مقدار P کمتر از ۰/۰۵ برای یک پارامتر نشان‌دهنده اهمیت آن می‌باشد. مدل چند جمله‌ای مرتبه دوم با نتایج قابل قبول آماری، یعنی مقادیر بالاتر F و R و عدم انطباق (LOF) به عنوان یک مدل سطح پاسخ رضایت‌بخش و متناسب با داده‌های تجربی در نظر گرفته شد. مقدار R^2 که اندازه‌گیری مقدار تغییر در میانگین طبق مدل می باشد ۰/۹۲۳۹ بود. که می‌توان مقدار R^2 را با بالا بردن تعداد جملات مدل افزایش داد، بنابراین می‌توان مقدار آن را بدلیل اضافه شدن جملات غیرمهم در مدل غیرقابل اعتماد دانست. دو پارامتر مهم دیگر برای ارزیابی مدل، R^2 تنظیم شده (R_{adj}^2) و R^2 پیش‌بینی (R_{pred}^2) است. مقدار R_{adj}^2 با ۰/۸۹۵۸، برای تعداد جملات موجود در مدل مناسب است.برای تأیید اعتبار مدل نهایی، مانند شکل ۲، نمودار احتمال نرمال در مقابل مقادیر باقیمانده رسم شده است. تمام نقاط بسیار نزدیک به یک خط مستقیم هستند که نشان‌دهنده‌ی ثابت بودن خطاها و توزیع نرمال آن‌ها با میانگین صفر است. که این نشان‌دهنده عدم وجود خطای مشخص و اینکه همه خطاهای باقی‌مانده ناشی از خطای تصادفی است.

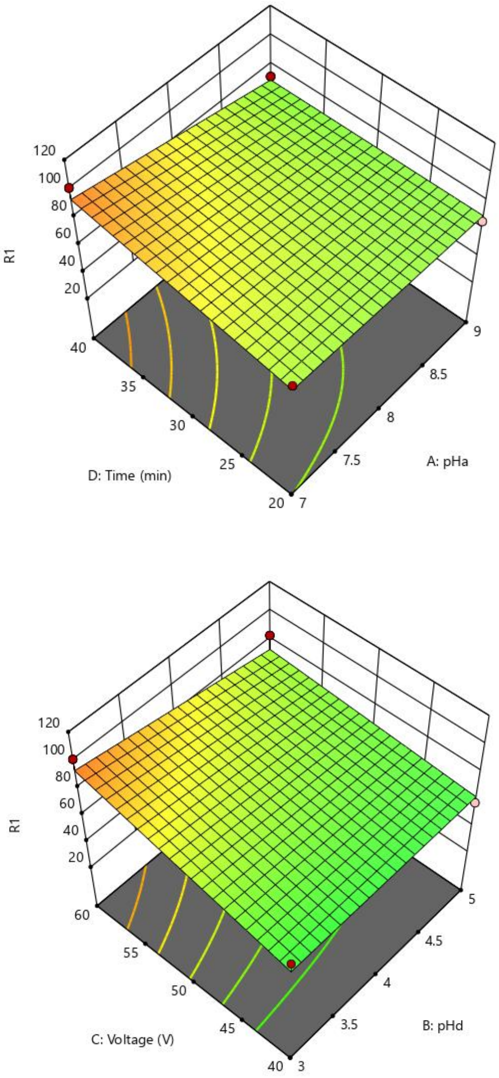
جدول۲-آنالیز واریانس برای طرح مرکب مرکزی

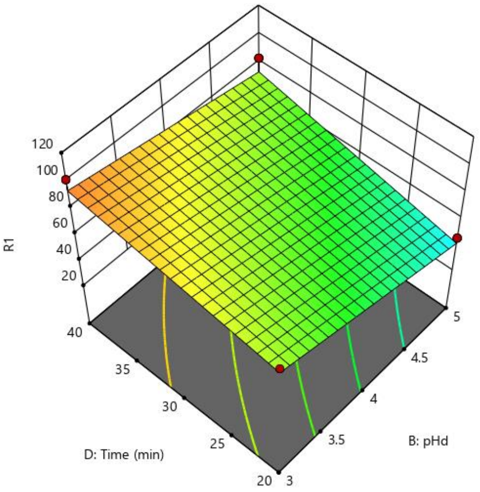
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	654/17	2	327/09			
Model	7550/11	7	1078/59	32/94	< 0/0001	significant
A-pHa	1096/20	1	1096/20	33/48	< 0/0001	
B-pHd	1240/91	1	1240/91	37/90	< 0/0001	
C-Voltage	2722/14	1	2722/14	83/13	< 0/0001	
D-Time	1526/41	1	1526/41	46/61	< 0/0001	
AD	378/30	1	378/30	11/55	0/0030	
BC	422/30	1	422/30	12/90	0/0019	
BD	163/84	1	163/84	5/00	0/0375	
Residual	622/16	19	32/75			
Lack of Fit	580/00	16	36/25	2/58	0/2366	not significant
Pure Error	42/16	3	14/05			
Cor Total	8826/45	28				



شکل۲-نمودار احتمال نرمال برحسب مقادیر باقی‌مانده

منحنی‌های سه‌بعدی سطح پاسخ رسم شده براساس مدل ارائه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس کاهش pH فازگیرنده افزایش شدت سیگنال در طول موج ماکزیمم ۴۷۷nm را در پی دارد که نشان دهنده افزایش بازده استخراج تتراسایکلین می‌باشد. همچنین کاهش pH فاز دهنده تا حدود ۳ و افزایش ولتاژ تا ۶۰ ولت نیز افزایش سیگنال را در پی دارد همچنین با کاهش pH فاز پذیرنده و افزایش زمان استخراج تا ۴۰ دقیقه افزایش سیگنال را داریم. در واقع در محلول نمونه pH به گونه‌ای تنظیم شده است تا اطمینان حاصل شود که همه آنالیت تتراسایکلین به طور کامل یونیزه شده‌اند و در طی اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی، تتراسایکلین با بار مثبت از الکترود آند (مثبت) فاز دهنده دور شده و به سمت الکترود کاتد (منفی) که در فاز گیرنده قرار دارد می‌رود. در نهایت، شرایط بهینه بر اساس مدل نهایی متناسب با عملکرد مطلوب مورد ارزیابی قرار گرفت. در بهینه‌سازی، هدف مورد نظر برای پاسخ به حداکثر مقدار انتخاب شده و فاکتورها در محدوده انتخاب شده‌اند.

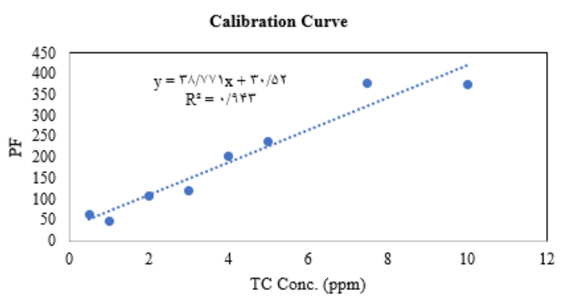




شکل ۳- منحنی‌های پاسخ سطحی برای مدل ارائه شده برای استخراج تتراسایکلین

تعیین ارقام شایستگی

در شرایط بهینه یعنی غلظت آ گارز،۵٪(وزنی/حجمی)، غلظت استیک اسید،۰/۰۵٪(حجمی/حجمی)، ولتاژ اعمالی، ۶۰ ولت، زمان استخراج ۴۰ دقیقه،pH محلول دهنده،۳، pH محلول پذیرنده، ۷، ارقام شایستگی روش تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری تتراسایکلین شامل محدوده دینامیکی خطی (LDR) همراه با حد تشخیص تئوری(LOD) و حد تشخیص عملی(LOQ) تعیین شدند. که LOD و LOQ روش به ترتیب به صورت ۳ و ۱۰ برابر انحراف استاندارد سیگنال شاهد تقسیم بر شیب منحنی کالیبرا سیون تعیین گردید. LOQ و LOD به ترتیب برابر با ۰/۴۸ و ۰/۱۶ بدست آمد.



شکل٤-منحنی کالیبراسیون خطی میزان فلورسانس به عنوان سیگنال تجزیه‌ای پس از فرآیندEME برحسب غلظت مختلف از دارو تحت شرایط بهینه

مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های تجزیه‌ای

از مزیت‌های روش حاضر در مقایسه با سایر روش ها، سادگی و عدم پیچیدگی روش است بطوریکه در مقایسه با روش HF-LPME بسیار ساده‌تر است. بنابراین روش ریزاستخراج-الکتروغشایی در کنار سادگی، حساسیت بالا و تکرارپذیری قابل قبول، حدتشخیص بسیارخوب و فاکتورهای تغلیظ بسیار خوبی را ارائه می‌دهد. علاوه براین در مقایسه با LLE و SPE مصرف حلال آلی به کمترین میزان کاهش یافته است. در رابطه با روش DLLME نیز مشکل جمع آوری فاز پخش شده بایستی با استفاده از سانتریفوژ و صرف زمان طولانی جبران شود که در کنار زمان صرف شده برای استخراج وقت‌گیر خواهد بود. هم چنین در مقایسه با روش HF-LPME چون نیازی به استفاده از فیبر توخالی نیست مشکلات مربوط به اثر حافظه حذف می‌شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش روز افزون جمعیت، توسعه‌ی صنایع دامپروری و با توجه به مصرف بی رویه‌ی آنتی‌بیوتیک ها در ایران ارائه‌ی روشی کم هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست برای اندازه‌گیری و آنالیز باقی‌مانده‌های آنتی‌بیوتیک در مواد غذایی ضروری می‌باشد. بر خلاف روش‌های متداول EME ،در این روش جدید ماده‌ی زیستی ژل آگاروز بدون استفاده از حلال‌های آلی به عنوان غشا به کار برده شد. روش ارائه شده چندین مزیت عمده دارد از جمله بسیار اقتصادی و مقرون به صرفه است و کارکرد آن نسبت به سایر روش‌های موجود آسان‌تر است، همچنین امکان تهیه‌ی غشاء با اشکال و ضخامت‌های مختلف وجود دارد، از همه مهم‌تر استفاده از این نوع غشاء، بی خطر است و از حلال‌های آلی استفاده نمی‌شود. علاوه بر این، برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای درگیر از طراحی مرکب مرکزی استفاده شد. این روش بهینه سازی از روش یک فاکتور در زمان معتبرتر است. روش پیشنهادی ما دارای LOD و LOQ کم با محدوده خطی گسترده است.

منابع

[۱] فرهنگ داروهای ژنریک ایران، دکتر حشمتی، (۱۳۸۷)

[2] Adrian J., Fernández F., Sánchez-Baeza F., Marco M.P., Preparation of antibodies and development of an enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for the determination of doxycycline antibiotic in milk samples. *J. Agric. Food Chem.,* 3837: 46–60 (2012).

[3] Al-Mazeedi H.M., Abbas A.B., Alomirah H.F., Al-Jouhar W.Y., Al-Mufty S.A., Ezzelregal M.M., Al-Owaish R.A., Screening for tetracycline residues in food products of animal origin in the State of Kuwait using Charm II radio-immunoassay and LC/MS/MS methods. *Food Add. Contamin. 27*(3): 291-301 (2010).

[4] Fakhari A.R., Tabani H., Nojavan S., Immersed single-drop microextraction combined with gas chromatography for the determination of sufentanil and alfentanil in urine and wastewater samples. *Anal. Methods. 3:* 951–956 (2011).

[5] Fakhari A.R., Tabani H., Nojavan S., Miniaturized hollow fibre assisted liquidphase microextraction and gas chromatography for determination of trace concentration of sufentanil and alfentanil in biological samples. *Drug Test. Anal. 5:* 589–595 (2013).

[6] Pezo D., Salagrama J., Nerín C., Development of an automatic multiple dynamic hollow fibre liquid-phase microextraction procedure for specific migration analysis of new active food packagings containing essential oils, *J. Chromatogr.*, A *1174:* 85–94(2007).

Extraction and Determination of Tetracycline Antibiotic Drugs in Biological Samples Using Electro-Membrane Extraction based on Agarose Gel

Masumeh Valeh [a], Ali Zeraatkar Moghadam [b]*

[a] *MSc Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, South Khorasan, Birjand, Iran*

[b] *Assistant Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, South Khorasan, Birjand, Iran*

Abstract*:*

In recent years, the development of fast, accurate and sensitive methods has become an important issue. However, despite advances in development, there is usually no precise analytical tool for determining the endpoints of analytes in biological and environmental samples and pharmaceutical products before sampling for extraction, separation and pre-concentration of analytes in complex matrices because most Analytical tools cannot directly control the matrix. Therefore, an ion sample preparation step is usually required. One of the most widely used sample preparation methods is the extraction method. In the present work, the electro-membrane micro-extraction method is proposed to measure and concentrate the amount of tetracycline in real samples. In this method, the membrane was prepared using agarose and acetic acid, and the results showed the success of this process to us. The optimum conditions for the concentration step are: 5% agarose (w/v), 0.05% acetic acid (v/v), donor and acceptor phase pH are 3 and 7, respectively, applied voltage is 60 v and extraction time is 40 minutes.

Keywords: Measurement; Optimization; Tetracycline; Preconcentration; Electro membrane extraction; Design of Expriment

*Corresponding author: a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

مقاله ۱۱۵۸

سنتز کمپلکس‌های روی (II) و مس (II) با شیف باز حاوی بخش آدامانتان دیاموندئیدی

عادله مشتقی زنوز*، مریم یوسفلو

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *شیف باز جدید حاوی بخش دیاموندئیدی از واکنش بین آمانتادین (۱-آمینوآدامانتان) به عنوان آمین نوع اول با ۲- هیدروکسی‌بنزآلدهید (سالیسیل آلدهید) در حلال اتانول، تحت رفلاکس سنتز شد. ساختار لیگاند حاصله با طیف سنجی FT- IR، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR مورد شناسایی قرار گرفت. سپس کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)- روی (II) از واکنش روی (II) کلرید با لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول در حلال اتانول خشک تحت رفلاکس، تهیه شد. همچنین کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)- مس (II) از واکنش مس (II) کلرید هیدراته با لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول در حلال متانول خشک تحت رفلاکس سنتز شد. خواص فلورسانس لیگاند شیف ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول و کمپلکس های سنتز شده در حلال دی متیل سولفوکساید (DMSO) مورد بررسی قرار گرفتند.*

واژه های کلیدی: *شیف باز، آدامانتان، دیاموندوئید، کمپلکس‌های مس (II) ، کمپلکس‌های روی (II)، فلوئورسانس*

مقدمه

در دو دهه اخیر، شیف‌بازها به عنوان لیگاندهای کی‌لیت کننده، نقش کلیدی را در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی ایفا کرده‌اند [۱, ۲]. این لیگاندها می‌توانند به راحتی کمپلکس‌های پایداری را با اغلب یون‌های فلزات واسطه ایجاد کنند [۳]. این لیگاند ها اغلب از مسیرهای سنتزی مستقیم با بازده خوب و درجه خلوص بالا حاصل می‌شوند [۴]. علت اینکه این لیگاندها بیشتر از سایر لیگاندها مورد توجه شیمی کئوردیناسیون می باشند به خواص الکترونی و حلالیت مناسب آنها در حلال‌های رایج، دسترسی ساده برای تهیه آنها و تنوع ساختاری گسترده این ترکیبات مربوط می‌شود [۵].کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز دهنده اکسیژن و نیتروژن به خاطر توانایی شان در داشتن پیکربندی‌های متنوع، از لحاظ تغییر پذیر بودن ساختاری و حساسیت آنها به محیط‌های مولکولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. کمپلکس های فلزی حاصل از لیگاندهای شیف بازی که دارای هر دو نوع اتم دهنده سخت مثل اکسیژن و نیتروژن، و اتم‌های دهنده نرم سولفور در ساختار خود هستند، اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی نشان می‌دهند [۶, ۷]. اخیراً شیف بازهای شامل دهنده‌های هترو اتم (نیتروژن و اکسیژن)، به دلیل پایداری و فعالیت بیولوژیکی بسیاری از کمپلکس های آنها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. بررسی نتایج حاصل از این کمپلکس‌ها نشان می دهد که بعضی داروها زمانیکه به عنوان کمپلکس های فلزی تهیه می‌شوند نسبت به لیگاندهای آزاد

*adelehmz@yahoo.com; ac.moshtagi@azaruniv.ac.ir

فعالیت بیشتری نشان می‌دهند [۸].

دیاموندوئیدها ساختارهای هیدروکربنی اشباع قفسی شکل منطبق بر ساختار دیاموند (الماس) می‌باشند که به عنوان نانودیاموندها نیز شناخته می شوند. دیاموندوئیدها ممکن است شامل یک یا چند قفس مانند آدامانتان، دی‌آمانتان، تری‌آمانتان و پلی‌آمانتان باشند [۹]. آدامانتان با فرمول مولکولی $C_{10}H_{16}$ کوچک‌ترین دیاموندوئید می‌باشد. این ترکیب دارای نقطه ذوب ۲۷۰ °C است و در حلال های غیر قطبی به راحتی حل می شود ولی در آب نامحلول است، بطوریکه از بخش آدامانتانی بعنوان یک گلوله لیپوفیلی صلب و پایدار نام برده می‌شود که خواص فیزیکی- شیمیایی مولکول‌های حاوی خود را بهبود می‌بخشد.

در این راستا ما هم بر آن شدیم که ابتدا لیگاندهای شیف باز حاوی بخش دیاموندوییدی را تهیه کنیم و سپس کمپلکس‌های مربوطه را تهیه کنیم.

بخش تجربی

تهیه آمانتادین از آمانتادین هیدروکلرید

داخل بالن ۲۵ میلی لیتری، آمانتادین هیدروکلرید (۰/۳۷۵ گرم، ۲ میلی‌مول) ریخته و به آن ۱۰ میلی لیتر اتانول و پتاسیم هیدروکسید (۰/۱۱۲ گرم، ۲ میلی‌مول) اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو ساعت در دمای اتاق همزده شد. رسوب سفید رنگ (KCl) حاصله توسط صافی جدا گردید. و محلول آمانتادین زیر صافی برای سنتز مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز شیف باز حاوی بخش دیاموندئیدی

آمانتادین هیدروکلرید را از حالت نمکی خارج کرده و به محلول آمانتادین در حلال اتانول داخل بالن دو دهانه مجهز به ستون رفلاکس و همزن مغناطیسی، ۲- هیدروکسی بنزآلدهید (سالیسیل آلدهید) (۰/۱۶ میلی لیتر، ۲ میلی‌مول) اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در حال بهم زدن رفلاکس گردید. پس از سرد شدن مخلوط واکنش تا دمای اتاق، رسوب زرد رنگ تشکیل شده با صاف کردن جدا گردید. ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول بصورت بلورهای زرد رنگ با راندمان ٪ ۸۵ درصد و نقطه ذوب ۹۲°C بدست آمد.

سنتز کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل ایمینو متیل) فنولاتو- N,O) - روی (II)

لیگاند ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول (۰/۵ گرم، ۲میلی‌مول) در ۲ میلی‌لیتر اتانول خشک حل و به تدریج به محلول سدیم هیدروکسید (۰/۰۸۰ گرم، ۲میلی‌مول) در ۳ میلی‌لیتر اتانول اضافه گردید. مخلوط حاصله به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس به داخل بالن دو دهانه مجهز به ستون رفلاکس و همزن مغناطیسی، حاوی روی (II) کلرید (۰/۱۳۶ گرم، ۱میلی‌مول) در ۳ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت، در دمای ۶۰ °C بهم زده شد. بعد از سرد شدن ظرف واکنش ، به مدت دو شبانه روز در دمای محیط نگهداری شد و کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل ایمینو متیل) فنولاتو-N,O) - روی (II) بصورت رسوب زرد رنگ با راندمان ۷۵ درصد و نقطه ذوب ۷۴°C بدست آمد.

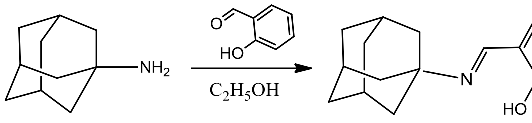
سنتز کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل) فنولاتو- N,O)- مس (II)

لیگاند آمانتادین سالیسیل آلدهید (۰/۵گرم، ۲میلی‌مول) در ۲ میلی‌لیتر اتانول خشک حل گردید و به تدریج به محلول سدیم هیدروکسید (۰/۰۸۰ گرم، ۲میلی مول) در ۳ میلی لیتر اتانول خشک افزوده شد. محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس به داخل بالن دو دهانه مجهز به ستون رفلاکس و همزن مغناطیسی، حاوی مس (II) کلرید ۲آبه (۰/۱۷ گرم، ۱میلی مول) در ۳ میلی لیتر اتانول خشک ، افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ °C بهم زده شد. بعد از سرد شدن ظرف واکنش، به مدت دو شبانه روز در دمای محیط نگهداری شد. کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل ایمینومتیل) فنولاتو-N,O)- مس (II) بصورت رسوب سبز کدر با راندمان

٪ ۸۵ بدست آمد. کمپلکس حاصله در دمای ۲۱۰ °C تجزیه می‌شود.

نتایج و بحث

ابتدا به منظور تهیه شیف باز حاوی بخش دیاموندوئیدی، از واکنش تراکمی آمانتادین و سالیسیل آلدئید استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا آمانتادین هیدروکلرید را از حالت نمکی خارج شد. به این ترتیب که مخلوطی از آمانتادین هیدروکلراید (۰/۵ گرم، ۲میلی‌مول)، به همراه پتاسیم هیدروکسید (۰/۱۴ گرم، ۲میلی‌مول) در حلال اتانول در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. رسوب تشکیل شده صاف گردیده و حلال محلول زیر صافی توسط روتاری خارج گردید. جامد سفید رنگ بر جای مانده آمانتادین مورد نظر می‌باشد. سپس به محلول آمانتادین در حلال اتانول ۲-هیدروکسی بنزآلدهید (سالیسیل آلدهید) (۰/۱۶ میلی لیتر، ۲ میلی‌مول) اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در حال بهم زدن رفلاکس گردید. پس از سرد شدن مخلوط واکنش تا دمای اتاق، رسوب زرد رنگ تشکیل شده با صاف کردن جدا گردید. ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول بصورت بلورهای زرد رنگ با راندمان ٪ ۸۵ نقطه ذوب ۹۲°C بدست آمد. مقایسه تغییرات طیف FT-IR انجام واکنش بین آمانتادین و سالیسیل آلدهید را نشان می دهد. درطیف FT-IR لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول پیک $3450\ cm^{-1}$ (۳۴۵۰) مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH می باشد. در طیف FT-IR مربوط به سالیسیل آلدهید پیک قوی در ناحیه ۱۶۶۳ cm^{-1} دیده می شودکه مربوط به ارتعاش کششی C=O می باشد ولی در لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول این پیک حذف شده و پیک قوی در ناحیه ۱۶۲۹ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=N مشاهده می‌شود که تشکیل شیف باز را نشان می‌دهد.

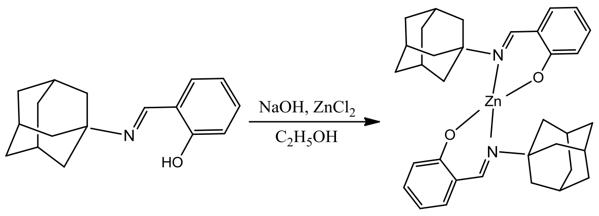


شکل ۱. واکنش سنتز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل) فنول

طیف ^{1}H NMR لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول در حلال $CDCl_3$ و در دمای اتاق با استفاده از TMS به عنوان استاندار داخلی گرفته شده است. با توجه به داده‌های به دست آمده از طیف ^{1}H NMR سیگنال مربوط به رزونانس پروتون OH در ناحیه ppm ۱۴/۵۶ظاهر شده است. رزونانس پروتون ایمینی (-HC=N) در ناحیه ppm ۸/۳۵ دیده می‌شود که تشکیل شیف باز را تایید می‌کند. رزونانس پروتون‌های آروماتیک درمحدوده ppm ۷/۳۱ – ۶/۸۵ بصورت چندتایی دیده می‌شوند. رزونانس پروتون‌های مربوط به بخش آدامانتانی به ترتیب در ناحیه ppm ۱/۷۸-۱/۷۱ (۶ پروتون متیلن)، ppm ۱/۸۸-۱/۸۱ (۶ پروتون متیلن)، و ۲/۲۲ppm (۳ پروتون متین) مشاهده می‌شود.

در طیف ^{13}C NMR لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول سیگنال مربوط به رزونانس کربن ایمینی (C=N) در ناحیه ppm ۱۵۸/۱۱ظاهر شده است. سیگنال‌های مربوط به رزونانس کربن‌های آروماتیک در ppm ۱۱۷/۸۲(C)، ۱۱۶/۸۶(CH)، ۱۱۶/۳۲(C)، ۱۳۰/۲۱(CH) خط جذبی واقع در ناحیه ppm ۵۵/۰۲ مربوط به کربن نوع چهار (کربن حامل نیتروژن) بخش آدامانتانی می باشد. خطوط جذبی ظاهر شده در نواحیppm ۴۱/۸۹ ،۳۵/۲۳، ۲۸/۳ مربوط به کربن‌های بخش آدامانتانی می باشند.

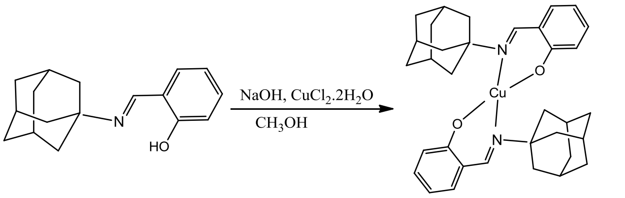
به منظور تهیه کمپلکس Zn(II) با شیف باز تهیه شده، لیگاند ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول (۲میلی‌مول) را در اتانول حل کرده و به تدریج به محلول سدیم هیدروکسید (۲میلی‌مول) در اتانول اضافه گردید. مخلوط حاصله به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس به داخل بالن حاوی روی (II) کلرید (۱میلی‌مول) در اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ °C بهم زده شد. بعد از سرد شدن ظرف واکنش به مدت دو شبانه روز در دمای محیط نگهداری شد تا کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)-روی (II) بصورت رسوب زرد رنگ ته‌نشین شد. روش سنتز این کمپلکس در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. واکنش سنتز کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)- روی(II)

در طیف FT–IR کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-(N,O)-روی(II) پیک قوی در ناحیه $1609\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C=N است که در مقایسه با پیک C=N مربوط به لیگاند که در ناحیه $1629\ cm^{-1}$ دیده می شد، در عدد موجی پایین تری ظاهر شده است، که نشان دهنده کمپلکس شدن از ناحیه نیتروژن ایمینی می‌باشد. پیک cm^{-1} ۱۴۴۵ مربوط به ارتعاش کششی C-N و پیک $1192 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-O است. پیک‌های مشاهده شده در $546\ cm^{-1}$ و $486\ cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات Zn-N و Zn-O می‌باشند.

کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-(N,O)-مس(II) به طریق مشابه کمپلکس روی(II) تهیه گردید. روش سنتز این کمپلکس درشکل ۳ نشان داده شده است.



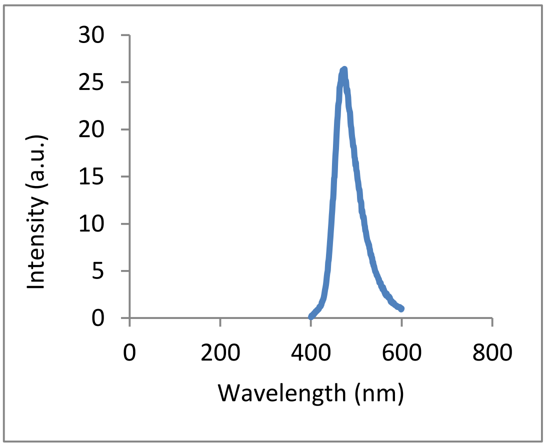
شکل ۳. واکنش سنتز کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)- مس(II)

در طیف FT–IR کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-(N,O)-مس(II) پیک قوی در ناحیه $1603\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C=N است که در مقایسه با پیک C=N مربوط به لیگاند که در ناحیه $1629\ cm^{-1}$ دیده می شد، در عدد موج پایین‌تری ظاهر شده است. پیک واقع در cm^{-1} ۱۴۴۳ مربوط به ارتعاش کششی C-N می باشد. پیک cm^{-1} ۱۱۹۸ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است. پیک‌های cm^{-1} ۵۴۵ و $451\ cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات Cu-O و Cu-N می باشند.

بررسی خصلت فلوئورسانس ترکیبات سنتز شده

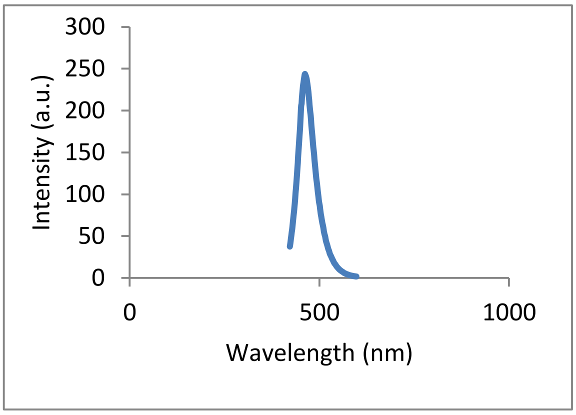
طیف نشری لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول و کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)-روی (II) و کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل) فنولاتو-N,O)-مس (II) در غلظت 5×10^{-3} مولار در حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO) در دمای اتاق ثبت شد و طول موج های برانگیختگی و نشر آن مشخص گردید.

فلوئورسانس از شکاف انرژی بین لایه‌های اوربیتال مولکولی π و π^* داخلی لیگاند ناشی می‌شود [۱۰]. براساس طیف تحریک به دست آمده لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول در طول موج ۳۷۶ نانومتر برانگیخته می‌شود. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود طیف نشری مربوط به آن در ناحیه ۴۶۸ نانومتر مشاهده شده است.



شکل ٤. طیف نشری شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول (در حلال DMSO، λ_{ex} = ۳۷٦nm)

به علت کوئوردیناسیون به فلز، شدت فلوئورسانس مقدار زیادی افزایش پیدا می‌کند زیرا کوئوردیناسیون باعث صلب و سخت شدن ساختار می‌شود و در مولکولهایی که ساختار صلبی دارند خصلت فلوئورسانسی بهتر مشاهده می‌شود. براساس طیف تحریک به دست آمده کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)-روی(II) در طول موج ۴۱۰ نانومتر برانگیخته می‌شود. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود طیف نشری مربوط به آن، در ناحیه ۴۶۱ نانومتر مشاهده می‌شود.



شکل ۵. طیف نشری کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)- روی(II) (در حلال DMSO، λ_{ex} = ۴۱۰nm)

خواص فلوئورسانس محلول کمپلکس بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)-مس(II) در غلظت 5×10^{-3} مولار در دمای اتاق و در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) مورد بررسی قرار گرفت و هیچ نشر معناداری برای آن مشاهده نشد. در مقایسه با شدت نشر لیگاند مشاهده می‌شود که برهم کنش لیگاند با مس سبب خاموش شدن شدت نشر لیگاند می‌شود که علت آن حضور الکترون فرد در کاتیون فلزی مس بوده که باعث پارامغناطیس شدن آن نیز می‌شود.

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، لیگاند شیف باز ۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنول و کمپلکس‌های بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)-روی(II) و بیس(۲-(۱-آدامانتیل‌ایمینومتیل)فنولاتو-N,O)-مس(II) با موفقیت سنتز شدند و ویژگی فلوئورسانس آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه بررسی‌ها نشان می‌دهد که در غیاب یون‌های فلزی طیف فلورسانس لیگاند شیف باز تا حدودی خاموش کننده می‌باشد که مربوط به حضور جفت الکترون غیرپیوندی روی اتمهای اکسیژن و نیتروژن می‌باشد که معمولا با کمپلکس شدن با یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. تشکیل کمپلکس باعث افزایش شدت نشر لیگاند شده است که به دلیل صلب شدن ساختار است. کاهش شدت در پیک فلوئورسانس کمپلکس ناشی از آشفتگی مغناطیسی و فعالیت اکسید- احیا است که از عوامل خاموش‌سازی فلوئورسانس توسط یون‌های فلزات واسطه هستند.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان که با حمایت‌های مالی ما را در انجام این کار تحقیقاتی یاری کرده‌اند، قدردانی می‌شود.

منابع

[1] S. A. Abdel-Latif, H. B. Hassib, and Y. M. Issa, Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr (III), Mn (II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II), *Spectrochim. Acta, 67:* 950-957 (2007).
[2] S. Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, H. Molaee, A. Amiri, and V. Ghodsi, Synthesis, characterization and electrochemistry of carboxamido Co(III) complexes:The crystal structure of $[Co^{III}(Mebpb)(N\text{-}MeIm)_2]BPh_4CH_3OH$, *norganica Chimica Acta*, I363: 1587-1592 (2010).
[3] G. G. Mohamed, M. A. Zayed, and S. M. Abdallah, Metal complexes of a novel Schiff base derived from sulphametrole and varelaldehyde. Synthesis, spectral, *thermal characterization and biological activity Journal of Molecular Structure, 979:* 62-71 (2010).
[4] S. Nayak, P. P. Gamez, B. Kozlevcˇar, A. A. Pevec, O. Roubeau, S. Dehnen, Coordination compounds from the planar tridentate Schiff-base ligand 2-methoxy-6-((quinolin-8-ylimino) methyl) phenol (mqmpH) with several transition metal ions: Use of $[Fe^{III}(mqmp)(CH_3OH)Cl_2]$ in the catalytic oxidation of alkanes and alkenes, *Polyhedron, 29:* 2291-2296 (2010).

[5] G. Bhargavi, M. V. Rajasekharan, J. P. Costes, and J. P. Tuchagues, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dimeric Mn^{III} Schiff base complexes including pseudohalide ligands: Ferromagnetic interactions through phenoxo bridges and single molecule magnetism, *Polyhedron, 28:* 1253-1260 (2009).
[6] W. Li, Z. Li, L. Lia, D. Liao, and Z. Jiang, A one-dimensional azido-bridged manganese $^{(III)}$ complex with bidentate Schiff base: Crystal structure and magnetic properties, *Crystal structure and magnetic properties Journal of SolidState Chemistry, 180:* 2973-2977 (2007).
[7] G. G. Mohamed, M. M. Omar, and A. A. Ibrahim, Preparation, characterization and biological activity of novel metal-NNNN donor Schiff base complexes, *Spectrochimica Acta,* 75: 678-685 (2010).
[8] H. Khanmohammadi, S. Amani, M. H. Abnosi, and H. R. Khavasi, New asymmetric heptaaza Schiff base macrocyclic complex of Mn (II): Crystal structure, biological and DFT studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 77:* 342-347 (2010).
[9] Chung, P. H.; Perevedentseva, E.; Cheng, C. L. The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds, *Surface Science*, *601:* 3866-3870 (2007).
[10] Basak, S., Sen, S., Banerijee, S., Mitra, S., Rosair, G., Rodriguez, M. T. G. Three New Pseudohalide Bridged Dinuclear Zn (II) Shiff Base Complexes: Synthesis, Crystal Structures and Fluorescence Studies, *Polyhedron*, *26:* 5104-5112 (2007).

Synthesis of Zinc (II) and Copper (II) Complexes with Schiff base Containing Diamondaid Adamantane Moiety

Adeleh Moshtaghi Zonouz *, Maryam Youseflu

Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract:
Novel Schiff base ligand containing diamondoid adamantane-moiety was synthesized by condensation of amantadine (1-aminoadamantane) and 2-hydroxybenzaldehyde (salicylaldehyde) under refluxing in ethanol. The structure of Schiff base 2-(1-adamantyliminomethyl) phenyl was characterized by FT-IR, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy. Then, two complexes bis(2-(1-adamantyliminomethyl) phenolate-O, N)-Zn (II) and bis(2-(1-adamantyliminomethyl) phenolate-O, N)-Cu (II) were prepared by reaction of newly synthetic Schiff base ligand, NaOH and $ZnCl_2$/ $CuCl_2.2H_2O$ under reflux in anhydrous ethanol and methanol, respectively. Also the fluorescence properties of Schiff base ligand and two complexes were investigated in dimethyl sulfoxide (DMSO).

Keywords: Schiff base; Adamantane; Diamondoid; Copper (II) complexes; Zinc(II) Complexes; Fluorescence

*Corresponding author: adelehmz@yahoo.com

مقاله ۱۱۵۹

سنتز و شناسایی نانوذرات $CoMnFeO_4$ و استفاده از آن به‌عنوان ماده فعال الکترودی در ابرخازن‌ها

صمد امانی نظرلو[۱]، نگین سهرابی[۱و۲]، رضا محمّدی*[۱]، ایرج احدزاده[۳]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲- گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی ، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۳- آزمایشگاه تحقیقاتی دستگاهوری الکتروشیمیایی و سیستم‌های انرژی، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در این مطالعه، نانوذرات اکسید فلز سه تایی $CoMnFeO_4$ از طریق روش همرسوبی تهیه شد. ساختار آن با آنالیزهای FT-IR، SEM، EDX و Map بررسی و مشخص شد. با استفاده از نتایج آنالیز SEM مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات محاسبه شد. نتایج نشان داد که توزیع اندازه ذرات نرمال بوده و میانگین اندازه نانوذرات سنتز شده تقریباً ۷۵ نانومتر می‌باشد. رفتارهای ابرخازنی آن با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای (CV) و گالوانواستاتیک شارژ- دشارژ (GCD) بررسی شد. ظرفیت ویژه نانوذرات اکسید فلز سه تایی $CoMnFeO_4$ برابر با ۳۲۰ $F.g^{-1}$ به‌دست آمد. ظرفیت ویژه بالا را می توان به اندازه ذرات کوچک، مکان‌های الکتریکی فعال بیشتر به دلیل سطح ویژه بالا و اثرات اندازه کوانتومی نسبت داد. همچنین ، برخی از مطالعات مکانیکی اولیه برای دستیابی به بینشی عمیق‌تر در مورد رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات انجام شده است که حاکی از آن است که فرآیند اکسا کاهش ذرات نانو به طور کلی شبه برگشت پذیر بوده و از طریق نفوذ کنترل می شود.*

واژه های کلیدی: *ابرخازن، $CoMnFeO_4$، الکتروشیمی ، ولتامتری چرخه‌ای، شارژ-دشارژ*

مقدمه

در سال های اخیر افزایش آلودگی هوا و تأثیرات منفی گازهای گلخانه‌ای حاصل از فعالیت های مختلف ازجمله سوخت‌های فسیلی منجر به توسعه انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر گردید. استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر لزوم توسعه دستگاه‌ها و وسایل ذخیره آن‌ها را سبب گردیده و آن‌را به یک موضوع تحقیقاتی مهّم و اساسی تبدیل کرده است. از بین انواع دستگاه‌های ذخیره انرژی تجدیدپذیر ابرخازن‌ها به دلیل مزایای زیادی چون چگالی توان بالا، نسبت سرعت شارژ- دشارژ سریع، هزینه تعمیر و نگهداری پایین، چرخه عمر طولانی نسبت به باتری ها و چگالی انرژی بیشتر نسبت به خازن های معمولی به عنوان یکی از جذاب ترین دستگاه های ذخیره انرژی برای نسل های بعدی شناخته می‌شوند [۱]. با این حال ابرخازن‌ها در مقایسه با باتری ها دارای چگالی انرژی کمتری می باشند که کاربرد آن ها را به طور جدی محدود می کند. از این رو توسعه ابرخازن‌هایی با چگالی توان و انرژی بالا از لحاظ علمی و صنعتی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است [۲]. یکی از مؤثرین پارامتر های افزایش چگالی انرژی در ابر خازن ها تولید مواد الکتریکی الکتروفعال پیشرفته می‌باشد. بنابراین طراحی و سنتز

* r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

مواد الکترودی جدید به‌منظور تولید ابرخازن ها بسیار حائز اهمیت است [۳].

در میان مواد مختلف مورد استفاده بدین منظور، اکسیدهای فلزی دارای جایگاهی ویژه هستند. زیرا این مواد علاوه بر واکنش های ردوکس برگشت پذیر دارای ویژگی های منحصربه‌فردی مانند صرفه بالا و نمایش حالت های اکسایش چندگانه هستند. بنابراین اکسیدهای فلزی به دلیل عملکرد الکتروشیمیایی منحصر به‌فرد به عنوان مواد الکترودی برای ابرخازن‌ها استفاده می شوند. همچنین اکسیدهای فلزی دارای ظرفیت ویژه نظری بالاتری نسبت به مواد معمولی مبتنی بر کربن و پایداری الکترو شیمیایی بهتری نسبت به مواد پلیمری می‌باشند [۴]. اکسیدهای فلزی مختلفی مانند RuO_2، MnO_2، ZnO، NiO، CuO، SnO_2، V_2O_5، Co_3O_4، Fe_2O_3، $CoFe_2O_4$، $MnFe_2O_4$ و ... به عنوان ماده فعال برای الکترود شبه خازن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵، ۶]. در این میان RuO_2 به دلیل داشتن مزایایی چون هدایت الکتریکی و ظرفیت ویژه بالا بسیار مورد توجه و بررسی قرار گرفته است، اما هزینه بالا، کمیاب بودن و سمیت آن کاربرد تجاری RuO_2 را محدود کرده است. از مواد الکترودی دیگری که در این زمینه استفاده شده‌اند می توان به موادی مانند MnO، Co_3O_4، Fe_2O_3، $CoFe_2O_4$ اشاره کرد که این مواد به‌علت مزایای مختلفی مانند در دسترس بودن، پایداری شیمیایی، استحکام مکانیکی و تجدیدپذیر بودن، مورد توجه قرار گرفته اند. در میان این مواد، اخیراً اسپینل فریت ها به دلیل حالت های مختلف ردوکس، پایداری الکتروشیمیایی و خواص قابل توجه مغناطیسی، کاتالیزوری، نوری و الکتریکی به عنوان مواد الکترودی برای الکترود ابرخازن ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴].

اسپینل فریت های دو جزئی مانند $CoFe_2O_4$، $MnFe_2O_4$، $CuFe_2O_4$، $SnFe_2O_4$ و... به طور گسترده برای کاربردهای ابرخازنی مورد قرار گرفته اند و بیشترین ظرفیت ویژه برای این مواد تقریباً ۱۱۰۰- ۱۴۰۰ mAh/g گزارش شده است. با وجود این مزایا اسپینل فریت های سه جزئی مانند$CoMnFeO_4$، $NiMnFeO_4$، $MnCuFe_2O_4$ و... به ندرت به عنوان مواد الکترودی مورد استفاده قرار گرفته اند [۷]. بنابراین در مطالعه حاضر نانوذرات مغناطیسی مانند$CoMnFeO_4$ سنتز و توانایی استفاده از آن به‌عنوان ماده فعال الکترودی در ابرخازن ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این مطالعه می تواند در ساخت و طراحی سیستم‌های نوین ذخیره انرژی مورد استفاده قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد

منگنز نیترات ۴ آبه، کبالت نیترات ۶ آبه، آهن نیترات ۹ آبه، سدیم هیدروکسید، پلی‌وینیل‌دی فلوراید، ان‌متیل ۲- پیرولیدن و اسید سولفوریک (۹۸٪) از شرکت مرک خریداری و استفاده شدند.

روش سنتز نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$

به‌منظور سنتز نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ روش الخولی و همکاران (۲۰۱۷) اصلاح شده و مورد استفاده قرار گرفت [۴]. ابتدا ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی منگنز نیترات ۴ آبه، کبالت نیترات ۶ آبه و آهن نیترات ۹ آبه با نسبت مولی (۲:۱:۱) تهیه و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد با استفاده از هیتر مجهز به همزن مغناطیسی کاملاً مخلوط گردید. به مخلوط حاصل سدیم هیدروکسید سه مولار به صورت قطره قطره اضافه شد تا pH آن به ۱۱ برسد سپس به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه همزده شد. بعداز کامل شدن واکنش رسوب حاصل با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا با میدان مغناطیسی ۳ تسلا) از محلول جدا و در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

بررسی مشخصات مواد

به‌منظور بررسی ساختار شیمیایی گروه‌های عاملی موجود در نانوذرات سنتز شده از آنالیز FT-IR (Broker victor 22) استفاده شد. به‌منظور بررسی مشخصات و مورفولوژی سطحی $CoMnFeO_4$ از آنالیز SEM, EDX (SEM- TESCAN MIRA3- FEG) استفاده شد. علاوه بر این توزیع اندازه ذرات از روی تصاویر SEM و با استفاده از محیط نرم‌افزار Image J

محاسبه شد. آنالیزهای EDX و Map نیز به منظور بررسی بیشتر و بهتر ساختار نانوذرات سنتز شده مورد استفاده قرار گرفتند.

آزمایشات الکتروشیمیایی

مشخصات الکتروشیمیایی نانوذره سنتز شده به‌عنوان ابرخازن با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و گالوانواستاتیک شارژ- دشارژ مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور سیستم سه الکترودی شامل دو الکترود گرافیتی به‌عنوان الکترود کاری و کانتر، یک الکترود Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع و محلول سولفوریک اسید یک مولار به‌عنوان الکترولیت استفاده شد. به‌منظور لایه‌نشانی نانوذرات مورد بررسی بر سطح الکترود کاری در ابتدا محلولی از NMP حاوی ۸۰٪ وزنی نانوذرات و نانوکامپوزیت، ۱۰٪ وزنی-وزنی کربن سیاه و ۱۰٪ وزنی پلی‌وینیل فلوراید تهیه شد. سپس ۲۰ میکرولیتر از محلول حاصل به صورت قطره قطره بر سطح الکترود گرافیتی به مساحت 1cm×1cm قرار داده شده و خشک گردید تا ان‌متیل ۲- پیرولیدن بخار شود. ظرفیت ویژه (C_s, Fg^{-1})، چگالی انرژی (E, $Wh.kg^{-1}$) و چگالی توان (P, $W.kg^{-1}$) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شدند [۸]:

$$C = \frac{\int Idv}{2m\upsilon\Delta V} \quad (۱)$$

$$C_s = \frac{i\Delta V}{mt_D} \quad (۲)$$

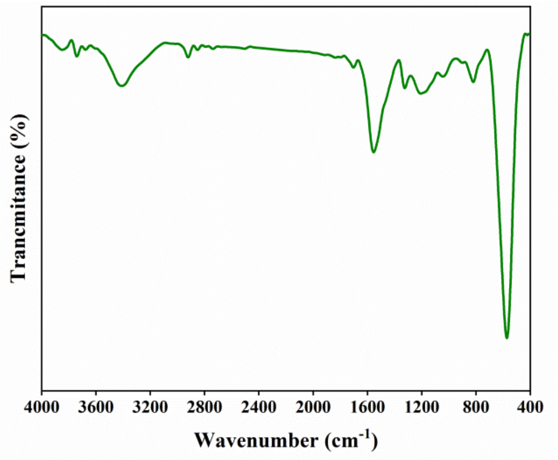
$$E = \frac{C_s\Delta V}{2} \quad (۳)$$

$$P = \frac{E}{t_D} \quad (۴)$$

در این معادلات، $\int Idv$ مساحت زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای برحسب (A.V)، m جرم مواد الکترودی (گرم)، ΔV بازه پتانسیلی مورد بررسی (ولت)، υ سرعت روبش پتانسیل برحسب ($V.s^{-1}$)، i جریان دشارژ (آمپر) و t_D زمان دشارژ (ثانیه) می‌باشند.

نتایج و بحث

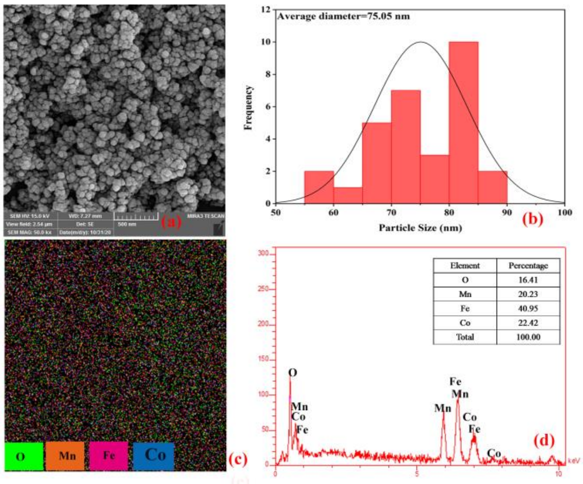
به‌منظور بررسی گروه های عاملی موجود در ساختار $CoMnFeO_4$ از آنالیز FT-IR استفاده شد. طیف FT-IR مربوط به نمونه‌های بررسی شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف FT-IR مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ یک پیک جذبی شدید در ناحیه $۵۷۸/۱۶ \ cm^{-1}$ وجود دارد که ناشی از ارتعاشات کششی Fe-O و Co-O موجود در این ماده است. همچنین در طیف FT-IR مربوط به این ماده دو پیک جذبی دیگر در نواحی $۱۶۴۰ cm^{-1}$ و $۳۴۴۰ cm^{-1}$ مشاهده می گردد که ناشی از مولکول‌های آب هستند [۴, ۷, ۹, ۱۰].



شکل ۱- آنالیز FT-IR مربوط به $CoMnFeO_4$

در شکل ۲ نتایج آنالیز SEM، توزیع اندازه ذرات، آنالیز Map و آنالیز EDX مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ نشان داده شده است. نتایج آنالیز SEM (شکل ۲-a) مربوط به این نانوذرات نشان دهنده موفولوژی تقریباً کروی با توزیع یکنواخت می‌باشد. توزیع اندازه ذرات در شکل ۲-b نشان داده شده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود این توزیع تقریباً نرمال بوده و متوسط اندازه ذرات ۷۵ نانومتر است. به منظور بررسی بیشتر توزیع عناصر موجود از آنالیز Map استفاده شد که نتایج حاصل از آن در شکل ۲-c نشان داده شده است. نتایج آنالیز Map نیز نشان دهنده توزیع یکنواخت عناصر می‌باشد. درصد هر یک از عناصر موجود با استفاده از آنالیز EDX مورد بررسی قرار

گرفت و نتایج آن در شکل ۲-d مشاهده می‌شود. بیشترین درصد عناصر مربوط به آهن و کمترین مربوط به اکسیژن است. نتایج این آنالیزها به‌طور کلی نشان دهنده نانومتری بودن اندازه ذرات سنتز شده و توزیع یکنواخت اندازه ذرات و عناصر آن‌ها است. این مشخصات و ویژگی‌ها در زمینه مواد فعال الکترودی از جمله مزیت‌های مهم هستند. بنابراین استفاده از این نانوذرات در این زمینه یک راه‌کار و روش مناسب و سودمند است.



شکل ۲- نتایج a) آنالیز SEM، b) توزیع اندازه ذرات، c) آنالیز Map، d) آنالیز EDX نانوذرات $CoMnFeO_4$

نتایج الکتروشیمیایی

به منظور بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ از آنالیزهای ولتامتری چرخه‌ای(CV)، گالوانوا ستاتیک شارژ-د شارژ (GCD) ا ستفاده شد. آنالیزهای انجام شده بر اساس سیستم سه الکترودی در محلول اسید سولفوریک ۱ مولار به‌عنوان الکترولیت می‌باشد. شکل ۳ نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ در پنجره پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۹۵ را در سرعت‌های روبش مختلف نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود منحنی های ولتامتری چرخه‌ای نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ به‌صورت غیرمستطیلی با پیک‌های مشخص اکساکاهش می‌باشد که رفتار شبه‌خازنی نانوذرات $CoMnFeO_4$ را تأیید می کند [۱۱]. مکانیسم واکنش احتمالی بین الکترولیت و حالت‌های مختلف اکسیداسون یون‌های آهن، کبالت و منگنز در طی واکنش فارادایی را می توان با معادله ۵ و ۶ توصیف کرد [۱۲, ۱۳].

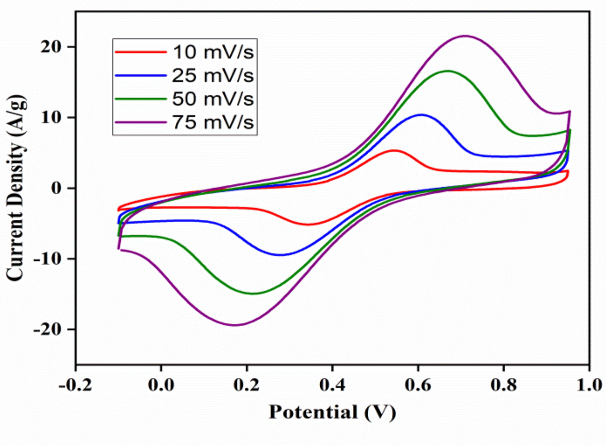
(۵)

$$Co^{2+}/Co^{3+}: CoFe_2O_4 + H_2O + OH^- \leftrightarrow CoOOH + 2FeOOH + e^-$$

(٦)

$$Mn^{2+}/Mn^{3+}: MnFe_2O_4 + H_2O + OH^- \leftrightarrow MnOOH + 2FeOOH + e^-$$

با توجه به این که جدائی بین پتانسیل های پیک های اکساکاهش بیشتر از مقدار پیش بینی شده برای واکنش های برگشت پذیر (۰/۰۵۹V/n) می‌باشد و با افزایش سرعت روبش جدائی بین پتانسیل های پیک های اکساکاهش افزایش می یابد (پیک‌های کاهش به سمت چپ و پیک‌های اکسایش به سمت راست جابجا می شوند) لذا واکنش های رخ داده در اینجا شبه‌برگشت‌پذیر می‌باشد.



شکل ۳- منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ در سرعت روبش‌های مختلف

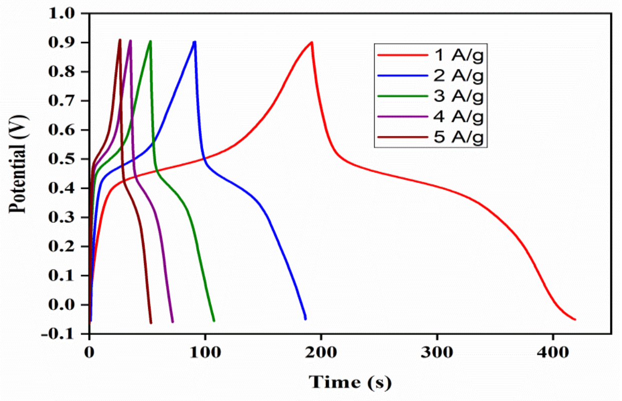
در ادامه برر سی م شخ صات این ابرخازن به محا سبه ظرفیت ویژه آن در سرعت‌های روبش مختلف پرداخته شد. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود با افزایش سرعت روبش، ظرفیت ویژه به دلیل کاهش سطح قابل دسترس برای یون‌های الکترولیت و محدودیت نفوذ یون‌های الکترولیت به سطح الکترود کاهش می‌یابد.

جدول ۱- ظرفیت ویژه در سرعت‌های روبش مختلف برای نانوذرات $CoMnFeO_4$

سرعت روبش ($mV.s^{-1}$)	۱۰	۲۵	۵۰	۷۵
ظرفیت ویژه ($F.g^{-1}$)	۳۲۰	۲۴۰	۲۱۰	۱۹۰

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می شود با افزایش سرعت روبش، ظرفیت ویژه به دلیل کاهش سطح قابل دسترس برای یون های الکترولیت و محدودیت نفوذ یون های الکترولیت به سطح الکترود کاهش می‌یابد.

آنالیزهای گالوانو استاتیک شارژ-د شارژ مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ در پنجره پتانسیل ۰/۰۵- تا ۰/۹ نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl در محلول الکترولیت آبی سولفوریک ا سید یک مولار انجام گرفت. شکل ۴ منحنی‌های شارژ-د شارژ مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ در چگالی جریان های مختلف را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود منحنی های شارژ-دشارژ نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ کاملا از حالت خطی دوربوده و به وضوح ذخیره بارالکتریکی از طریق واکنش های فارادایی را نشان می دهد [۴] که همانند منحنی های ولتامتری چرخه ای رفتار شبه خازنی نانوذرات $CoMnFeO_4$ را تأیید می کند.



شکل ٤- منحنی‌های شارژ-دشارژ مربوط به نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ در چگالی جریان‌های مختلف

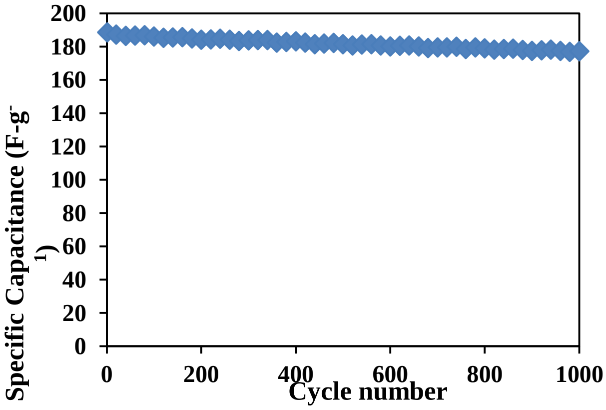
در ادامه برر سی م شخ صات این ابرخازن به محا سبه ظرفیت ویژه آن در چگالی جریان‌های مختلف پرداخته شد. نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- ظرفیت ویژه در چگالی جریان‌های مختلف برای نانوذرات $CoMnFeO_4$

چگالی جریان ($A.g^{-1}$)	۱	۲	۳	۴	۵
ظرفیت ویژه ($F.g^{-1}$)	۲۳۰	۲۰۰	۱۷۰	۱۵۰	۱۴۰

همان طور که در شکل ۴ و جدول ۲ مشاهده می شود با افزایش چگالی جریان، مدت زمان شارژ- دشارژ و ظرفیت ویژه به دلیل کاهش زمان دسترسی یون های الکترولیت به سطح الکترود کاهش می‌یابد.

پایداری چرخه ای برای مواد الکترودی ابرخازن ها در طول چرخه‌های مختلف شارژ–دشارژ تعیین کننده بازده و طول عمر مواد الکترودی ابرخازن‌ها می‌با شد [۱۴]. پایداری چرخه‌ای برای نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۵ پایداری چرخه ای نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ بعد از ۱۰۰۰ چرخه متوالی ولتامتری چرخه ای تحت سرعت روبش ۵۰mV/s را نشان می‌دهد. نتایج محاسبات حاکی از آن است که مقدار کاهش ظرفیت ویژه برای $CoMnFeO_4$ بعد از ۵۰ چرخه ی متوالی ٪۷ بوده، این عدد بیانگر پایداری چرخه ای خوب ٪۹۳ برای این ماده الکترودی می‌باشد.



شکل ٥- نمودار پایداری چرخه‌ای نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ بعد از ۱۰۰۰ چرخه

نتیجه گیری

در مطالعه حا ضر نانوذرات $CoMnFeO_4$ به روش همر سوبی سنتز شدند. با استفاده از آنالیزهای FT-IR، SEM، EDX و Map

مشخصات این ماده بررسی شد. نتایج این آنالیزها نشان داد که نانوذرات مذکور به‌طور موفقیت آمیزی سنتز شده و متوسط قطر آن‌ها برابر با ۷۵ نانومتر می‌باشد. با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و گالوانواستاتیک شارژ- دشارژ ویژگی‌ها و مشخصات ابرخازنی این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه به‌طور کلی نشان داد که نانوذرات $CoMnFeO_4$ انتخاب مناسبی به‌عنوان ماده فعال حسگری برای ابرخازن‌ها می‌باشد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از مسئولان آزمایشگاه‌های خدماتی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز مراتب سپاس فراوان خود را به جهت مساعدت‌ها و همکاری‌های بی‌دریغشان ابراز می‌داریم.

منابع

[1] Ma Y., Zhao D., Chen Y., Huang J., Zhang Z., Zhang X., Zhang B., A novel core-shell polyaniline/graphene oxide/copper nanocomposite for high performance and low-cost supercapacitors, *Chem. Papers, 73(1):* 119-129 (2019).

[2] Wang H., Lai X., Zhao W., Chen Y., Yang X., Meng X., Li Y., Efficient removal of crystal violet dye using EDTA/graphene oxide functionalized corncob: a novel low cost adsorbent, *RSC Adv. 9(38*): 21996-22003 (2019).

[3] Mohamed S.G., Attia S.Y., Hassan H.H., Spinel-structured FeCo2O4 mesoporous nanosheets as efficient electrode for supercapacitor applications, *Microporous and Mesoporous Mater. 251*: 26-33 (2017).

[4] Elkholy A.E., Heakal F.E.-T., Allam N.K., Nanostructured spinel manganese cobalt ferrite for high-performance supercapacitors, *RSC Adv., 7(82):* 51888-51895 (2017).

[5] Xiong P., Hu C., Fan Y., Zhang W., Zhu J., Wang X., Ternary manganese ferrite/graphene/polyaniline nanostructure with enhanced electrochemical capacitance performance, *J. Power Sourc. 266:* 384-392 (2014).

[6] Xiong P., Huang H., Wang X., Design and synthesis of ternary cobalt ferrite/graphene/polyaniline hierarchical nanocomposites for high-performance supercapacitors, *J. Power Sourc. 245:* 937-946 (2014).

[7] Ghadimi L.S., Arsalani N., Ahadzadeh I., Hajalilou A., Abouzari-Lotf E., Effect of synthesis route on the electrochemical performance of CoMnFeO4 nanoparticles as a novel supercapacitor electrode material, *Appl. Surf. Sci. 494:* 440-451 (2019).

[8] Ratha S., Samantara A.K., Supercapacitor: Instrumentation, Measurement and Performance Evaluation Techniques, *Springer* (2018).

[9] Yue L., Zhang S., Zhao H., Feng Y., Wang M., An L., X. Zhang, J. Mi, One-pot synthesis CoFe2O4/CNTs composite for asymmetric supercapacitor electrode, Solid State Ionics, 329: 15-24 (2019).

[10] Saleh Ghadimi L., Arsalani N., Goljanian Tabrizi A., Mohammadi A., Ahadzadeh I., Novel Nanocomposite of MnFe2O4 and Nitrogen-Doped Carbon from Polyaniline Carbonization as Electrode Material for Symmetric Ultra-Stable Supercapacitor, *Electrochim. Acta, 282:* 116-127 (2018).

[11] Wang Z., Jia W., Jiang M., Chen C., Li Y., One-step accurate synthesis of shell controllable CoFe 2 O 4 hollow microspheres as high-performance electrode materials in supercapacitor, *Nano Res. 9(7):* 2026-2033 (2016).

[12] Zhao Y., Xu Y., Zeng J., Kong B., Geng X., Li D., Gao X., Liang K., Xu L., Lian J., Low-crystalline mesoporous CoFe 2 O 4/C composite with oxygen vacancies for high energy density asymmetric supercapacitors, *Rsc Adv. 7(87):* 55513-55522 (2017).

[13] Zolfaghari Y., Ghorbani M., Lashkenari M.S., Electrochemical study on Zeolitic Imidazolate Framework-67 modified $MnFe_2O_4$/CNT nanocomposite for supercapacitor electrode, *Electrochim Acta,* 138234 (2021).

[14] Arsalani N., Tabrizi A.G., Ghadimi L.S., Novel PANI/MnFe2O4 nanocomposite for low-cost supercapacitors with high rate capability, *J. Mater. Sci. Mater. Electronics, 29(7)*: 6077-6085 (2018).

Synthesis and Characterization of $CoMnFeO_4$ Nanoparticles and its Application as a Supercapacitor Electrode Material

Samad Amani Nazarloo [a], Negin Sohrabi [a,b], Reza Mohammadi[a]*, Iraj Ahadzadeh[c]

[a] *Polymer Research Laboratory, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

[b] *Department of Biosystem Engineering, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

[c] *Research Laboratory Electrochemical Instrument and Energy Systems, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

Abstract*:*

In this study, $CoMnFeO_4$ ternary metal oxide nanoparticles are prepared via coprecipitation methods. Their structure is investigated and characterized by FT-IR, SEM, EDX and Map analysis. SEM results reveal that the mean particles size of $CoMnFeO_4$ is about 75 nm and uniform. Its supercapacitor behaviour is studied by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) methods. The $CoMnFeO_4$ shows specific capacitance of about 320 F. g^{-1} (at 1 $A.g^{-1}$). The specific capacitance can be attributed to smaller particle size, more electroactive sites due to high specific surface area, and quantum size effects. Also, some initial mechanistic studies are performed to achieve a deeper insight into the electrochemical behaviour of the nanoparticles implying that the oxidation-reduction process of nanoparticles is generally quasi-reversible and diffusion-controlled.

Keywords: Supercapacitor; $CoMnFeO_4$; Electrochemical; Voltammetry; Galvanostatic charge-discharge

*Corresponding author: r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۱۶۰

جذب رنگ فوشین از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$

حسین رسولی[1]، نگین سهرابی[2و1]، رضا محمّدی [1]*

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲ - دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *با توجه به اینکه آلودگی آب‌های سطحی توسط رنگ‌های مختلف، اکوسیستم و سلامت انسان را به خطر می‌اندازد. در این تحقیق، کاربرد کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ برای جذب رنگ کاتیونی فوشین از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. کامپوزیت تهیه شده توسط تکنیک‌های مختلف مانند FT-IR، SEM و VSM تجزیه و تحلیل شد. نتایج این تجزیه و تحلیل‌ها نشان داد که جاذب مورد نظر با مؤفقیت سنتز شده است. اثر پارامترهای مختلف آزمایشی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و دوز جاذب بر بازدهی جذب رنگ فوشین توسط کامپوزیت مذکور بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که بیشینه درصد جذب رنگ فوشین توسط کامپوزیت مورد بررسی برابر با ۹۸/۳۱٪ می‌باشد. بیشینه جذب رنگ در pH، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه برابر با ۶، ۱/۵ گرم بر لیتر، ۳۰ دقیقه و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اتفاق افتاده است. نتایج مطالعه تعادلی و سنتیکی نشان داد که مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و سنتیک شبه درجه دوم برای بیان فرآیند جذب رنگ فوشین توسط کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ مناسب هستند.*

واژه های کلیدی: *فوشین، گرافن اکساید، خاک رس، ایزوترم، سنتیک، جذب سطحی*

مقدمه

استفاده گسترده از رنگ‌ها برای رنگ آمیزی در صنایع مختلف شیمایی و پساب‌های ناشی از آنها سبب آلودگی جدی در محیط زیست شده است [۱]. آلودگی آب‌های سطحی توسط رنگ‌های مختلف، موجب ایجاد خطراتی برای اکوسیستم و سلامتی انسان‌ها می‌شود [۲]، یکی از رنگ‌های پرکاربرد فوشین نام دارد، رنگ فوشین یک رنگ تری‌فنیل‌متان است. این رنگ قرمز $C_{20}H_{20}ClN_3$ یک ماده رنگی می‌باشد که از ترکیب سه رنگ پارارزوانیلین، روزاانلین و مگنتا به وجود می‌آید [۳]. این رنگ قرمز به‌طور گسترده در صنایع نساجی، چرم و برای رنگ کردن کلاژن، ماهیچه و میتوکندریی به کارگرفته می‌شود و تماس فیزیکی این رنگ با چشم و پوست سبب سوزش و تحریک این اعضا می‌شود [۴]. خوردن آن سبب حالت تهوع و سوزش معده و تنفس آن باعث صدمه رساندن به شش‌ها می‌گردد، همچنین این رنگ می‌تواند بر سیستم عصبی بدن تأثیر گذاشته و باعث ایجاد سردرد، سرگیجه شود و علاوه بر این به دلیل سمی بودن موجب ایجاد برخی بیماری‌ها از قبیل سرطان می‌شود [۵]. روش‌های زیادی به منظور جذب رنگ از محیط‌های آبی وجود دارد که از این جمله می‌توان به روش‌های انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی، فرآیند جداسازی با غشاء، رزین‌های تعویض یونی، روش‌های الکتروشیمیایی، روش‌های

*r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

میکروبی هوازی و بی‌هوازی، تخریب و جذب سطحی اشاره کرد. به‌طور کلی این روش‌ها می‌توانند به سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم شوند. از میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل سادگی و به صرفه بودن، سرعت بالا و استفاده از مواد زیست سازگار مورد استفاده قرار گرفت [۶]. از جمله جاذب‌های پرکاربردکامپوزیت‌های مغناطیسی می‌باشند، که در جذب و به‌دام اندازی آلاینده‌ها بسیار مورد توجه می‌باشند مزیت عمده این مواد دارا بودن خاصیت مغناطیسی است، که سبب سهولت جداسازی آن‌ها از منابع آبی می‌گردد [۷]. به‌علاوه کامپوزیت‌های مغناطیسی بر پایه مواد طبیعی به‌علت هزینه پایین، در دسترس بودن و توانایی بالا در جذب آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸, ۹]. خاک‌رس یکی از مواد طبیعی ارزان، فراوان و زیست‌سازگار می‌باشد که به‌راحتی استخراج می‌شود و دارای خاصیت غیرسمی و پایداری مکانیکی-شیمیایی بالایی است از این‌رو به‌عنوان جاذب برای طیف وسیعی از آلاینده‌ها استفاده شده است [۱۰]. همچنین گرافن اکسید به‌علت ساختار شیمیایی خاص و توانایی جذب بالا، در ترکیبات مختلف کامپوزیتی برای جذب آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱]. گرافن اکسید در سطح خود دارای طیف وسیعی از گروه‌های اکسیژن (اپوکسی و هیدروکسیل) و در لبه‌های خود دارای گروه‌های کربونیل و کربوکسیل می‌باشد که گروه‌های اکسیژنی موجود در آن موجب خاصیت هیدروفیل و همچنین تراکم بارهای منفی در سطح می‌شود که برای به‌دام اندازی و حذف آلاینده‌ها مؤثر است [۱۲, ۱۳]. بنابراین در مطالعه حاضر به‌منظور جذب و حذف رنگ فوشین از کامپوزیت خاک رس طبیعی/ گرافن اکسید/ Fe_3O_4 استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد و محلول‌ها

خاک رس طبیعی از معادن موجود در استان بوشهر، کشور ایران تهیه گردید. گرافیت، پتاسیم پرمنگنات (۹۹٪)، سدیم نیترات، اسید سولفوریک (۹۸٪)، هیدروژن پراکسید (۳۰٪) از شرکت مرک آلمان خریداری شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور تهیه محلول‌های آبی حاوی رنگ فوشین محلول مادر با آب مقطر رقیق شد و برای تنظیم pH محلول‌های مورد نظر از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسیدکلریدریک با غلظت ۱ مولار استفاده شد. قابل ذکر است که در مطالعه حاضر، برای تهیه محلول‌ها در تمامی مراحل از آب مقطر استفاده گردید.

سنتز جاذب

جاذب بررسی شده در مطالعه حاضر کامپوزیت مغناطیسی خاک رس/گرافن اکسید/Fe_3O_4 می‌باشدکه برای تولید آن ابتدا گرافن اکسید سنتز شده و سپس با استفاده از آن به سنتز کامپوزیت مورد نظر پرداخته شد. برای تولید گرافن اکسید، بدین ترتیب عمل شد که ابتدا مخلوط H_2SO_4/H_3PO_4 (360:40 mL) آماده شد و به آن ۳ گرم گرافیت و ۱۸ گرم $KMnO_4$ اضافه شد و به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط هیتر مجهز به همزن مغناطیسی همزده شد. سپس دمای مخلوط کاهش داده شد تا به دمای محیط برسد و H_2O_2 با غلظت ۳۰٪ به آن اضافه شد در نتیجه این عمل رنگ مخلوط از سیاه به رنگ قهوه‌ای روشن تغییر یافت. مخلوط حاصل با استفاده از سانتریفوژ جداسازی شد و ماده جدا شده چندین مرتبه شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. در انتها گرافن اکسید سنتز و خنثی شده درون آون خلاء در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

برای تولید کامپوزیت مورد نظر، مقدار ۰/۵ گرم از گرافن اکسید تولید شده درون ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس یک گرم خاک رس طبیعی به آن افزوده شده و مجدداً به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس، محلول آبی حاوی

یون آهن (II) و آهن (III) با نسبت مولی ۲:۱ تهیه گردید و به مخلوط اکسید گرافن و خاک رس طبیعی اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. پس از اتمام زمان مذکور محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۴ مولار به‌صورت قطره قطره به مخلوط حاصل اضافه شد و به مدت ۵۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی تحت فرآیند رفلاکس مخلوط گردید. سرانجام کامپوزیت مغناطیسی تولید شده با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا با قدرت ۲ تسلا) از محلول آبی جدا شد و با استفاده از آب مقطر چندین مرتبه شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. پس از خنثی‌سازی کامپوزیت تولیدی به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد داخل آون قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

بررسی جاذب

برای بررسی خواص و ویژگی‌های سطحی جاذب از آنالیزهای مختلفی استفاده شده است. در مطالعه حاضر آنالیز FT-IR (Broker victor 22) برای تعیین گروه‌های عاملی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM- TESCAN MIRA3- FEG) گرفته و برای بررسی سطح و تغییرات سطحی کامپوزیت مورد نظر استفاده شد. برای بررسی و تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت مورد نظر از روش مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده گردید.

آزمایشات جذب

به‌منظور بررسی توانایی کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ در جذب رنگ فوشین، تأثیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس بر بازدهی جذب رنگ فوشین مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای جذب رنگ فوشین مشخص شد و سپس مطالعه تعادلی و سنتیکی فرآیند جذب به‌منظور بررسی هرچه بیشتر این فرآیند انجام شد. درصد و ظرفیت جذب به‌ترتیب با استفاده از معادله ۱ و معادله ۲ محاسبه شد.

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i}\right) \times 100$$ معادله ۱

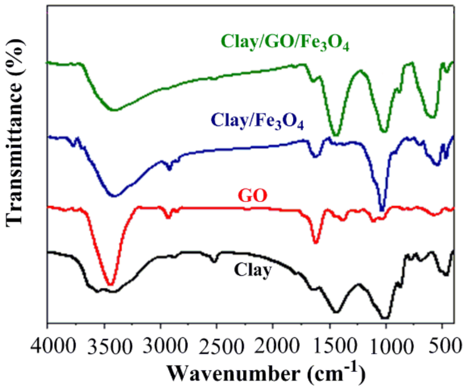
$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m}$$ معادله ۲

در این معادله‌ها R درصد جذب، q_e ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_i و C_e به‌ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگ فوشین برحسب گرم در لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و m مقدار جاذب استفاده شده برحسب گرم است. غلظت اولیه و تعادلی رنگ فوشین با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتری UV-1700 در طول موج ۵۴۷ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

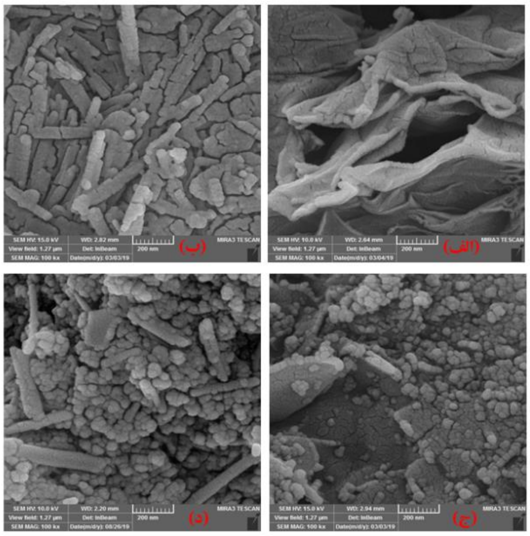
برای بررسی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌های خاک رس طبیعی، گرافن اکسید، کامپوزیت خاک رس طبیعی/Fe_3O_4، کامپوزیت خاک رس طبیعی/Fe_3O_4/GO از آنالیز FT-IR استفاده شد (شکل ۱). نتایج نشان داد که در ساختار خاک رس طبیعی، گرافن اکسید، کامپوزیت خاک رس طبیعی/Fe_3O_4، کامپوزیت خاک رس طبیعی/Fe_3O_4/GO به‌ترتیب در محدوده‌ی ۳۴۱۲cm^{-1}، ۳۴۳۷cm^{-1}، ۳۴۱۰cm^{-1} و ۳۳۹۱cm^{-1} پیک جذبی گسترده‌ای مشاهده شد که می‌تواند ناشی از ارتعاشات کششی گروه عاملی O-H در ساختار مواد مذکور باشد (ناشی از Al-OH، Si-OH و مولکول‌های آب) [۱۴]. علاوه بر پیک جذبی ذکر شده، در ساختار خاک رس طبیعی به‌ترتیب در محدوده‌های ۴۷۲cm^{-1}، ۵۳۳cm^{-1}، ۱۰۱۶cm^{-1} و ۱۴۴۰cm^{-1}مشاهده شده که می‌توانند به ارتعاشات Si-O-Mg، Si-O-Al، Si–O و کربنات ($CaCO_3$ و $Ca,Mg(CO_3)_2$) نسبت داده شود [۱۵]. همچنین در ساختار گرافن اکسید سنتز شده پیک‌های جذبی در محدوده‌های ۲۹۲۵cm^{-1}، ۱۰۲۶cm^{-1}، ۱۳۸۷cm^{-1}، ۱۱۱۸cm^{-1} و ۱۰۴۴cm^{-1}

مشاهده شده که می‌تواند به ارتعاشات کششی C-H، C-C، C=C، C-O، ارتعاشات گروه‌های کربونیل و کربوکسیل نسبت داده شود [۱۶, ۱۷]. پس از قرار گرفتن نانوذرات Fe_3O_4 و اکسید گرافن در ساختار خاک رس طبیعی محدوده و شدت پیک‌های جذبی در ساختار خاک رس طبیعی به‌طور قابل توجهی تغییر یافت که می‌تواند ناشی از برهم‌کنش بین گروه‌های عاملی موجود در سطح خاک رس طبیعی با نانوذرات آهن و گرافن اکسید باشد. علاوه براین در ساختار کامپوزیت‌های مغناطیسی ذکر شده ارتعاشات جذبی در محدوده‌های ۵۷۰cm^{-1} ظاهر شده است که ناشی از ارتعاشات Fe-O بوده و تأیید می‌کند نانوذرات Fe_3O_4 در ساختار کامپوزیت‌های مورد نظر وجود دارد [۱۸].



شکل ۱- نتایج آنالیز FT-IR

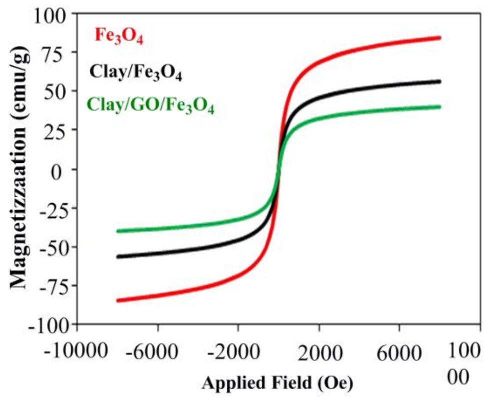
برای بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح نمونه‌ها از آنالیز SEM استفاده شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، گرافن اکسید سنتز شده دارای ساختاری لایه‌ای می‌باشد که می‌تواند به‌عنوان پل‌هایی بین ذرات خاک رس و نانوذرات Fe_3O_4 ارتباط برقرار کند (شکل ۲-الف). همچنین نتایج نشان داد که خاک رس طبیعی دارای سطحی متخلخل با منافذ و زبری مختلف می‌باشد که می‌تواند در فرآیند جذب رنگ مؤثر باشد (شکل ۲-ب). پس از قرار گرفتن نانوذرات Fe_3O_4 بر سطح خاک رس طبیعی، ذراتی با اندازه‌های مختلف و مورفولوژی تقریباً کروی مشاهده شد که این ذرات می‌توانند ناشی از تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 بر سطح خاک رس طبیعی باشد (شکل ۲-ج). علاوه بر این در ساختار کامپوزیت خاک رس/ گرافن اکسید/ Fe_3O_4، ذرات و سطوحی با اندازه‌های مختلف مشاهده شده است که این سطوح می‌تواند خاک رس و گرافن اکسید باشد همچنین ذرات نیز نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشند که بر روی آن‌ها قرار گرفته‌اند. بر این اساس می‌توان بیان نمود که نانوذرات Fe_3O_4، گرافن اکسید و خاک رس طبیعی دارای برهم‌کنش مناسب و مؤثری با یکدیگر می‌باشند ((شکل ۲-د).



شکل ۲- نتایج آنالیز SEM الف) گرافن اکسید، ب) خاک رس، ج) خاک رس/ نانوذرات آهن، د) کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$

برای بررسی و تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت‌های مغناطیسی مورد نظر از آنالیز نمونه‌سنج مغناطیسی ارتعاشی (VSM) استفاده شد (شکل ۳). نتایج حاصل نشان داد که نانوذرات Fe_3O_4 (۸۴/۳۵۶ emu/g) در مقایسه با کامپوزیت‌های خاک رس/ Fe_3O_4 (۵۶/۲۳۸ emu/g) و خاک رس/GO/ Fe_3O_4 (۳۹/۸۷۹ emu/g) دارای مقدار اشباع مغناطیس بیشتری می‌باشد. کاهش در مقدار اشباع مغناطیس کامپوزیت‌های مذکور می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی مانند

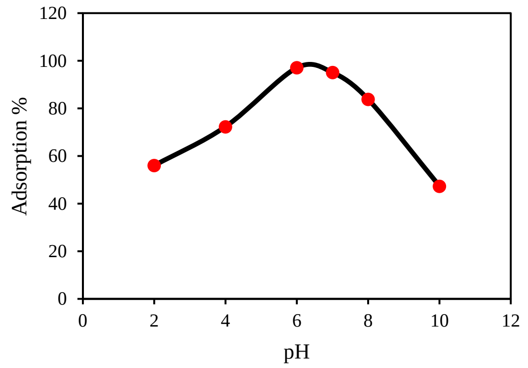
اندازه ذرات، مقدار و وجود اکسیژن موجود بر روی ذرات [۱۹] و ماتریس غیرمغناطیسی (خاک رس طبیعی و گرافن اکسید) باشد [۲۰]. همچنین با توجه به نمودارهای S شکل نمونه‌ها و مقدار اشباع مغناطیسی می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها دارای خاصیت پارامغناطیسی بوده و با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی به‌راحتی از محلول‌های آبی جداسازی می‌گردد.



شکل ۳- نتایج آنالیز VSM

تأثیر pH

از آن جایی‌pH محلول‌های آبی یکی از متغیرهای اصلی کنترل کننده فرآیند جذب است و نقش بسیار مهمی در واکنش‌های فیزیکی- شیمیایی میان جاذب و جذب‌شونده دارد. به‌طور کلی جذب تحت تأثیر بار سطحی جاذب است و بار سطحی تحت تأثیر pH محلول است [۲۱]. همچنین توزیع بار بر سطح جاذب و ویژگی‌های جاذب تحت تأثیر pH اولیه است بنابراین به‌عنوان یک متغیر مهم در فرآیند جذب در نظر گرفته می‌شود [۲۲]. همچنین pH بر فرآیند جذب آلاینده بر سطح جاذب، تعاملات و فعل و انفعالات بین سطح جاذب وآلاینده تأثیرگذار است، از این رو به منظور بررسی تأثیرpH بر درصد حذف ماده رنگ‌زای فوشین با استفاده از کامپوزیت مذکور pHهای ۲، ۴، ۶، ۷، ۸ و ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی تأثیر pH سایر متغیرهای مورد بررسی در مقادیر ثابت، دما برابر با ۲۵درجه سانتی گراد، غلظت اولیه آلاینده‌ها ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شدند. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود pH بهینه برای جذب ماده رنگ‌زای فوشین برابر ۶ می‌باشد.

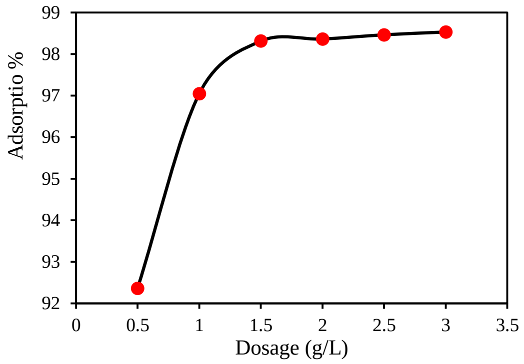


شکل ٤- نتایج تأثیر pH اولیه بر بازدهی جذب رنگ فوشین

تأثیر دوز جاذب

اثر مقدار کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ بر بازدهی جذب ماده رنگ‌زای فوشین در محدوده ۳-۰/۵ گرم بر لیتر و شرایط آزمایشگاهی دما ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه برای رنگ فوشین ۶ و همچنین زمان تماس ۳۰ دقیقه بررسی شد. نتایج مورد بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دوز جاذب بازدهی جذب افزایش یافته است. افزایش بازدهی جذب مولکول رنگ فوشین با افزایش دوز جاذب می‌تواند به افزایش سطح و سایت‌های فعال بیشتر و قابلیت دسترسی برای قرار گرفتن رنگ مذکور بر روی جاذب نسبت داده شود. اما این افزایش از مقدار ۱/۵ گرم بر لیتر به بعد بسیار اندک می‌باشد. این امر می‌تواند ناشی از دو دلیل باشد، ابتدا اینکه آلاینده موجود در محلول جذب شده و دومین علت بالا بودن مقدار جاذب در محلول سبب افزایش فعل انفعالات بین خود مولکول‌های جاذب با هم شده است. بنابراین افزایش دوز جاذب از ۱/۵ گرم بر لیتر به بعد تأثیر چشمگیری بر فرآیند جذب نداشته و از این‌رو دوز

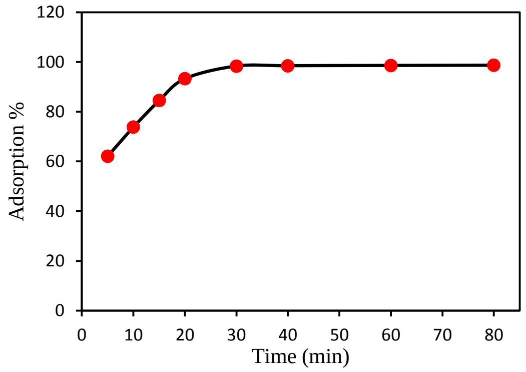
جاذب بهینه برای جذب ماده رنگ‌زای فوشین توسط کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ برابر با ۱/۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.



شکل ۵- نتایج تأثیر دوز جاذب بر بازدهی جذب رنگ فوشین

تأثیر زمان تماس

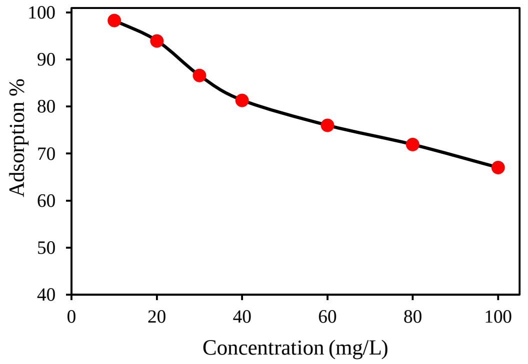
تأثیر زمان تماس بر جذب ماده رنگ‌زای فوشین در pH برابر با ۶، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و دوز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس بازده جذب مولکول رنگ فوشین توسط کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ افزایش یافته است. این امر به دلیل داشتن فرصت کافی برای قرارگیری مولکول‌های رنگ بر سطح جاذب می‌باشد. فرآیند جذب در زمان‌های اولیه تماس با سرعت بیشتری صورت گرفت که می‌تواند به وجود سایت‌های فعال غیراشباع در سطح جاذب نسبت داده شود. اما از زمان تماس ۳۰ دقیقه به بعد با افزایش زمان بازدهی جذب افزایش چشمگیری ندارد. به‌عبارت دیگر بیشترین جذب در ۳۰ دقیقه اول فرآیند اتفاق افتاده در نتیجه زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای جذب ماده رنگ‌زای فوشین توسط کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ در نظر گرفته شد.



شکل ٦- نتایج تأثیر زمان تماس بر بازدهی جذب رنگ فوشین

تأثیر غلظت اولیه ماده رنگ فوشین

به‌منظور بررسی غلظت اولیه ماده رنگ‌زای فوشین بر بازدهی فرآیند جذب با استفاده از کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ در شرایط بهینه و از غلظت ۱۰ppm تا ۱۰۰ppm آزمایشات انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگ فوشین بازدهی جذب کاهش یافته است. این امر به دلیل رقابت مولکوهای رنگ برای قرار گرفتن روی سایت‌های فعال جاذب می‌باشد. زیرا زمانی که غلظت رنگ افزایش می‌یابد این رقابت افزایش یافته و از طرف دیگر سایت‌های فعال جاذب در غلظت‌های بالا اشباع می گردند.

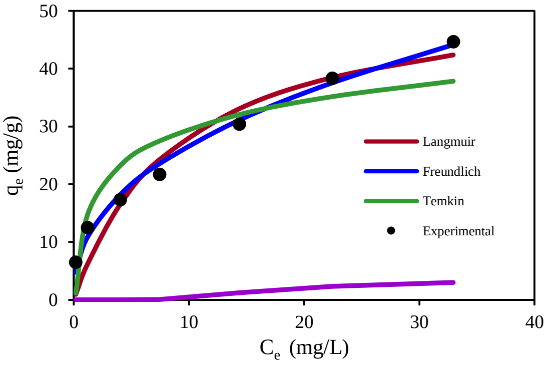


شکل ۷- نتایج تأثیر دوز جاذب بر بازدهی جذب رنگ فوشین

مطالعه تعادلی

در مطالعه تعادلی به بررسی مدل‌های مختلف ایزوترمی پرداخته شد. یک مدل ایزوترمی با ثابت‌های مشخص،

ویژگی‌های جاذب و ظرفیت جذب جاذب را نشان می‌دهد [۲۳]. به منظور بررسی رفتار ایزوترمی فرآیند جذب رنگ فوشین از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فرندلیچ، تمکین و دوبینین-رادش کوویچ (D-R) استفاده شد. نتایج حاصل در **Error! Reference source not found.** و **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بهترین مدل برای بیان رفتار تعادلی فرآیند جذب ماده رنگ‌زای فوشین با استفاده از جاذب مذکور، مدل فرندلیچ است. فرضیات اساسی این مدل عبارتند از چند لایه بودن جذب و هتروژن بودن انرژی سایت‌های جذب می‌باشد. بنابراین در مطالعه حاضر نیز سایت‌های فعال موجود بر سطح جاذب هتروژن بوده و جذب به‌صورت چند لایه اتفاق می‌اُفتد [۲۴]. علاوه بر این بر اساس مقادیر پارامترهای n، R_L و E فرآیند جذب رنگ فوشین توسط جاذب مذکور به‌صورت فیزیکی و مطلوب است.



شکل ۸- نتایج مطالعه تعادلی

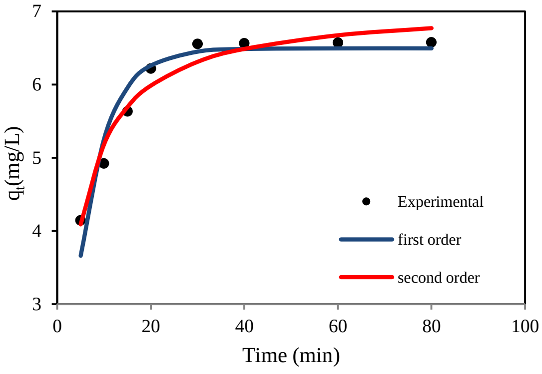
جدول ۱- نتایج مطالعه تعادلی

مقدار	پارامترها	مدل‌ها
۵۴/۱۶	q_m(mg/g)	لانگمویر
۰/۱۰۹۱	k_L (L/mg)	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$
-۰/۴۷۸ ۰/۰۸۴۰	R_L	
۰/۹۲۲	R^2	$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_t}$
۲/۳۶۸	n	فرندلیچ
۱۰/۰۹	k_f ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$)	$q_e = k_f C_e^{1/n}$
۰/۹۹	R^2	
۰/۱۱۲۸۸۱	E (KJ/mol)	(D-R)
۳/۷۲۹	q_m (mg/g)	$q_e = q_m \exp\left(-\beta\left(RT \ln\left(1 + \left(1/C_e\right)\right)\right)^2\right)$
۳۹/۲۴	βx10^{-6}(mol^2/J^2)	
۰/۷۲۶۳	R^2	$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$
۶/۹۵	B	تمکین
`۶/۹۷۸	A_T(L/g)	$q_e = B \ln(A_T C_e)$
۰/۸۵۹۸	R^2	

مطالعه سنتیکی

سرعت فرآیند شیمیایی و متغیرهای مؤثر بر سرعت با مطالعه سینتیکی بررسی می‌شوند. از آن جایی که یکی از پارامترهای بیان‌کننده کارآیی جاذب سرعت به جذب آلاینده توسط آن است در نتیجه مطالعه سینتیکی حاوی اطلاعات مفیدی از نحوه عمل جاذب در فرآیند جذب سطحی است. در مطالعه حاضر به‌منظور انجام مطالعه سنتیکی فرآیند جذب رنگ فوشین با استفاده از کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ مدل‌های سنتیکی شبه درجه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۹ و جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود سینتیک شبه درجه دوم استفاده شده دارای ضریب همبستگی(R^2) بالاتری می‌باشد که نشان می‌دهد فرآیند جذب مولکول رنگ فوشین با استفاده از کامپوزیت ذکر شده از مدل سنتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند. ظرفیت جذب محاسبه شده با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم به مقدار تجربی نزدیک‌تر و بیشتر از آن است، بنابراین، می‌توان بیان کرد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با مدل سنتیکی شبه درجه اول توانایی بهتری درتوصیف رفتار سینتیکی فرآیند جذب دارد، و رفتار سینتیکی فرآیند جذب مولکول رنگ

فوشین توسط کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ ازمدل سنتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند [۱۳, ۲۵, ۲۶].



شکل ۹- نتایج مطالعه تعادلی

جدول ۲- نتایج مطالعه تعادلی

مدل‌های سنتیکی	پارامترها	مقدار
شبه درجه اول	$q_{e.\ Cal}$(mg/g)	۶/۴۹۴
	k_1(1/min)	۰/۱۶۵۹
$q_t = q_e(1-e^{-k_1 t})$	R^2	۰/۹۱۹۳
	RMSE	۰/۲۸۳۹
شبه درجه دوم	$q_{e.\ Cal}$(mg/g)	۷/۰۸
	k_2(g/mg.min)	۰/۰۳۸۵۶
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t}$	R^2	۰/۹۵۹۵
	RMSE	۰/۲۰۱
تجربی	q_e	۶/۵۷۷

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر به منظور جذب و حذف ماده رنگ‌زای فوشین از محلول‌های آبی کامپوزیت مغناطیسی $Clay/GO/Fe_3O_4$ سنتز شد. کامپوزیت سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR، SEM و VSM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آنالیزها نشان داده کامپوزیت مورد نظر با مؤفقیت سنتز شده و دارای اشباع مغناطیسی برابر با 56/238 emu/g می‌باشد. به‌منظور بررسی توانایی جذب رنگ فوشین توسط کامپوزیت مورد نظر آزمایشات جذب به‌صورت دسته‌ای انجام شد. تأثیر pH اولیه، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بر بازدهی جذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشینه درصد جذب برابر با ۹۸/۳۱٪ در شرایط pH، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه برابر با ۶، ۱/۵ گرم بر لیتر، ۳۰ دقیقه و ۱۰ میلی گرم بر لیتر اتفاق افتاده است. به‌منظور بررسی تعادلی و سنتیکی فرآیند جذب از مدل‌های رایج استفاده شد. نتایج مطالعه تعادلی و سنتیکی نشان داد که مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و سنتیک شبه درجه دوم برای بیان فرآیند جذب رنگ فوشین توسط کامپوزیت $Clay/GO/Fe_3O_4$ مناسب هستند.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله نویسندگان مقاله فوق مراتب سپاس و قدردانی خود را از مسئولان آزمایشگاه‌های خدماتی دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز ابراز می‌دارند.

منابع

[1] Liu W., Fan C. , Zong Z., Li N., Ma K., Zhu B., Zhang X., Fan Y. Two Co (Ⅱ)-based metal organic frameworks for highly efficient removal of azo dyes from aqueous environment: Synthesis, selective adsorption and adsorption mechanism, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 603: 125236 (2020).
[2] Lokhande V.H., Kudale S., Nikalje G., Desai N., P. Suprasanna, Hairy root induction and phytoremediation of textile dye, Reactive green 19A-HE4BD, in a halophyte, Sesuvium portulacastrum (L.) L, Biotechnology Reports, 8: 56-63 (2015).
[3] Durmus Z.,. Kurt B.Z, Durmus A. Synthesis and characterization of graphene oxide/zinc oxide (GO/ZnO) nanocomposite and its utilization for photocatalytic degradation of basic fuchsin dye, ChemistrySelect, 4(1): 271-278 (2019).

[۴] عمادی، معصومه، زارع، محمدعلی، جداسازی رنگ بازی فوشین از آب‌های آلوده با کاربرد پوسته برنج به عنوان یک جاذب زیستی ارزان. نشریه مهندسی منابع آب، ۴(۱۱): ۸۷ تا ۹۸ (۱۳۹۰).

[5] Juang R.-S., Yei Y.-C., Liao C.-S., Lin K.-S., Lu H.-C., Wang S.-F., Sun A.-C. Synthesis of magnetic Fe3O4/activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 90: 51-60 (2018).

[6] Demircivi P., Application of Adsorption Methods for Boron Uptake, Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water, Springer, 4(5): 313-322 (2021).

[7] Oliveira L.C., Rios R.V., Fabris J.D. , Sapag, V.K. Garg K., Lago R.M., Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Applied Clay Science, 22(4): 169-177 (2003).

[8] Srinivasan R., Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water, Advances in Materials Science and Engineering, 2011: 1-17 (2011).

[9] Bazargan-Lari R., Zafarani H.R. M.E. Bahrololoom, A. Nemati, Removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45(4): 1642-1648 (2014).

[10] Acisli O., Khataee A., Karaca S., Sheydaei M. Modification of nanosized natural montmorillonite for ultrasound-enhanced adsorption of Acid Red 17, Ultrasonics sonochemistry, 31: 116-121 (2016).

[11] Wu Q. , Zhao G. , Feng C., Wang C., Wang Z. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the extraction of carbamate pesticides from environmental water samples, Journal of Chromatography A, 1218(44): 7936-7942 (2011).

[12] Peng W. , Li H., Liu Y., Song S., Adsorption of methylene blue on graphene oxide prepared from amorphous graphite: effects of pH and foreign ions, Journal of Molecular Liquids, 221: 82-87 (2016).

[13] Sohrabi N. , Mohammadi R., Ghassemzadeh H.R. , Heris S.S.S., Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of diazinon adsorption from water by clay/GO/Fe_3O_4: Modeling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network, Journal of Molecular Liquids, 328: 115384 (2021).

[14] Taha A., Shreadah M.A. , Ahmed A., Heiba H.F., Multi-component adsorption of Pb (II), Cd (II), and Ni (II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(1): 1166-1180 (2016).

[15] Eloussaief M. , Kallel N., Yaacoubi A., Benzina M., Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, 168(3): 1024-1031 (2011).

[16] Chang X., Wang Z., Quan S., Xu Y., Jiang Z., Shao L. Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrodione (PVP) on poly (vinylylidenefluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane performance, Applied Surface Science, 316: 537-548 (2014).

[17] Tayyebi A., Outokesh M., Moradi S., Doram A., Synthesis and characterization of ultrasound assisted “graphene oxide–magnetite” hybrid, and investigation of its adsorption properties for Sr (II) and Co (II) ions, Applied Surface Science, 353: 350-362 (2015).

[18] Shafiee M., Foroutan R., Fouladi K., Ahmadlouydarab M., Ramavandi B., Sahebi S., Application of oak powder/Fe3O4 magnetic composite in toxic metals removal from aqueous solutions, Advanced Powder Technology, 30(3): 544-554 (2019).

[19] Foroutan R. , Ahmadlouydarab M., Ramavandi B., Mohammadi R. Studying the physicochemical characteristics and metals adsorptive behavior of CMC-g-HAp/Fe3O4 nanobiocomposite, Journal of environmental chemical engineering, 6(5): 6049-6058. (2018)

[20] Zhao F., Tang W.Z., Zhao D., Meng, D., M Yin. Sillanpää, Adsorption kinetics, isotherms and mechanisms of Cd (II), Pb (II), Co (II) and Ni (II) by a modified magnetic polyacrylamide microcomposite adsorbent, Journal of Water Process Engineering 4: 47-57 (2014).

[21] Gupta V., Rastogi A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga Oedogonium hatei from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 163(1): 396-402 (2009).

[22] Ma Y.-X., Xing D., Shao W.-J., Du X.-Y., La P.-Q., Preparation of polyamidoamine dendrimers functionalized magnetic graphene oxide for the adsorption of Hg (II) in aqueous solution, Journal of colloid and interface science, 505: 352-363 (2017).

[23] Akinyeye O.J., Ibigbami T.B., Odeja O.O., Sosanolu O.M. Evaluation of kinetics and equilibrium studies of biosorption potentials of bamboo stem biomass for removal of Lead (II) and Cadmium (II)

ions from aqueous solution, African Journal of Pure and Applied Chemistry, 14(2): 24-41 (2020).
[24] Chang Y.S., Au P.I., Mubarak N.M., Khalid M., Jagadish P. , Walvekar R., Abdullah E.C., Adsorption of Cu (II) and Ni (II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite, Environmental Science and Pollution Research, 27(26): 33270-33296 (2020).
[25] Yadav S.K., Singh D.K., Sinha S. Chemical carbonization of papaya seed originated charcoals for sorption of Pb (II) from aqueous solution, Journal of environmental chemical engineering, 2(1): 9-19 (2014).
[26] Eltaweil A., Mohamed H.A., Abd El-Monaem E.M., El-Subruiti G. Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms, Advanced Powder Technology, 31(3): 1253-1263 (2020).

Adsorption of Fuchsin Dye from Aqueous Solution Using Clay/GO/Fe_3O_4 Composite

Hossein Rasoli [a], **Negin Sohrabi** [a,b], **Reza Mohammadi** [a*]

[a] *Polymer Research Laboratory, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

[b] *Department of Biosystem Engineering, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

Abstract:

Due to the fact that surface water pollution by different dyes endangers the ecosystem and human health. In this research, the application of Clay/GO/Fe_3O_4 composite was studied for adsorption the fuchsin cationic dye from aqueous solution. The prepared composite was characterized by various techniques such as FT-IR, SEM, and VSM analyzes. The results of these analyzes showed that the adsorbent was successfully synthesized. The effect of different experimental parameters such as pH, contact time, initial dye concentration and adsorbent dose on adsorption percentage was investigated. The results showed that the maximum amount of adsorption was 98.31% at 25 °C, while pH, initial concentration, contact time, and adsorbent dose were 6, 10 ppm, 30 min, and 1.5 g/L, respectively. The equilibrium and kinetic study of the adsorption process showed that the Freundlich isotherm model and pseudo second order kinetic model was suitable to express the fuchsin absorption process by Clay/GO/Fe_3O_4 composite.

Keywords: Fushsin; Graphene oxide; Clay, Isotherms; kKinetics; Adsorption

*Corresponding author: r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۶۱

مطالعه حذف رنگ سافرانین با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال AC/Fe_3O_4

ساحل ثانی خانقاه، صمد امانی نظرلو، رضا محمّدی*

آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در این مطالعه کامپوزیت AC/Fe_3O_4 سنتز و در جذب رنگ سافرانین از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای SEM، VSM و XRD برای مطالعه خصوصیات جاذب قبل و بعد از جذب مورد استفاده قرار گرفت و نتایج این آنالیزها نشان داد که جاذب مورد نظر با موفقیت سنتز شده است. اثر پارامترهای مختلف آزمایشی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و دوز جاذب بر بازدهی جذب رنگ سافرانین توسط کامپوزیت مذکور و همچنین مطالعات تعادلی و سنتیکی نیز بررسی شد. شرایط بهینه برای حذف رنگ سافرانین با استفاده از کامپوزیت AC/Fe_3O_4 بدین صورت می‌باشد، pH برابر با ۷، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه به ترتیب برابر با ۱/۵ گرم بر لیتر، ۴۰ دقیقه، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر. مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و سنتیک شبه درجه دوم برای بیان فرآیند جذب رنگ سافرانین توسط کامپوزیت AC/Fe_3O_4 مناسب هستند.*

واژه های کلیدی: *سافرانین، AC/Fe_3O_4، ایزوترم، سنتیک، جذب سطحی*

مقدمه

آلودگی آب توسط فاضلاب‌های صنعتی تهدیدی برای زندگی انسان و آبزیان است و یک مشکل بزرگ زیست محیطی محسوب می‌شود [۱]. فاضلاب صنعتی شامل مخلوطی از پالپ‌های کارخانه‌ای مسموم، مواد فعال‌کننده سطح، روغن، مواد آلی، فلزات سنگین، نمک‌ها و مواد رنگی که باعث نگرانی‌های شدید زیست محیطی در سراسر جهان می‌شود [۲]. در میان تمام گروه‌های رنگ (آنیونی، کاتیونی، غیریونی و زوئتریونیک)، رنگ‌های کاتیونی سمی‌تر هستند [۳]. رنگ‌ها اساساً سبب مشکلاتی مانند اگزما، درماتوزهای پوستی و واکنش‌های آلرژیک در تمامی موجودات زنده می‌شوند. طولانی مدت در معرض آلودگی‌های رنگی بودن به‌طور ویژه بر ریه‌ها، کبد، سیستم ایمنی بدن، سیستم گردش خون و سیستم‌های تولید مثل حیوانات و انسان‌ها شده و تأثیر زیادی بر فعالیت فتوسنتز در موجودات زنده دریایی دارند [۴]. روش‌های مورد استفاده برای حذف مولکول‌های رنگ از محلول‌های آبی به سه روش بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم‌بندی می شوند.

تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های صنعتی شامل روش‌های قارچی و میکروبی (تجزیه و جذب) می‌باشد که از دیدگاه اقتصادی روشی مناسب است. با این حال این روش به علت نیاز

*r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

به امکانات خاص و هم‌چنین ناتوانی در تجزیه ترکیبات پیچیده (که رنگ‌های سنتزی یکی از آن‌ها هستند) برای تصفیه پساب‌های حاوی مولکول‌های رنگ کمتر استفاده می‌شوند [۵].

روش‌های شیمیایی شامل روش‌های انعقاد و لخته‌سازی [۶]، اکسیداسیون [۷] و الکتروشیمیایی [۸] می‌باشند. این روش‌ها غالباً روش‌های گران قیمتی محسوب می‌شوند. روش‌های فیزیکی شامل روش‌های فیلتراسیون غشایی (میکرو و نانو فیلترها و اسمز معکوس) و جذب سطحی می‌شود. روش جذب یکی از کارآمدترین و متنوع‌ترین روش‌ها برای تصفیه فاضلاب است. روش جذب به علت ارزانی و سهولت بهره‌برداری روشی مؤثر برای حذف مولکول‌های رنگ می‌باشد. استفاده از جاذب‌هایی مانند کربن فعال اثربخشی زیادی برای حذف مولکول‌های رنگ دارند [۹]. کربن فعال به گروهی از مواد کربنی متخلخل و دارای سطح داخلی بالا گفته می‌شود که به دلیل مساحت داخلی قابل توجه، ساختار متخلخل و منفذی، ظرفیت جذب بالا، قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح و همچنین قیمت پایین در مقایسه با جاذب‌های غیر آلی مانند زئولیت یک ماده منحصربه‌فرد می‌باشد. کاربرد مهم و قابل توجه آن‌ها در جداسازی بو، رنگ، مزه‌های غیر دلخواه از آب، بازیافت حلال، تصفیه هوا به‌ویژه در رستوران‌ها، صنایع غذایی و شیمیایی می‌باشد. اصطلاح کربن فعال نشان دهنده‌ی یک سری از مواد جذب کننده سطحی، با جنسی کربنی و شکل کریستالی می‌باشد که در ساختار داخلی آنها منافذ زیادی وجود دارد. که دارای انواع مختلفی مانند کربن فعال پودری، گرانول و اکسترود یا میله‌ای می‌باشد.

در مطالعه حاضر کامپوزیت AC/Fe_3O_4 سنتز و برای حذف رنگ سافرانین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این مطالعه می‌تواند در طراحی سیستم‌ها و فرآیندهای تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد رنگ‌زا استفاده شود.

بخش تجربی

مواد و محلول‌ها

کلرید فریک ۹۷٪ ($FeCl_3$)، آهن کلرید ۹۸٪ ($FeCl_2$)، هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH، ۳۰٪-۲۸٪) و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک آلمان خریداری شد و همه این مواد شیمیایی همانطور که خریداری شده بودند مورد استفاده قرار گرفتند. به‌منظور تهیه محلول‌های آبی حاوی رنگ سافرانین محلول مادر با آب مقطر رقیق شد و برای تنظیم pH محلول‌های مورد نظر از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسیدکلریدریک با غلظت ۱ مولار استفاده شد. قابل ذکر است که در مطالعه حاضر، برای تهیه محلول‌ها در تمامی مراحل از آب مقطر استفاده گردید.

سنتز جاذب

هسته خرما چندین مرحله با آب مقطر شسته شده و ناخالصی‌های باقی‌مانده بر سطح آن با استفاده از چاقو جدا شدند. سپس هسته‌های تمیز به مدت ۲ ساعت درون آون با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت، تا خشک شوند و سپس کاملاً پودر شدند. برای فعال سازی پودر حاصل در محلول سدیم هیدروکسید قرار داده شد. سپس کربن فعال حاصل از محلول جدا شده و در کوره با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت، پس از زمان مذکور پودر حاصل در دمای محیط قرار گرفت تا کاملاً سرد شود و چندین مرحله با آب مقطر شسته شد تا pH آن به ۷- ۶/۵ برسد و خنثی شود.

ابتدا ۰/۲ گرم کربن فعال تولیده شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به‌مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک پخش شد. سپس ۱/۴۱ گرم $FeCl_3$ و ۰/۵۵ گرم $FeCl_2$ تحت هم‌زدن شدید به مخلوط بالایی اضافه شد. سپس با NH_4OH به‌صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه شد تا pH به ۱۱ برسد. بعداز ۶۰ دقیقه رسوب حاصل با استفاده از یک آهنربای خارجی جمع‌آوری شده و چندین مرحله با آب دیونیزه و اتانول شسته و سرانجام، نانوکامپوزیت بدست آمده را در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

بررسی جاذب

برای بررسی خواص و ویژگی‌های سطحی جاذب از آنالیزهای مختلفی استفاده شده است. آنالیز SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM- TESCAN MIRA3-FEG) گرفته و برای بررسی سطح و تغییرات سطحی کامپوزیت مورد نظر استفاده شد. برای بررسی و تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت مورد نظر از روش مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده گردید. فازهای کریستالی و اندازه کریستال‌های جاذب مورد نظر با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت.

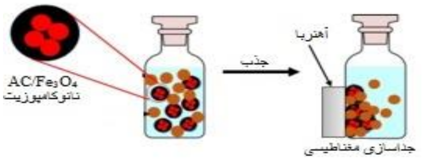
آزمایشات جذب

آزمایشات جذب رنگ سافرانین توسط AC/Fe_3O_4 به‌صورت دسته‌ای و در حجم‌های ۵۰ میلی‌لیتر انجام شد. بدین منظور تأثیر متغیرهای pH اولیه، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه بر درصد جذب رنگ سافرانین مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی کمی مقدار رنگ جذب شده توسط جاذب مذکور از دستگاه اسپکتروفتومتر مجهز به UV (Shimadzu UV-1700 pharma Spectrophotometer) استفاده شد (شکل ۱). درصد جذب رنگ سافرانین توسط کامپوزیت AC/Fe_3O_4 و ظرفیت جذب آن با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد.

$$\% R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (۱)$$

$$q = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (۲)$$

در این معادله‌ها C_i و C_t غلظت اولیه و غلظت در زمان t رنگ سافرانین بر حسب میلی‌گرم برلیتر، R درصد جذب، V حجم محلول حاوی رنگ بر حسی لیتر، m مقدار جاذب استفاده شده بر حسب گرم می‌باشد.



شکل ۱- طرح‌واره آزمایش های جذب

علاوه بر این به‌منظور بررسی هرچه بیشتر فرآیند جذب مطالعه تعادلی و سنتیکی فرآیند جذب انجام شد. مدل‌های تعادلی لانگمویر، فرندلیچ، دوبینین- رادش‌کوویچ و تمکین برای بررسی تعادلی فرآیند ارزیابی شدند. همچنین مدل‌های سنتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به منظور مطالعه سنتیک فرآیند بررسی شدند.

نتایج و بحث

نتایج شناسایی کامپوزیت AC/Fe_3O_4

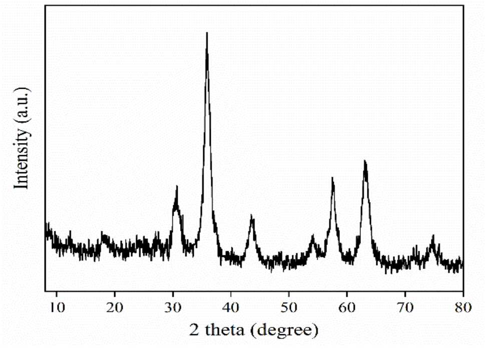
آنالیز XRD برای بررسی AC/Fe_3O_4 در محدوده‌ی ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌هایی با شدت‌های مختلف در ساختار کامپوزیت ظاهر شده که نشان دهنده‌ی فازهای کریستالی و نیمه کریستالی در ساختار کامپوزیت مذکور می‌باشد و براساس آن می‌توان نتیجه گرفت که ساختار آن به‌صورت کریستالی است. در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به AC/Fe_3O_4 در زاویه پراش $2\theta(°)$ برابر با ۲۰/۳۰ و ۴۳/۶۰ پیک‌هایی مشاهده می‌شود که به‌ترتیب می‌توانند نشان دهنده فازهای کریستالی (۰۰۲) و (۰۰۱) مربوط به ساختار گرافیت موجود در کربن فعال باشد که در مطالعات سایر محققان نیز تأیید شده است [۱۰-۱۲]. همچنین در این ساختار پیک‌های دیگری در محدوده $2\theta(°)$ برابر با ۲۹/۶۵ (۲۲۰)، ۴۰/۱۵ (۲۲۲) و ۶۴/۹۰ (۴۴۰) مشاهده می‌گردد که می توانند به علت وجود کربن فعال در این ساختار باشند [۱۰, ۱۳]. به‌علاوه در ساختار

کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe_3O_4 پیک‌های دیگری در محدوده 2θ برابر با °۳۰/۴۰، °۳۵/۸۵، °۴۳/۵۰، °۵۳/۹۵، °۵۷/۴۵ و °۶۳/۲۵ وجود دارند که به‌ترتیب به فازهای کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) موجود در نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نسبت داده می‌شوند و حاکی از آن است، که نانوذرات Fe_3O_4 تشکیل شده در کربن فعال از نوع اسپنل مکعبی معکوس می‌باشند [۱۴, ۱۵]. علاوه بر این با استفاده از رابطه دبای شرر (معادله ۴) و محیط نرم‌افزار HighScore Plus اندازه کریستال‌ها برای کامپوزیت AC/Fe_3O_4 به‌ترتیب برابر با ۱۷ نانومتر محاسبه شد.

در این معادله (°) θ زاویه‌ی پراش، (Å) λ طول موج منبع

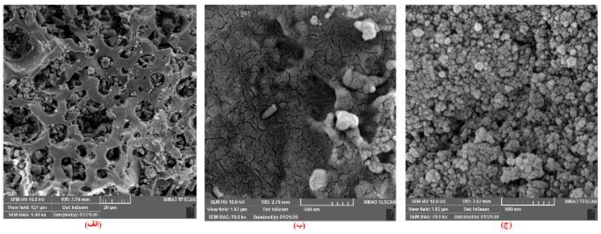
$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۱)$$

آندی استفاده شده (در مطالعه حاضر آند مس و طول موج آن برابر با ۱/۵۴ انگستروم)، β پهنای واقعی پیک شاخص (پهنای پیک در نصف ارتفاع)، k ثابت شرر که مقدار آن بین ۰/۸۷ تا ۱ متغیر بوده اما معمولاً ۰/۹ لحاظ می‌گردد و L اندازه کریستال‌ها که این پارامتر نیز بر حسب انگستروم محاسبه و سپس به نانومتر تبدیل گردید.



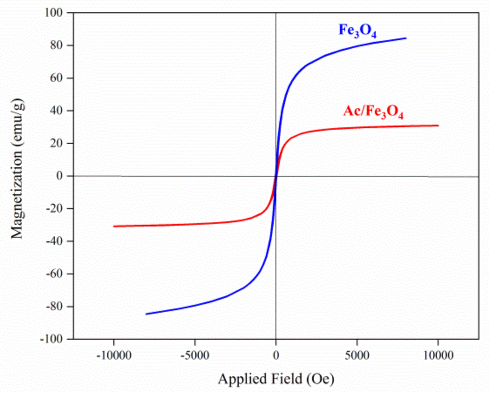
شکل ۲- نتایج آنالیز XRD کامپوزیتAC/Fe_3O_4

مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی کربن فعال حاصل از هسته خرما و کامپوزیت AC/Fe_3O_4 با استفاده از آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کربن فعال تولیدی از هسته خرما دارای سطحی کاملاً متخلخل و ناهمگن می‌باشد که این امر می‌تواند در فرآیندهای جذب سطحی نقش مؤثری داشته باشد. پس از قرار گرفتن نانوذرات Fe_3O_4 بر سطح کربن فعال، ذراتی کروی روی سطح مشاهده می‌گردد که این ذرات می‌توانند ناشی از تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 بر سطح کربن فعال باشد که موجب ایجاد تغییرات سطحی و ناهمواری سطح گردیده است.



شکل ۳- نتایج آنالیز SEM الف و ب) کربن فعال، ج) نانوکامپوزیت AC/Fe_3O_4

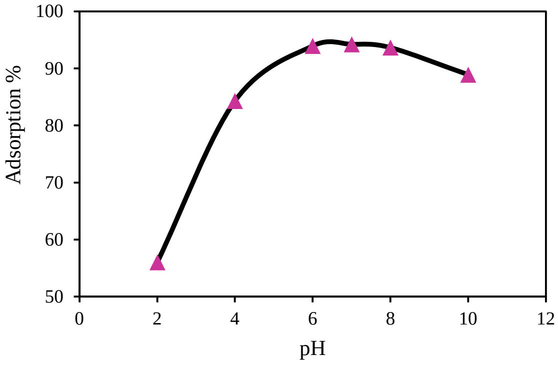
برای بررسی و تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت مغناطیسی مورد نظر از آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده شد (شکل ۴). نتایج نشان می‌دهد که بازماندگیو وادارندگی نمونه‌ها صفر است زیرا نمودارها کاملاً متقارن بوده و دقیقاً از مبداء مختصات عبور کرده‌اند. این نتایج حاکی از آن است که نانو ذرات و کامپوزیت مورد بررسی سوپرپارامغناطیس هستند بنابراین جداسازی مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد آن‌ها امکان‌پذیر است [۱۶, ۱۷]. علاوه بر این نتایج نشان داد که نانوذرات Fe_3O_4 (۸۴/۳۶ emu/g) در مقایسه با کامپوزیت AC/Fe_3O_4 (۳۰/۹۳ emu/g) دارای مقدار اشباع مغناطیسی بیشتری می‌باشد. کاهش در مقدار اشباع مغناطیس کامپوزیت مذکور می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی مانندپوشش دهی بالای Fe_3O_4 با ماتریس غیرمغناطیسی (کربن فعال) باشد [۱۸, ۱۹].



شکل ٤- نتایج آنالیز VSM

نتایج تأثیر pH

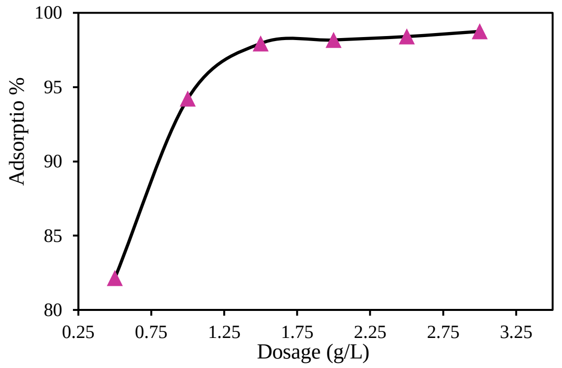
pH اولیه محلول توزیع بار سطحی جاذب و ویژگی‌های جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین pH به عنوان یک پارامتر مهم در فرآیند جذب در نظر گرفته می‌شود. همچنین pH در مقدار جذب آلاینده بر سطح جاذب و واکنش‌های بین جاذب و آلاینده، تأثیرگذار است به همین منظور در مطالعه حاضر تأثیر pHهای ۲ تا ۱۰ بر بازدهی جذب رنگ سافرانین توسط کامپوزیت AC/Fe_3O_4 بررسی شد. در بررسی تأثیر pH، دیگر پارامترها از جمله زمان تماس، دما، دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ، ثابت در نظر گرفته شد. اثر pH بر بازدهی جذب رنگ سافرانین با استفاده از کامپوزیت جذب AC/Fe_3O_4 در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به نتایج بازده جذب رنگ سافرانین با جاذب ذکر شده، با افزایش pH تا ۷، افزایش یافته و پس از آن کاهش می‌یابد. در نتیجه pH بهینه برای فرآیند جذب رنگ سافرانین توسط جاذب مذکور ۷ می‌باشد.



شکل ٥- نتایج بررسی تأثیر pH اولیه بر درصد جذب رنگ سافرانین

تأثیر دوز جاذب

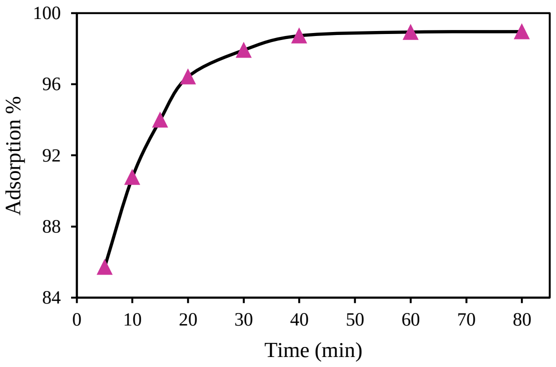
دوز جاذب ظرفیت جاذب را برای غلظت اولیه معین محلول رنگ تعیین می‌کند. اثر مقدار کامپوزیت AC/Fe_3O_4 بر جذب مولکول‌های رنگ سافرانین در محدوده‌ی ۰/۵ تا ۳ گرم بر لیتر در pH بهینه و زمان تماس ۳۰ دقیقه بررسی شد. بر اساس شکل با افزایش میزان دوز جاذب، درصد جذب هم افزایش می‌یابد و دوز جاذب بهینه ۱/۵ گرم بر لیتر می‌باشد که دارای درصد جذب ۹۷/۹۳ است. افزایش بازدهی جذب مولکول رنگ سافرانین با افزایش دوز جاذب می‌تواند به افزایش سطح و سایت‌های فعال بیشتر و قابلیت دسترسی برای قرار گرفتن رنگ مذکور بر روی جاذب نسبت داده شود (شکل ۶).



شکل ٦- نتایج بررسی تأثیر دوز جاذب بر درصد جذب رنگ سافرانین

نتایج تأثیر زمان تماس

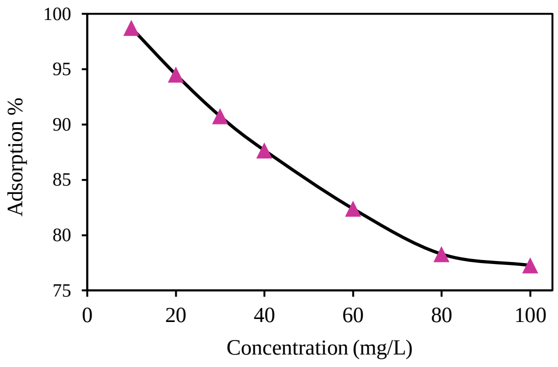
زمان یک پارامتر بسیار مهم در فرآیند جذب می‌باشد که تأثیر زیادی بر هزینه‌های آزمایش دارد. با بررسی زمان تماس می‌توان مناسب‌ترین زمانی که در آن بازدهی در شرایط بهینه خود قرار دارد را گزارش نمود. اطلاعات جذب در شکل ۷ نشان می‌دهد که میزان جذب با زمان متغییر است. زمان تماس ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه در pH برابر با ۷، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دوز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت و زمان بهینه برای جذب رنگ سافرانین توسط جاذب AC/Fe_3O_4 زمان ۴۰ دقیقه می‌باشد و بعد از این زمان سیری ثابت خواهد داشت. علت این امر به دلیل داشتن فرصت کافی برای قرارگرفتن مولکول‌های رنگ بر سطح جاذب می‌باشد. فرآیند جذب در زمان‌های اولیه تماس با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد که می‌تواند به وجود سایت‌های فعال غیراشباع در سطح جاذب نسبت داده شود.



شکل ۷- نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر درصد جذب رنگ سافرانین

نتایج تأثیر غلظت اولیه

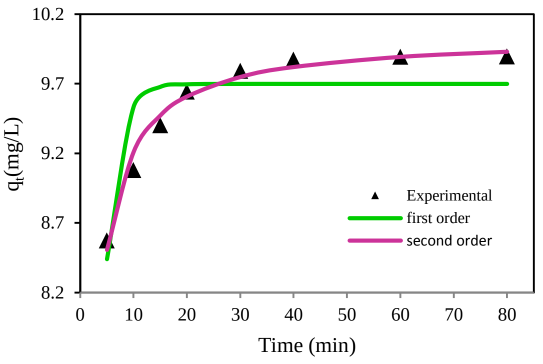
به‌منظور بررسی غلظت اولیه ماده رنگ‌زای سافرانین بر بازدهی فرآیند جذب با استفاده از کامپوزیت در شرایط بهینه و از غلظت ۱۰ppm تا ۱۰۰ppm آزمایشات انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگ سافرانین بازدهی جذب کاهش یافته است. این امر به دلیل رقابت مولکول‌های رنگ برای قرار گرفتن روی سایت‌های فعال جاذب می‌باشد. زیرا زمانی که غلظت رنگ افزایش می‌یابد این رقابت افزایش یافته و از طرف دیگر سایت‌های فعال جاذب در غلظت‌های بالا اشباع می‌گردند.



شکل ۸- نتایج بررسی تأثیر غلظت اولیه بر درصد جذب رنگ سافرانین

مطالعه سینتیکی

مطالعه سنتیکی فرآیند جذب رنگ سافرانین با استفاده از در این مطالعه به منظور تعیین مکانیسم واکنش و کنترل فرآیندهای جذب سطحی انجام شد. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم در pH و دوز جاذب بهینه، در زمان‌های تماس و غلظت‌های اولیه ذکر شده، میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که فرآیند جذب رنگ سافرانین روی سطح نانوذرات مغناطیسی AC/Fe_3O_4 از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند که بیانگر یک مکانیسم جذب شیمیایی است. معادله‌ی مدل سنتیکی شبه درجه دوم نشان دهنده مقدار ظرفیت جذبی تعادلی (q) برابر با ۱۰/۰۴ میلی‌گرم بر گرم و مقدار ثابت سرعت مرتبه‌ی دوم (k_2) در برابر با ۰/۱۱۰۴ گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است.



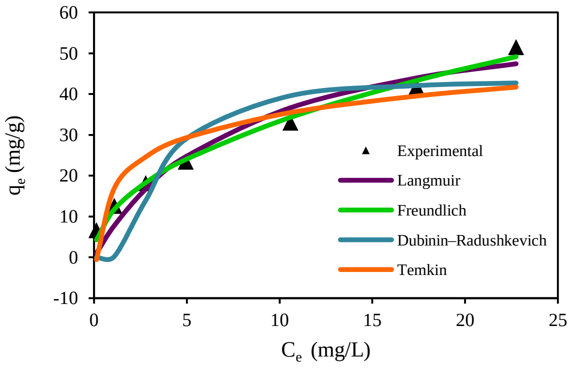
شکل ۹- نمودارهای مدل‌های سنتیکی

جدول ۱- نتایج مطالعه سنتیکی

مدل‌های سنتیکی	پارامترها	مقدار
شبه درجه اول	$q_{e.Cal}$(mg/g)	۹/۶۹۹
	k_1(1/min)	۰/۴۰۸۴
$q_t = q_e(1-e^{-k_1 t})$	R^2	۰/۷۳۷
	RMSE	۰/۲۶۵
شبه درجه دوم	$q_{e.Cal}$(mg/g)	۱۰/۰۴
	k_2(g/mg. min)	۰/۱۱۰۴
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t}$	R^2	۰/۹۷۹
	RMSE	۰/۰۷۴۸۱
تجربی	q_e	۹/۸۹۶

مطالعه تعادلی

خصوصیات جذب و داده‌های تعادل (ایزوترم‌های جذب) نحوه تعامل آلاینده‌ها با مواد جاذب را توصیف می‌کنند [۲۰]. به منظور بررسی رفتار ایزوترمی فرآیند جذب رنگ سافرانین، داده‌های تعادلی در محدوده غلظت ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و رفتار ایزوترمی فرآیند جذب با استفاده از مدل های ایزوترمی لانگمویر، فرندلیچ، تمکین و دوبینین-رادش کوویچ (D-R) مورد مطالعه قرار گرفت. از میان مدل‌های ذکر شده برای بیان رفتار تعادلی فرآیند جذب، مدل ایزوترمی فرندلیچ مناسب‌تر می‌باشد. در این فرآیند مقادیر پارامترهای n، R_L و E در جذب رنگ سافرانین نشان دهنده فیزیکی و مطلوب بودن فرآیند جذب است. علاوه بر این انرژی سایت‌های فعال بر سطح جاذب، هتروژن بوده و جذب به‌صورت چند لایه اتفاق می‌افتد.



شکل ۱۰- نمودارهای مدل‌های تعادلی

تقدیر و تشکر

بدین وسیله نویسندگان مقاله فوق مراتب سپاس و قدردانی خود را از مسئولان آزمایشگاه‌های خدماتی دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز ابراز می‌دارند.

جدول ۲- نتایج مطالعه تعادلی

مدل‌ها	پارامترها	مقدار
لانگمویر	q_m(mg/g)	۵۴/۱۶
$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1+k_L C_e}$	k_L (L/mg)	۰/۱۰۹۱
	R_L	۰/۰۸۴۰ –۰/۴۷۸
$R_L = \frac{1}{1+k_L C_t}$	R^2	۰/۹۲۲
فرندلیچ	n	۲/۳۶۸
$q_e = k_f C_e^{1/n}$	k_f ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$)	۱۰/۰۹
	R^2	۰/۹۹
(D-R)	E (KJ/mol)	۰/۱۱۲۸۸۱
$q_e = q_m \exp\left(-\beta\left(RT\ln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)\right)^2\right)$	q_m (mg/g)	۳/۷۲۹
$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	βx10^{-6}(mol^2/J^2)	۳۹/۲۴
	R^2	۰/۷۲۶۳
تمکین	B	۶/۹۵
$q_e = B\ln(A_T C_e)$	A_T(L/g)	۶/۹۷۸`
	R^2	۰/۸۵۹۸

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده نشادن داد که نانو ذرات سنتزی اصلاح شده می‌توانند به‌عنوان جاذبی کارآمد و ارزان جهت حذف رنگ در محلول‌های آبی به‌کار روند. در مطالعه حاضر به منظور جذب و حذف ماده رنگ‌زای سافرانین از محلول‌های آبی کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe_3O_4 سنتز شد. کامپوزیت سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM و VSM مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از کامپوزیت AC/Fe_3O_4 برای حذف رنگ سافرانین در زمان نسبتاً کوتاهی، دوز جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر، غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۷ کارایی بالایی داشته و با در نظر گرفتن این مزیت‌ها می‌توان از این کامپوزیت در حذف رنگ ذکر شده استفاده کرد. بررسی ایزوترم‌های جذبی نشان داد که از میان مدل‌های بررسی شده برای بیان رفتار جذبی، بهترین حالت ایزوترم فرندلیچ می‌باشد. ماکزیمم ظرفیت جذب برابر با ۵۴/۱۶ میلی‌گرم بر گرم برای جاذب AC/Fe_3O_4 در فرآیند جذب رنگ سافرانین به‌دست آمد.

منابع

[1] Rajabi, M., K. Mahanpoor, and O. Moradi, Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups: critical review. *Rsc Advances*,. **7**(74): 47083-47090 (2017).

[2]Abualnaja, K.M., et al., Influencing Multi-Walled Carbon Nanotubes for the Removal of Ismate Violet 2R Dye from Wastewater: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies. *Applied Sciences*,. 11(11): 4786 (2021).

[3]Ghaedi, M., et al., Comparison of activated carbon, multiwalled carbon nanotubes, and cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Safranine O. *Spectroscopy Letters*,. 45(7): 500-510 (2012).

[4]Al Prol, A.E., Study of environmental concerns of dyes and recent textile effluents treatment technology: A Review. *Asian Journal of Fisheries and Aquatic Research*,: 1-18 (2019).

[5]RAVI, K.M., T.R. Sridhari, and K.D. Bhavani, Trends in color removal from textile mill effluents., (1998).

[6]Shi, B., et al., Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of hazardous materials*., 143(1-2): 567-574 (2007).

[7]Kim, E.-J., et al., Biogeochemical Alteration of an Aquifer Soil during In Situ Chemical Oxidation by Hydrogen Peroxide and Peroxymonosulfate. *Environmental Science & Technology*,. 55(8): 5301-5311 (2021).

[8]Dominguez, C.M., et al., Remediation of HCHs-contaminated sediments by chemical oxidation treatments. *Science of the Total Environment*,. 751: 141754 (2021).

[9]Selvam, P.P., et al., Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*,. 155(1-2): 39-44 (2008).

[10]Yao, S., et al., Removal of Pb (II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating. *Journal of Colloid and Interface Science*,. 463: 118-127 (2016).

[11]Wang, K., et al., Removal of cadmium (Ⅱ) from aqueous solution by granular activated carbon supported magnesium hydroxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,. 61: 287-291 (2016).

[12]Saleh, T.A., K.R. Alhooshani, and M.S. Abdelbassit, Evaluation of AC/ZnO composite for sorption of dichloromethane, trichloromethane and carbon tetrachloride: kinetics and isotherms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,. 55: 159-169 (2015).

[13]Bagheri, A.R., et al., Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe3O4 magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design methodology. *Ultrasonics sonochemistry*,. 34: 294-304 (2017).

[14]Zhu, H.-Y., et al., Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe3O4/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*,. 173(2): 494-502 (2011).

[15]Asfaram, A., et al., Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe3O4-nanoparticle-loaded activated carbon. *Ultrasonics sonochemistry*,. 34:1-12 (2017).

[16]Fan, J.-P., et al., Preparation and characterization of molecular imprinted polymer functionalized with core/shell magnetic particles (Fe3O4@ SiO2@ MIP) for the simultaneous recognition and enrichment of four taxoids in Taxus× media. *Chemical Engineering Journal*,. 279: 567-577 (2015).

[17]Sun, X.-Y., et al., Magnetic boronate modified molecularly imprinted polymers on magnetite microspheres modified with porous TiO 2 (Fe 3 O 4@ pTiO 2@ MIP) with enhanced adsorption capacity for glycoproteins and with wide operational pH range. *Microchimica Acta*,. 185(12): 565 (2018).

[18]Foroutan, R., et al., Studying the physicochemical characteristics and metals adsorptive behavior of CMC-g-HAp/Fe3O4 nanobiocomposite. *Journal of environmental chemical engineering*,. 6(5): 6049-6058 (2018).

[19]Zhao, F., et al., Adsorption kinetics, isotherms and mechanisms of Cd (II), Pb (II), Co (II) and Ni (II) by a modified magnetic polyacrylamide microcomposite adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*,. 4: 47-57 (2014).

[20]Akinyeye, O.J., et al., Evaluation of kinetics and equilibrium studies of biosorption potentials of bamboo stem biomass for removal of Lead (II) and Cadmium (II) ions from aqueous solution. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*,. 14(2): 24-41 (2020).

Study of Safranin Dye Removal Using Magnetic Activated Carbon Composite AC/Fe_3O_4

Sahel Sani Khanghah, Samad Amani Nazarloo, Reza Mohammadi*

Polymer Research Laboratory, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract:

Environmental pollution is one of the problems of life today and affects the health of all living organisms. Pollution of surface water by different dye is one of the most important pollutions. In this study, AC/Fe_3O_4 composite was synthesized and used in adsorption of safranin dye from aqueous solutions. SEM, VSM and XRD analyzes were used to study the adsorbent properties. The results of these analyzes showed that the adsorbent correctly synthesized and absorbed the safranin dye. The effect of various experimental parameters such as pH, contact time, initial dye concentration and adsorbent dosage on the adsorption efficiency of safranin dye is equal to 7, 1.5 g/l, 40 minutes, 10 mg/l, respectively. Equilibrium and synthetic studies were investigated in the optimal state and results showed the Freundlich model and pseudo-second-order are suitable for expressing the process of safranin dye adsorption by AC/Fe_3O_4 composite.

Keywords: Safranin, AC/Fe_3O_4, Isotherms, Kinetics, Adsorption

*Corresponding author: r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

مقاله ۱۱۶۲

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ و استفاده از آن به‌عنوان جاذب رنگ بریلیانت‌بلو از محلول‌های آبی

عسل ظفرمند خامنه، صمد امانی، رضا محمدی*

آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *در سال‌های اخیر آلودگی ناشی از مواد آلی و ترکیبات معدنی که از طریق پساب صنایع و خانگی وارد آب‌ها می‌شوند بسیار افزایش یافته است. در این میان رنگ‌ها نیز جزو آلاینده‌هایی می‌باشند که در پساب صنایع به مقادیر قابل توجهی وجود دارند. حال آن‌که حضور رنگ‌ها در آب حتی در مقادیر بسیار کم نامطلوب می‌باشد. از این‌رو یافتن روش‌هایی مناسب جهت حذف رنگ از آب‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد. از روش‌های مؤثر حذف رنگ از محلول‌های آبی جذب سطحی است. در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی $CoMnFeO_4/GO/PANI$ به عنوان جاذب سنتز شد. نتایج آنالیزهای FT-IR، SEM و EDX نشان داد سنتز نانوکامپوزیت موفقیت‌آمیز بوده است. از این جاذب جهت حذف رنگ بریلیانت بلو استفاده گردید. پارامترهایی نظیر pH، مدت زمان تماس، دوز جاذب و غلظت رنگ جهت بررسی میزان جذب مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که درصد جذب بیشینه رنگ بریلیانت بلو توسط نانو کامپوزیت مذکور در شرایط بهینه برابر با ۹۹/۹۲٪ گزارش شد. مطالعات انجام شده نشان داد ایزوترم جذب از مدل فرندلیچ و سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.*

واژه های کلیدی: *پلی‌آنیلین، گرافن اکسید، بریلیانت بلو، جذب سطحی، سنتیک جذب*

مقدمه

در سال‌های اخیر اثرات زیست محیطی ناشی از آب‌های آلوده به مواد آلی و ترکیبات معدنی و تأثیر آن در اکوسیستم به یک موضوع مهم تبدیل شده‌است به علت کاربرد وسیع رنگ‌ها در صنایعی مانند چاپ و منسوجات و دفع نامناسب پساب آنها میزان آلودگی ناشی از رنگ‌ها در آب‌های پذیرنده افزایش یافته است [۱]. وجود مقادیر بسیار کمی از برخی از رنگ‌ها حتی کمتر از ppm ۱ قابل مشاهده و بسیار نامطلوب است. مطالعات نشان داده‌است حضور رنگ‌ها در آب موجب مسمومیت می‌شود. بنابراین حذف ترکیبات شیمیایی مربوطه از پساب‌های صنعتی و فاضلاب از طریق یک فناوری قابل اعتماد بسیار ضروریست [۲, ۳]. یکی از رنگ‌های مورد استفاده در فرآیندهای مختلف صنعتی رنگ بریلیانت بلو می‌باشد [۴]. بریلیانت بلو جزو رنگ‌های آلی سنتزی با فرمول شیمیایی $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ و در دسته‌ی رنگ‌های تری اتیل متان قرار می‌گیرد. با وجود سمیت کم این ماده در افراد مبتلا به بیماری آسم می‌تواند باعث واکنش آلرژیک شود [۵]. در واقع جذب یک فرآیند حذف مؤثر می‌باشد که در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه مانند لخته‌سازی، جداسازی با غشاء و اکسیداسیون شیمیایی بیشتر برای رنگ‌زدایی آب استفاده شده است [۶]. همچنین امکان بازیابی رنگ و خود جاذب یکی دیگر از محاسن این روش محسوب می‌شود [۷].

در روش جذب یکی از پارامترهای بسیار مؤثر بازدهی فرآیند جذب و هزینه‌های فرآیند جذب نوع جاذب استفاده شده

*r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

است. از این‌رو مطالعات بسیاری در زمینه یافتن جاذب‌های جدید انجام شده است. بنابراین در مطالعه حاضر به منظور جذب و حذف رنگ بریلیانت بلو جاذب نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ سنتز و استفاده شد.

بخش تجربی

سنتز جاذب

به‌منظور سنتز نانوذرات مغناطیسی $CoMnFeO_4$ ابتدا ۱/۲۵ گرم منگنز نیترات ۴ آبه، ۱/۴۵ گرم کبالت نیترات ۶ آبه و ۴/۰۹ گرم آهن نیترات ۹ آبه با نسبت مولی (۲:۱:۱) را در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و دمای آن تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید سه مولار به‌صورت قطره قطره به آن افزوده گردید و به مدت ۵ ساعت تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. بعداز کامل شدن واکنش رسوب حاصل با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا با میدان مغناطیسی ۳ تسلا) از محلول جدا و در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید [۸، ۹]. مقدار نانوذرات سنتز شده پس از خشک شدن برابر با ۱/۵۸ گرم به‌دست آمد.

در این پژوهش برای تولید اکسید گرافن از فرآیند هامرزاستفاده شده است. برای این سنتز، یک گرم پودر گرافیت را به ۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ (۹۸٪) افزوده و دمای سیستم به کمک حمام آب و یخ و در حین هم زدن به‌وسیله‌ی همزن مغناطیسی به حدود صفر درجه سانتی‌گراد رسانده شد. سه گرم (سه برابر وزن گرافیت) پرمنگنات پتاسیم بسیار آرام به این مجموعه افزوده شد، به‌طوری‌که دما از ۱۰ درجه سانتی‌گراد فراتر نرود. پس از اتمام عمل افزودن پرمنگنات پتاسیم، دمای سوسپانسیون تا حدود ۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و هم زدن به مدت ۵ ساعت ادامه یافت. مجدداً دمای سوسپانسیون در حمام آب و یخ به حدود صفر رسانده شد و ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به‌آرامی به آن اضافه گردید. در پایان با افزودن مقدار اندکی پراکسید هیدروژن برای حذف پرمنگنات اضافی، گاز بسیار زیادی از سوسپانسیون آزاد شد که اتمام تشکیل حباب به معنی اتمام فرآیند تولید اکسید گرافیت است. برای سنتز اکسید گرافیت با خلوص بالا از یک مرحله شستشو با اسیدکلریدریک یک مولار به‌منظور حذف یون‌های فلزی استفاده شد و مجدداً شستشو برای رسیدن به pH خنثی با آب مقطر تکرار شد.

سوسپانسیون اکسید گرافیت در آب دیونیزه حاصل که بخش عمده‌ای از آن تمایل به رسوب دادن دارد، در حمام التراسونیک به مدت ۲ ساعت سونیکیت شد تا اکسید گرافیت متورق شده و سوسپانسیون پایداری از اکسید گرافن حاصل شود. در نهایت به کمک فرآیند سانتریفیوژ با سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm به مدت نیم ساعت، ذرات درشت اکسید گرافیت و گرافیت اکسید نشده جداشده و سوسپانسیونی از اکسید گرافن کم لایه به دست آمد و بعد از عملیات فریز درای برای کامپوزیت سازی استفاده شد.

به منظور سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $CoMnFeO_4/GO$ ابتدا۰/۱ گرم $CoMnFeO_4$ و۰/۰۴ گرم GO را در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و به مدت ۲۰ دقیقه برای پخش شدن کامل مواد در حمام اولتراسونیک قرارداده شد. سپس محلول حاصل روی همزن مغناطیسی قرار داده و ۱۵ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید سه مولار به‌صورت قطره قطره به آن اضافه گردید و به مدت یک ساعت تحت دمای محیط همزده شد. محلول حاصل را به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده و تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. رسوب حاصل با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا با میدان مغناطیسی ۳ تسلا) از محلول جدا و چندین بار با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شد و در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید [۱۰-۱۲]. مقدار نانوکامپوزیت سنتز شده پس از خشک شدن برابر با ۰/۱ گرم به‌دست آمد.

برای سنتز کامپوزیت مغناطیسی $CoMnFeO_4/GO/ PANI$ ابتدا ۰/۱ گرم نانوکامپوزیت $GO/CoMnFeO_4$ در ۳۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید یک مولار به مدت ۳۰ دقیقه در دمای صفر درجه سانتی‌گراد پخش گردید. سپس ۷۰ میکرولیتر آنیلین به محلول فوق اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای صفر درجه

سانتی‌گراد با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد. در مرحله بعد، ۰/۰۴ گرم آمونیوم پراکسی‌دی‌سولفات به عنوان آغازگر واکنش به سوسپانسیون فوق اضافه شد و به‌مدت ۱۲ ساعت در همان دما همزده شد. بعداز گذشت این زمان رنگ محلول سبز تیره شد که بیان‌گر تکمیل واکنش و پلیمریزاسیون موفق نانوکامپوزیت مد نظر بود. سپس رسوب حاصل از محلول جدا شد و چندین مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد و در آون با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. سپس ماده حاصل پودر شده و مقدار آن برابر با ۰/۰۵ گرم به‌دست آمد [۱۳, ۱۴].

بررسی ساختار جاذب

برای بررسی خواص و ویژگی‌های سطحی جاذب از آنالیزهای مختلفی استفاده شده است. گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب با استفاده از آنالیز FT-IR (Broker victor 22) مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح و ویژگی‌های آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM- TESCAN MIRA3- FEG) بررسی شد. علاوه بر این به‌منظور بررسی بیشتر ساختار ماده سنتز شده از آنالیز EDX استفاده شد.

آزمایشات جذب

فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو (شکل ۱) با استفاده از نانوکامپوزیت CoMnFeO₄/GO/PANI به‌صورت دسته‌ای انجام شد. تأثیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس بر بازدهی جذب رنگ بریلیانت بلو مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای جذب رنگ بریلیانت بلو مشخص شد. مطالعه تعادلی و سنتیکی فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های رایج انجام شد. درصد و ظرفیت جذب به‌ترتیب با استفاده از معادله ۱ و معادله ۲ محاسبه شد.

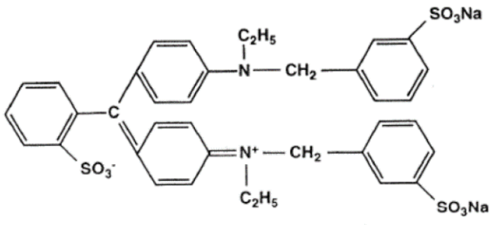
معادله ۱-

$$R(\%)=\left(\frac{C_i-C_e}{C_i}\right)\times 100$$

معادله ۲-

$$q_e=\left(C_i-C_e\right)\times\frac{V}{m}$$

در این معادله‌ها R درصد جذب، qe ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_i و C_e به‌ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگ بریلیانت بلو برحسب گرم در لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و m مقدار جاذب استفاده شده برحسب گرم است. غلظت اولیه و تعادلی رنگ بریلیانت بلو با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتری UV-1700 در طول موج ۶۳۴ نانومتر اندازه‌گیری شد.

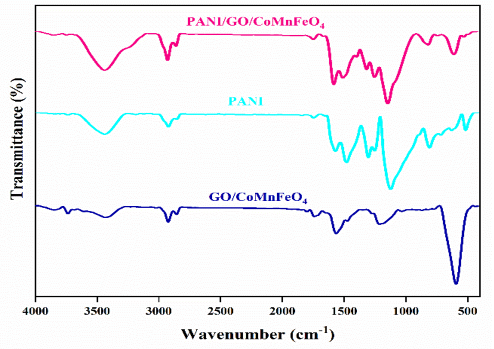


شکل ۱- ساختار رنگ بریلیانت بلو [۵]

نتایج و بحث

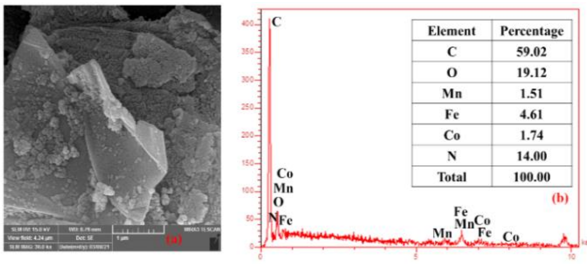
به‌منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار CoMnFeO₄/GO، PANI/GO/CoMnFeO₄ و پلی‌آنیلین از آنالیز FT-IR استفاده شد. طیف FT-IR مربوط به نمونه‌های بررسی شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف FT-IR مربوط به نانوذرات مغناطیسی CoMnFeO₄/GO یک پیک جذبی شدید در ناحیه cm^{-1} ۵۷۸/۱۶ وجود دارد که ناشی از ارتعاشات کششی Fe-O و Co-O موجود در ساختار CoMnFeO₄ است. همچنین در طیف FT-IR مربوط به این ماده دو پیک جذبی دیگر در نواحی cm^{-1} ۱۶۴۰ و cm^{-1} ۳۴۴۰ مشاهده می‌گردد که ناشی از مولکول‌های آب هستند [۸, ۱۵-۱۷]. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت CoMnFeO₄/GO پیک ظاهر شده در cm^{-1} ۳۴۳۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند OH گرافن اکسید می‌باشد. علاوه بر این در طیف مربوط به CoMnFeO₄/GO یک پیک جذبی دیگر در ناحیه cm^{-1} ۱۶۹۲ مشاهده می‌شود که مشخصه پیوند دوگانه C=O گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است. همچنین پیک‌های ظاهر شده در نواحی cm^{-1} ۱۵۶۶، cm^{-1} ۱۲۶۶و cm^{-1} ۱۰۷۰ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C حلقه بنزوئیدی C–O در گروه آلکوکسی و C–O–C گروه اپوکسید موجود در ساختار گرافن اکسید است.

در طیف FT-IR پلی‌آنیلین پیک‌های ظاهر شده در نواحی $1562\ cm^{-1}$ و $1473\ cm^{-1}$ به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه‌های کینوئیدی و بنزوئیدی ارتباط دارد. پیک cm^{-1} ۱۲۹۴ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C–N در آمین‌های آروماتیک ثانویه و پیک $1243\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند C=N اختصاص دارد. پیک‌های مشاهده شده در نواحی cm^{-1} ۱۱۱۱ و $794\ cm^{-1}$ به ترتیب به ارتعاشات خمشی درون صفحه‌ای و برون صفحه‌ای پیوند C–H اختصاص دارد. پیک پهن مشاهده شده در محدوده $3445\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند N–H می‌باشد [۱۳, ۱۷]. در طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ علاوه بر پیک‌های موجود در ساختار نانوکامپوزیت مغناطیسی $CoMnFeO_4/GO$، پیک‌های مربوط به پلی‌آنیلین نیز با اندکی شیفت مشاهده می‌شوند.



شکل ۲- نتایج آنالیز FT-IR

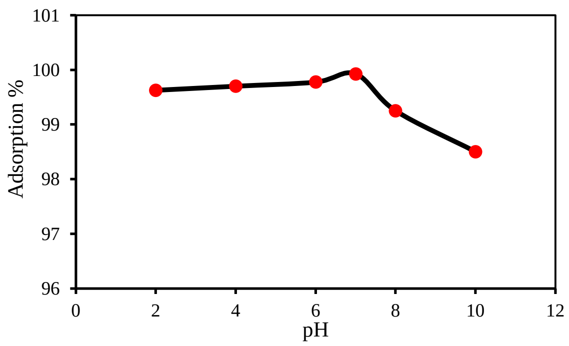
نتایج آنالیزهای SEM و EDX نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج آنالیز SEM نشان می‌دهد که زنجیره‌های پلی‌آنیلین به‌صورت پُرز مانند و منظم و نانوذرات $CoMnFeO_4$ روی سطح گرافن اکسید رشد کرده و قرار گرفته‌اند. علاوه بر این نتایج آنالیز EDX نیز تأیید کننده قرارگیری پلی‌آنیلین بر سطح نانوکامپوزیت مذکور می‌باشد.



شکل ۳- نتایج آنالیز a) SEM، b) EDX

نتایج بررسی پارامترهای مؤثر

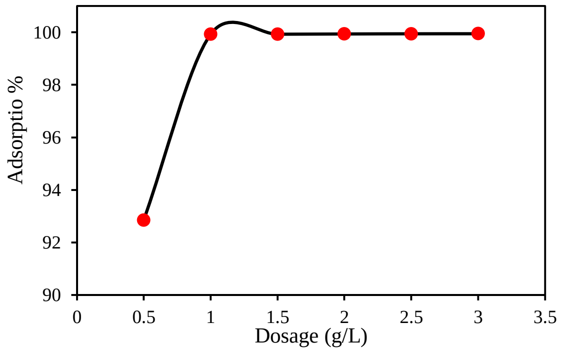
یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر جذب pH محلول می‌باشد [۱۸]. این پارامتر با تغییر حالت سایت‌های فعال می‌تواند نقش مهّم و تأثیرگذاری در میزان جذب داشته باشد [۱۸-۲۱]. نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH اولیه محلول بر بازدهی فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد بیشینه جذب در pH برابر با ۷ می‌باشد. در pHهای پایین‌تر از ۷ رقابت بین یون‌های H^+ محلول و گروه‌های آمین پروتونه شده جاذب بر سر جذب الکترواستاتیکی با یون‌های آنیونی رنگ افزایش یافته و میزان جذب کاهش می‌یابد [۲۲]. با افزایش pH تا ۱۰، به دلیل یون‌های OH^- از تعداد گروه‌های آمین پروتونه شده در سطح جاذب کاسته و به دنبال آن بار سطح جاذب به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل منفی شده در نتیجه قدرت جذب سطح جاذب کاسته شده و باعث دافعه بین بار منفی سطح جاذب و یون‌های منفی رنگ می‌گردد [۲۳, ۲۴]. بنابراین مقدار بهینه و مناسب pH برای جذب بهتر و با بازدهی بالاتر رنگ بریلیانت بلو توسط نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ برابر با ۷ می‌باشد.



شکل ٤- نتایج تأثیر pH اولیه بر بازدهی جذب

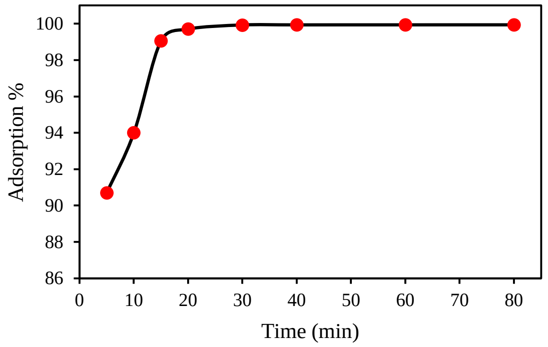
اثر مقدار کامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ بر بازدهی جذب رنگ بریلیانت بلو در محدوده ۳-۰/۵ گرم بر لیتر و شرایط آزمایشگاهی دما ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه برابر با ۷ و زمان تماس ۳۰ دقیقه بررسی شد. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ گرم بر لیتر تا ۳ گرم بر لیتر بازدهی جذب رنگ بریلیانت بلو به ترتیب از ۹۲/۸۵٪ به ۹۹/۹۵٪ افزایش می‌یابد. قابل ذکر است که با افزایش دوز جاذب بیشتر از ۱ گرم بر لیتر بازدهی جذب تغییر چشمگیری ندارد. افزایش بازدهی جذب رنگ بریلیانت بلو با افزایش دوز جاذب می‌تواند ناشی از افزایش سطح تماس و در دسترس بودن سایت‌های فعال جاذب باشد [۲۵, ۲۶].



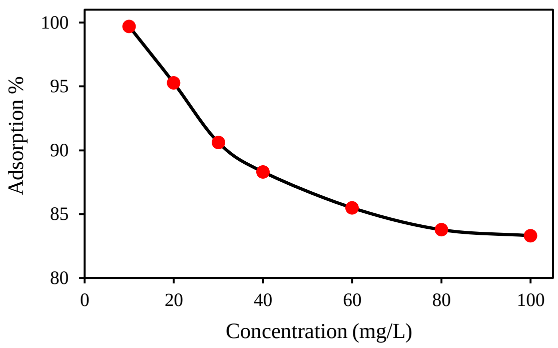
شکل ۵- نتایج تأثیر دوز جاذب بر بازدهی جذب

زمان تماس یکی از پارامترهای مؤثر بر میزان جذب مولکول‌های رنگ بر روی یک جاذب است که تعیین کننده سینتیک و زمان آزمایش می‌باشد. تأثیر زمان تماس برای جذب رنگ بریلیانت بلو در pH به‌ترتیب برابر با ۷، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت‌های اولیه از ۱۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۱ گرم در لیتر بر درصد جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس بازده جذب رنگ بریلیانت بلو به‌وسیله جاذب $CoMnFeO_4/GO/PANI$ افزایش یافته است. در زمان‌های اولیه تماس، گرادیان غلظت اولیه رنگ بریلیانت بلو در داخل محلول بالا می‌باشد و با گذشت زمان گرادیان غلظت کاهش می‌یابد [۲۷]. بنابراین، با افزایش زمان تماس گرادیان غلظت مولکول‌های رنگ و تعداد سایت‌های فعال اشباع نشده در سطح جاذب کاهش یافته و بازدهی فرآیند جذب تقریباً ثابت می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود تا زمان ۳۰ دقیقه سرعت افزایش بازدهی بالاست اما پس از این زمان تغییرات به‌شدت کاهش می‌یابد از این‌رو زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو به‌وسیله $CoMnFeO_4/GO/PANI$ در نظر گرفته شد.



شکل ٦- نتایج تأثیر زمان تماس بر بازدهی جذب

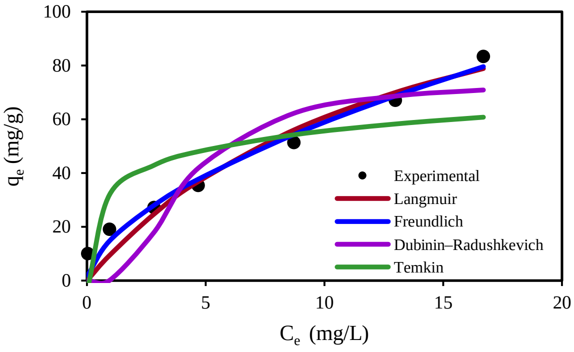
غلظت اولیه رنگ یک پارامتر مهم در تعیین نرخ جذب برای توصیف یک جذب مؤثر می‌باشد [۲۸]. اثر غلظت اولیه رنگ بریلیانت بلو در محدوده ۱۰۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از آن در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج به‌وضوح نشان داد که میزان جذب رنگ بریلیانت بلو با استفاده از جاذب مذکور در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به سایر غلظت‌ها در تمامی زمان‌های تماس بیشتر می‌باشد. کاهش در بازدهی جذب رنگ بریلیانت بلو با افزایش غلظت اولیه آن در محلول آبی می‌توانند ناشی از اتصال تمام مولکول‌های رنگ با سطح جاذب در غلظت‌های اولیه کم باشد، درحالی‌که در غلظت‌های بالای رنگ، سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب به‌طور کامل و به‌سرعت اشباع‌شده و جذب سایر مولکول‌های رنگ باقی‌مانده در محلول آبی انجام نمی‌شود [۲۹].



شکل ۷- نتایج تأثیر غلظت اولیه رنگ بر بازدهی جذب

نتایج مطالعه تعادلی

مطالعه تعادلی فرآیند جذب یا به‌عبارت دیگر بررسی ایزوترمی این فرآیند بر اساس داده‌های تجربی و با استفاده از مدل‌های مختلفی انجام می‌شود. به‌منظور بررسی رفتار ایزوترمی فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو، داده‌های تعادلی در محدوده غلظت ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و رفتار ایزوترمی فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فرندلیچ، دوبینین-رادش‌کوویچ (D-R) و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۸). نتایج حاصل در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است. ماکزیمم جذب لانگمویر (q_m) تعیین شده برای فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو با استفاده کامپوزیت مورد مطالعه mg/g ۱۴۲/۱ تعیین شد. مقدار R_L با افزایش غلظت اولیه رنگ بریلیانت بلو در محدوده ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۰/۵۷۳-۰/۱۱۸ تعیین شد. این پارامتر نشان می‌دهد که جاذب تهیه شده به‌منظور بازیابی و حذف رنگ بریلیانت بلو از محلول‌های آبی مناسب و مطلوب می‌باشند. مقدار پارامتر n محاسبه شده از مدل فرندلیچ نشان می‌دهد که فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو با استفاده از جاذب ذکر شده مطلوب و به‌صورت فیزیکی است. مقدار انرژی آزاد متوسط جذب سطحی (محاسبه شده از مدل دوبینین- رادش‌کوویچ) برای فرآیند جذب با استفاده از جاذب ذکر شده کمتر از KJ/moL ۸ (KJ/mol ۰/۴۴۵) تعیین شد که نشان می‌دهد فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو با استفاده از جاذب استفاده شده به‌صورت فیزیکی می‌باشد. هم‌چنین با مقایسه ضریب همبستگی مدل‌ها مشخص شد که ضریب همبستگی مدل ایزوترمی فرندلیچ در مقایسه با سایر مدل‌ها بالاتر می‌باشد. بنابراین در فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو توسط کامپوزیت $CoMnFeO_4$/GO/PANI مدل ایزوترمی فرندلیچ دارای توانایی بالاتری می‌باشد که نشان می‌دهد جذب در سطوح ناهمگن اتفاق می‌افتد.



شکل ۸- نمودارهای مربوط به مدل‌های ایزوترمی

جدول ۱- نتایج مطالعه تعادلی

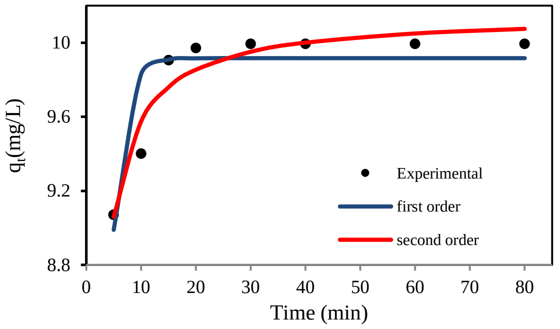
مدل‌ها	پارامترها	مقدار
لانگمویر	q_m(mg/g)	۱۴۲/۱
$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	k_L (L/mg)	۰/۰۷۵
	R_L	۰/۵۷۳-۰/۱۱۸
$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_t}$	R^2	۰/۹۴۲
فرندلیچ	n	۱/۷۰۱
$q_e = k_f C_e^{1/n}$	k_f ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$)	۱۵/۲۱
	R^2	۰/۹۷۳
(D-R)	E (KJ/mol)	۰/۴۴۵
$q_e = q_m \exp\left(-\beta\left(RT\ln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)\right)^2\right)$	q_m (mg/g)	۷۴/۶۸
$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	βx10^{-6}(mol^2/J^2)	۲/۵۱۹
	R^2	۰/۷۹۶
تمکین	B	۱۰/۰۵
$q_e = B\ln(A_T C_e)$	A_T(L/g)	۲۵/۲۷
	R^2	۰/۶۸۷

نتایج مطالعه سنتیکی

مطالعه سینتیکی فرآیند به نوعی بررسی سرعت فرآیند شیمیایی می‌باشد، که با کمک آن متغیرهای مؤثر بر سرعت شناخته می‌شود. مطالعه سینتیک دربردارنده بررسی دقیق شرایط آزمایشگاهی مؤثر بر واکنش شیمیایی می‌باشد که در نهایت به تعیین زمان مناسب برای رسیدن به تعادل کمک می‌کنند. در مورد جذب سرعتی که در آن یون‌های جذب شونده از توده محلول به سطح جاذب منتقل می‌شود و در نهایت در سطح جاذب تجمع می‌یابند و در نتیجه کارایی جاذب را توصیف می‌کند.

به‌منظور بررسی رفتار سینتیکی فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو از محلول‌های آبی به‌وسیله $CoMnFeO_4/GO/PANI$، از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد (شکل ۹). پارامترها و ثابت‌های تعیین شده با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای فرآیند جذب رنگ بریلیانت بلو با استفاده از کامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$ در شکل ۹- نمودارهای مدل‌های سنتیکی و داده‌های تجربی

جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با مدل سینتیکی شبه درجه اول استفاده شده دارای ضریب همبستگی (R^2) بالاتری می‌باشد که نشان می‌دهد فرآیند جذب آلاینده مذکور با استفاده از کامپوزیت ذکر شده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. قابل ذکر است که مقدار ظرفیت جذب تعیین شده با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه اول کمتر از مقدار تعیین شده با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم می‌باشد. بنابراین، می‌توان بیان کرد که مدل سینتیکی شبه درجه اول توانایی خوبی در توصیف رفتار سینتیکی فرآیند جذب ندارد و رفتار سینتیکی فرآیند جذب بریلیانت بلو به‌وسیله $CoMnFeO_4/GO/PANI$ از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند [۳۰].



شکل ۹- نمودارهای مدل‌های سنتیکی و داده‌های تجربی

جدول ۲- نتایج مطالعه سنتیکی

مدل‌های سنتیکی	پارامترها	مقدار
شبه درجه اول $q_t = q_e(1-e^{-k_1 t})$	$q_{e.\ Cal}$(mg/g)	۹/۹۱۷
	k_1(1/min)	۰/۴۷۴
	R^2	۰/۷۵۳
	RMSE	۰/۱۹۰
شبه درجه دوم $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t}$	$q_{e.\ Cal}$(mg/g)	۱۰/۱۵
	k_2(g/mg.min)	۰/۱۶۴
	R^2	۰/۹۱۳
	RMSE	۰/۱۱۳
تجربی	q_e	۹/۹۹

نتیجه گیری

در با توجه به آنالیز های XRD, FT-IR و SEM مشخص گردید که سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $CoMnFeO_4/GO/PANI$ موفقیت آمیز بوده است همچنین نانوکامپوزیت مذکور در فرآیند حذف رنگ بریلیانت بلو در pH برابر با ۷ و در مدت زمان بهینه ۲۰ دقیقه دارای حداکثر بازدهی بوده و مقادیر بهینه دوز جاذب و غلظت رنگ نیز به ترتیب ۱ گرم بر لیتر و غلظت ۱۰ ppm گزارش شده است. با بررسی نتایج مطالعات تعادلی و سینتیک، فرآیند جذب سطحی رنگ بریلیانت بلو روی نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4/GO/PANI$

از مدل ایزوترمی فرندلیچ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که نانوکامپوزیت $CoMnFeO_4$/GO/PANI توانایی بالایی در جذب و حذف رنگ بریلیانت بلو دارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از مسئولان آزمایشگاه‌های خدماتی دانشکده شیمی و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز ابراز می‌دارند.

منابع

[1] Ai L., Li M., Li L., Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data 56:* 3475 (2011).
[2] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology 77(3):* 247-255 (2001).
[3] Holkar C.R., Jadhav A.J., Pinjari D.V., Mahamuni N.M., Pandit A.B., A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *Journal of environmental management 182:* 351-366 (2016).
[4] Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: *a review, Advances in colloid and interface science 209:* 172-84 (2014).
[5] Nikijuluw C., Andarwulan N., Color characteristic of butterfly pea (Clitoria Ternatea L.) anthocyanin extracts and brilliant blue, *Bagro Agricultural University* (2013).
[6] Monier M., Ayad D.M., Wei Y., Sarhan A.A., Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *Journal of hazardous materials 177(1-3):* 962-70 (2010).
[7] Asfaram A., Ghaedi M., Dashtian K., Ghezelbash G.R., Preparation and Characterization of $Mn0.4Zn0.6Fe_2O_4$ Nanoparticles Supported on Dead Cells of Yarrowia lipolytica as a Novel and Efficient Adsorbent/Biosorbent Composite for the Removal of Azo Food Dyes: Central Composite Design Optimization Study, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6(4):* 4549-4563 (2018).
[8] Elkholy A.E., Heakal F.E.-T., Allam N.K., Nanostructured spinel manganese cobalt ferrite for high-performance supercapacitors, *RSC advances 7(82):* 51888-51895 (2017).
[9] Bashir B., Shaheen W., Asghar M., Warsi M.F., Khan M.A., Haider S., Shakir I., Shahid M., Copper doped manganese ferrites nanoparticles anchored on graphene nano-sheets for high performance energy storage applications, *Journal of Alloys and Compounds 695:* 881-887 (2017).
[10] Sankar K.V., Selvan R.K., The ternary MnFe2O4/graphene/polyaniline hybrid composite as negative electrode for supercapacitors, *Journal of Power Sources 275:* 399-407 (2015).
[11] Xiong P., Huang H., Wang X., Design and synthesis of ternary cobalt ferrite/graphene/polyaniline hierarchical nanocomposites for high-performance supercapacitors, *Journal of Power Sources* 245: 937-946 (2014).
[12] Xiong P., Hu C., Fan Y., Zhang W., Zhu J., Wang X., Ternary manganese ferrite/graphene/polyaniline nanostructure with enhanced electrochemical capacitance performance, *Journal of Power Sources 266:* 384-392 (2014).
[13] Payami E., Ahadzadeh I., Mohammadi R., Teimuri-Mofrad R., Design and synthesis of novel binuclear ferrocenyl-intercalated graphene oxide and polyaniline nanocomposite for supercapacitor applications, *Electrochimica Acta 342:* 136078 (2020).
[14] Payami E., Aghaiepour A., Rahimpour K., Mohammadi R., Teimuri-Mofrad R., Design and synthesis of ternary GO-Fc/Mn3O4/PANI nanocomposite for energy storage applications, *Journal of Alloys and Compounds 829:* 154485 (2020).
[15] Ghadimi L.S., Arsalani N., Ahadzadeh I., Hajalilou A., Abouzari-Lotf E., Effect of synthesis route on the electrochemical performance of CoMnFeO4 nanoparticles as a novel supercapacitor electrode material, *Applied Surface Science 494:* 440-451 (2019).
[16] Yue L., Zhang S., Zhao H., Feng Y., Wang M., An L., Zhang X., Mi J., One-pot synthesis CoFe2O4/CNTs composite for asymmetric supercapacitor electrode, Solid State Ionics *329:* 15-24 (2019).
[17] Saleh Ghadimi L., Arsalani N., Goljanian Tabrizi A., Mohammadi A., Ahadzadeh I., Novel Nanocomposite of $MnFe_2O_4$ and Nitrogen-Doped Carbon from Polyaniline Carbonization as Electrode Material for Symmetric Ultra-Stable Supercapacitor, Electrochim. Acta *282:* 116-127 (2018).
[18] Tunali S., Akar T., Özcan A.S., Kiran I., Özcan A., Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by Cephalosporium aphidicola, *Separation and Purification Technology 47(3):* 105-112 (2006).
[19] Cabuk A., Akar T., Tunali S., Tabak Ö., Biosorption characteristics of Bacillus sp. ATS-2 immobilized in silica gel for removal of Pb (II), *Journal of hazardous materials 136(2):* 317-323 (2006).

.

[20] Liu Y., Chang X., Guo Y., Meng S., Biosorption and preconcentration of lead and cadmium on waste Chinese herb Pang Da Hai, *Journal of hazardous materials 135(1-3):* 389-394 (2006).
[21] Ekmekyapar F., Aslan A., Bayhan Y., Cakici A., Biosorption of Pb (II) by nonliving lichen biomass of Cladonia rangiformis Hoffm, 6(2): 417-424 (2012).
[22] Xu H., Wu L., Shi T., Liu W., Qi S., Adsorption of acid fuchsin onto LTA-type zeolite derived from fly ash, *Science China Technological Sciences 57(6):* 1127-1134 (2014).
[23] Li Y., Sun J., Du Q., Zhang L., Yang X., Wu S., Xia Y., Wang Z., Xia L., Cao A., Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning, Carbohydrate polymers *102:* 755-761 (2014).
[24] Yang S., Wu Y., Wu Y., Zhu L., Optimizing decolorization of Acid Fuchsin and Acid Orange II solution by MnO2 loaded MCM-41, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 50:* 205-214 (2015).
[25] Ncibi M., Hamissa A.B., Fathallah A., Kortas M., Baklouti T., Mahjoub B., Seffen M., Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga Enteromorpha spp, *Journal of Hazardous Materials 170(2-3):* 1050-1055 (2009).
[26] Royer B.,. Cardoso N.F, Lima E.C., Vaghetti J.C., Simon N.M., Calvete T., Veses R.C., Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study, *Journal of hazardous materials 164(2-3):* 1213-1222 (2009).
[27] Davila-Jimenez M., Elizalde-González M.a.P., Geyer W., Mattusch J., Wennrich R., Adsorption of metal cations from aqueous solution onto a natural and a model biocomposite, Colloids and Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects 219(1-3):* 243-252 (2003).
[28] Norouzian R.-S., Lakouraj M.M., Preparation and heavy metal ion adsorption behavior of novel supermagnetic nanocomposite based on thiacalix [4] arene and polyaniline: conductivity, isotherm and kinetic study, Synthetic Metals 203: 135-148 (2015).
[29] García F.E., Plaza-Cazón J., Montesinos V.N., Donati E.R., Litter M.I., Combined strategy for removal of Reactive Black 5 by biomass sorption on Macrocystis pyrifera and zerovalent iron nanoparticles, *Journal of environmental management 207:* 70-79 (2018).
[30] Yadav S.K., Singh D.K., Sinha S., Chemical carbonization of papaya seed originated charcoals for sorption of Pb (II) from aqueous solution, *Journal of environmental chemical engineering 2(1):* 9-19 (2014).

Synthesis and Characterization of $CoMnFeO_4$/GO/PANI Nanocomposite and its Application as an Adsorbent of Brilliant /Blue Dye from Aqueous Aolutions

Asal zafarmand khamneh, Samad amani nazarloo, Reza Mohammadi *

Polymer Research Laboratory, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract*:*
In recent years, pollution from organic matter and inorganic compounds that enter the water through industrial and domestic effluents has greatly increased. Among these, dye is also among the pollutants that are present in significant amounts in industrial effluents. However, the presence of dyes in water, even in very small amounts, is undesirable. Therefore, it is very important to find suitable methods for removing paint from water. One of the effective methods for removing paint from aqueous solutions is adsorption. In this research, $CoMnFeO_4$/GO/PANI magnetic nanocomposite was synthesized as an adsorbent. Examination of XRD, FT-IR and SEM analyzes showed that the synthesis of nanocomposites was successful. This synthesized adsorbent was used to remove the blue dye from aqueous solutions. Parameters such as pH, contact time, adsorbent dose and dye concentration were studied to evaluate the adsorption rate. The maximum color adsorption of brilliant blue by the mentioned nanocomposite under optimal conditions was 99.92%. Studies have shown that the adsorption isotherm follows the Freundlich model and the adsorption kinetics follow the pseudo-second-order.

Keywords: PANI; GO; Adsorption; Brilliant blue; Adsorption kinetics

*Corresponding author: r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۶۳

تهیه بایوچار از ضایعات کاه برنج و استفاده از آن در حذف آلاینده دارویی سفالکسین از محیط آبی

فاطمه نادری، سید رضا نبوی*، سید رضا حسینی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: *استفاده از جاذبهای کم هزینه و زیست سازگار در جذب آلا ینده ها از آب همواره مورد توجه بوده است. بایوچار یک ماده متخلخل کربنی غنی از گروههای عاملی مختلف است که می توانند سبب افزایش ظرفیت جاذب شوند. در این پژوهش بایوچار از کاه برنج به روش پیرولیز و فعال سازی تهیه شد. مشخصه یابی آن توسط فن FTIR انجام شد. مطالعات تخلخل سنجی نشان داد که بایوچار تهیه شده دارای ساختار میکروحفره با سطح ویژه ۲۶۰ m^2/g است. در ادامه مطالعات حذف آنتی بیوتیک سفالکسین از محیط آبی توسط بایوچار انجام شد. اثر فاکتورهای جذب نظیر زمان تماس و pH محیط روی میزان جذب سفالکسین از محیط آبی بررسی گردید. مطالعات اولیه نشان داد که بایوچار تهیه شده پتانسیل بالایی برای حذف آنتی بیوتیک سفالکسین از آب را دارد بطوریکه در مدت زمان ۹۰ دقیقه در شرایط pH =۳ حدود ٪۹۵ از آن از محیط آبی حذف گردید.*

واژه های کلیدی: *بیوچار، ضایعات کاه برنج، آنتی بیوتیک سفالکسین، جذب سطحی*

مقدمه

ورود آلاینده‌های دارویی از پساب‌های خانگی، صنعتی و بیمارستانی به سفره‌های آب‌های زیر زمینی و آب‌های سطحی تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها، حیوانات و محیط زیست ایجاد می‌کند. بسیاری از داروها به جهت تاثیر بیشتر در درمان به صورت مقاوم و پایدار طراحی شده و میتوانند ساختار شیمیایی خود در مقابل عوامل تجزیه کننده محیطی حفظ نمایند بطوریکه پس از ورود به طبیعت به مدت طولانی بدون هیچ تغییری باقی می مانند. یکی از اثرات مهم آلاینده‌های دارویی مقاوم شدن میکروارگانیسم‌ها بدلیل حضور طولانی مدت این ترکیبات در محیط زیست است[۱]. بعلاوه، میکروب‌های عامل بیماری‌زا که در محیط زندگی می‌کنند با دریافت مقادیر کم ولی دائمی این ترکیبات، در جهش قرار می‌گیرند[۲]. جهش در ساختار میکروارگانیسم‌ها اغلب باعث ایجاد بیماری‌های خطرناک‌تر و حتی مرگبارتر می‌شود، که حداقل در سال‌های اولیه ناشناخته و غیر قابل کنترل خواهند بود. لذا جلوگیری از ورود آلاینده های دارویی و یا حذف آنها پس از انتشار در محیط زیست بسیار مورد توجه است[۳] . سفالکسین یک آنتی بیوتیک پرمصرف از دسته سفالوسپرین است که اغلب در درمان عفونتهای تنفسی و ادراری مورد استفاده قرار می گیرد. حذف این آنتی بیوتیک از

*srnabavi@umz.ac.ir

آب با استفاده از فناوریهای مختلف تصفیه آب نظیر فیلتراسیون غشایی [۴]، فرایندهای اکسایش پیشرفته [۵] و جذب سطحی [۶] در منابع گزارش شده است. اما استفاده از فرایند جذب سطحی به دلیل سادگی و هزینه پایین می تواند مورد توجه باشد. انتخاب جاذب در فرایند جذب سطحی همواره یکی از چالش های اصلی تحقیقات در این زمینه است. ساخت جاذب با ظرفیت جذب مطلوب از مواد تجدید پذیر و سازگار با محیط زیست از دیدگاه توسعه پایدار حائز اهمیت است[۶]. بایوچار یک ماده غنی کربنی است که از زیست توده های مختلف تهیه می شود. وجود تخلخل بالا در بایوچار و همچنین امکان تغییر در آن با تغییر شرایط عملیاتی از فاکتورهای مهم در انتخاب این ماده بعنوان جاذب در فرایندهای جذب سطحی است. بعلاوه تنوع حضور گروه های عاملی اکسیژن دار نظیر الکلها، کربوکسیلیک اسیدها، فنلها و اترها سبب ایجاد برهم کنش های الکترواستاتیکی و ایجاد پیوند هیدروژنی بین جاذب و آلاینده شده و در نهایت باعث افزایش ظرفیت جذب در بایوچار می گردد[۶]. کاه برنج از ضایعات گیاه برنج است که به دلیل قیمت پایین و هزینه برداشت و بسته بندی بالا پس از درو برنج در مزارع برنج توسط کشاورزان سوزانده می شود.

در این مطالعه هدف تهیه بایوچار از کاه برنج به روش پیرولیز و فعال سازی و استفاده از آن در جذب آنتی بیوتیک سفالکسین از آب می باشد. مشخصه یابی بایوچار تهیه شده به روش FTIR و جذب و واجذب نیتروژن انجام شد. اثر دمای پیرولیز اولیه پیش از فعال سازی و ثانویه پس از فعال سازی روی خواص جذبی بایوچار تهیه شده مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه پتانسیل جذب آلاینده دارویی سفالکسین از آب بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

پتاسیم هیدروکسید از شرکت قطران شیمی و سفالکسین از شرکت مرک (آلمان) تهیه شد. از ضایعات کاه برنج برداشته شده از مزارع برنج شهر نکا در استان مازندران استفاده شد. پیرولیز در کوره تیوبی ساخت شرکت تسنیم کیمیا (ایران) در دماهای مختلف انجام شد. طیف های FTIR توسط دستگاه طیف سنج ساخت شرکت Bruker-Vector (آلمان) ثبت گردید. ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن با دستگاه Belsorp min ساخت کشور ژاپن انجام شد. غلظت سفالکسین به روش اسپکتروفتومتری با دستگاه UV-Vis مدل Unico-4802 ساخت کشور آمریکا اندازه گیری شد.

تهیه بایوچار

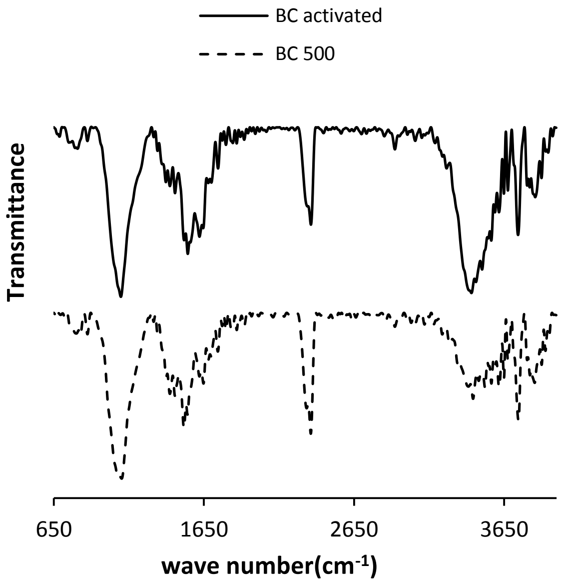
برای تولید بایوچار، ابتدا کاه برنج شسته و کاملا خشک گردید. سپس به قطعات ریز بریده شد و آسیاب گردید. مرحله آسیاب چندین مرحله تکرار گردید بطوریکه پودری نرم حاصل شد. برای جداسازی ذرات درشت، پودر حاصل الک شد. ماده خام آماده شده، در قایقک کوارتز ریخته شد و در کوره با دماهای مختلف ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ درجه سانتی گراد و نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه قرارگرفت و دو ساعت در دمای اوج نگه داشته شد.

فعال‌سازی

مقدار ۲گرم از هر یک از نمونه‌ها را در ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار پتاسیم هیدروکسید ریخته و بعد از یک ساعت هم خوردن روی همزن مغناطیسی با دور ۶۰۰، آن را فیلتر کرده و با آب مقطر شست‌شو داده شد، تا محلول شستشوخنثی شود و در ادامه نمونه به مدت یک شب در آون قرار داده شد تا خشک شود. سپس نمونه تهیه شده جهت انجام پیرولیز ثانویه در کوره با دمای مورد نظر قرار گرفت.

نتایج و بحث

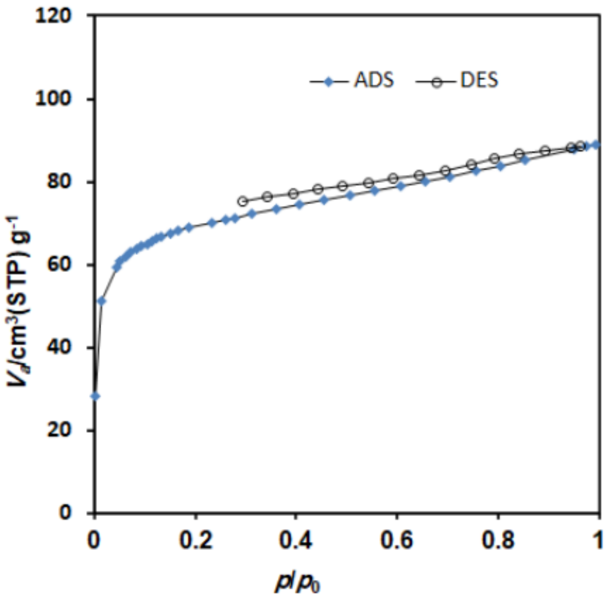
شکل ۱ طیفهای FTIR دو نمونه بایوچار را نشان می دهد. نمونه اول (BC-500) مربوط به بایوچار تهیه شده در دمای پیرولیز اولیه ۵۰۰ درجه سانتی گراد، نمونه دوم (BC-activated) مربوط به بایوچار تهیه شده در دمای پیرولیز اولیه ۵۰۰ است که بعد از پیرولیز با محلول KOH فعال سازی شد و سپس تحت عملیات پیرولیز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت.



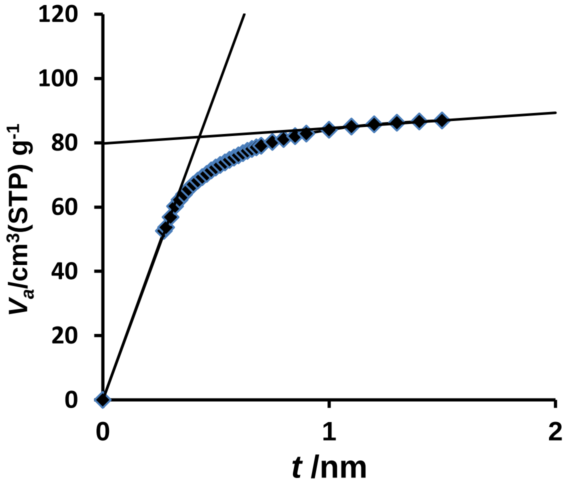
شکل ۱- طیف FTIR دو نمونه بایوچار تهیه شده

پیک موجود در عدد موجی cm^{-1} ۳۳۰۰ حضور گروه-های OH را نشان می‌دهد، که مربوط به گروه‌های فنلی در نمونه می‌باشد. همچنین پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۷۴۳٫۵۲ مربوط به گروه‌های C=O می‌باشد. پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۱۳۹۵مربوط به حضور پیوند C=C آروماتیک در نمونه است. وجود این گروه‌های عاملی تشکیل بایوچار را تایید می کند. پس از قرار دادن نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد، شدت برخی گروه‌های عاملی در نمونه کمتر شده است. دلیل این پدیده حذف برخی از گروه های عاملی و ایجاد تخلخل در نمونه بایوچار در اثر فعال سازی می باشد[۷].

شکل ۲ ایزوترم جذب–واجذب نیتروژن برای نمونه بایوچار دوم را نشان می دهد. مقایسه ایزوترم بدست آمده با ایزوترم های استاندارد نشان می دهد که ایزوترم نمونه بایوچار تهیه شده به ایزوترم استاندارد نوع I شباهت دارد. این نوع ایزوترم مربوط به مواد با تخلخل میکرو می باشد. با استفاده از مدل BET کمیت های تخلخل شامل سطح ویژه و متوسط قطر حفرات محاسبه شدند. بعلاوه در مواد میکروحفره از نمودار t برای محاسبه سایر کمیت های وابسته به تخلخل و همچنین تایید درستی دادهای محاسبه شده با مدل BET استفاده می شود. شکل ۳ نمودار t بایوچار تهیه شده را نشان می دهد. سطح ویژه بدست آمده با مدل BET برابر m^2/g ۲۶۰ بود.بعلاوه میانگین قطر حفرات برابر nm ۲٫۱ بود. داده های حاصل از نمودار t به ترتیب مقادیر m^2/g ۲۹۵٫۷ ، m^2/g ۷٫۳۸ و m^2/g ۲۸۸٫۳ برای سطح ویژه کل، سطح ویژه بیرونی و سطح ویژه میکرو را بدست داد. مقایسه سطح ویژه کل (۲۹۵٫۷) محاسبه شده توسط نمودار t با مقدار محاسبه شده با مدل BET (۲۶۰) تطابق خوبی را نشان می دهد.



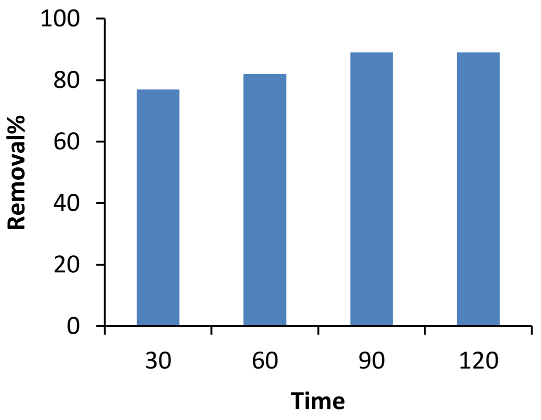
شکل ۲- ایزوترم جذب–واجذب نیتروژن برای نمونه بایوچار فعال سازی شده



شکل۳- نمودار t برای نمونه بایوچار

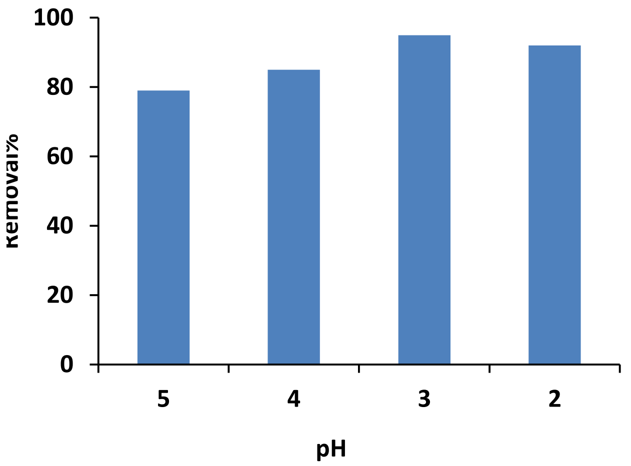
بررسی جذب سفالکسین از آب توسط بایوچار

شکل ۴ روند جذب سفالکسین از محیط آبی را توسط بایوچار تهیه شده نشان می دهد. با توجه به شکل با افزایش زمان تا ۹۰ دقیقه روند صعودی برای درصد حذف مشاهده می شود اما ئس از ۱۲ دقیقه از تماس محلول با جاذب تغییر قابل ملاحظه ای در میزان درصد حذف سفالکسین مشاهده نمی شود. با افزایش زمان تماس، مقدار جذب به دلیل تماس بیشتر مواد جذب شونده با جاذب افزایش می‌یابد. اگر زمان تماس یا مخلوط کردن در حد مناسبی باشد سرعت جذب افزایش یافته و انتشار درون خلل و فرج‌ها به خوبی انجام می‌شود و تعادل در فرایند جذب برقرار شده و شار انتقال جرم به حداقل مقدار خود می رسد. با توجه به شکل۴ بعد از ۱۲۰دقیقه تعادل بین غلظت سفالکسین جذب شده در حفرات بایوچار و سفالکسین موجود در محلول برقرار شده است.



شکل٤- تغییرات درصد حذف سفالکسین با زمان

شکل ۵ اثر pH محلول بر میزان حذف سفالکسین از آب را نشان می دهد. بررسی اثر pH در محدوده ۲ تا ۵ انجام شد. با توجه به شکل بیشترین مقدار حذف سفالکسین در pH اسیدی مشاهده شده است. دلیل این پدیده با توجه به مقادیر pKa سفالکسین قابل توجیه است. pKa این ماده دارای مقادیر ۲٫۵۶ و ۶٫۸۸ است. در مقادیر pH بیشتر از ۲٫۵۶ سفالکسین به فرم زوج-یون در محلول حضور دارد (فرم یونی مثبت و منفی) لذا برهم کنش الکترواستاتیک با سطح جاذب می تواند سبب افزایش مقدار جذب شود. نتایج مشابه ای برای اثر pH در جذب سطحی سفالکسین در منابع گزارش شده است [۶].



شکل ٥- تغییرات درصد حذف سفالکسین با pH

نتیجه گیری

در این پژوهش بایوچار از ضایعات کاه برنج تهیه شد. استفاده از روش پیرولیز در دمای اولیه ۵۰۰ درجه سانتی گراد و فعال سازی با محلول پتاس و در ادامه پیرولیز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی بایوچار با سطح ویژه کل m^2/g ۲۶۰ را بدست داد. آزمایشهای جذب سطحی با بایوچار تهیه شده انجام شد و اثر فاکتورهای زمان و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بیشترین میزان حذف سفالکسین در زمان ۱۲۰ دقیقه و pH=۳ به مقدار ٪۹۵ حاصل شد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه مازندران تشکر میشود که با در اختیار قرار دادن امکانات لازم راه را برای انجام این پژوهش هموار کرده است.

منابع

[1] Dimpe, K. M., No Chen, B., Han, J., Wang, Y., Sheng, C., Liu, Y., Zhang, G., & Yan, Y. Separation, enrichment and determination of ciprofloxacin using thermo separating polymer aqueous two-phase system combined with high performance liquid chromatography in milk, egg, and shrimp samples. *Food chemistry*, *148:* 105-111 (2014).

[2] Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*, *72:* 3-27(2015).

[3] Sotelo, J. L., Rodríguez, A. R., Mateos, M. M., Hernández, S. D., Torrellas, S. A., Rodríguez, J. G. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *Journal of Environmental Science and Health*, Part B, *47(7):* 640-652(2012).

[4] Karimi, R., Homayoonfal, M., Davar, F. Where is the best site for loading nanoparticles in a membrane? To achieve a high flux and cephalexin separation simultaneously. *Journal of Water Process Engineering*, 38: 101578 (2020).

[5] Aram, M., Farhadian, M., Nazar, A. R. S., Tangestaninejad, S., Eskandari, P., Jeon, B. H. Metronidazole and Cephalexin degradation by using of Urea/TiO_2/$ZnFe_2O_4$/Clinoptiloite catalyst under visible-light irradiation and ozone injection. *Journal of Molecular Liquids*, *304:*112764 (2020).

[6] Acelas, N., Lopera, S. M., Porras, J., Torres-Palma, R. A. Evaluating the Removal of the Antibiotic Cephalexin from Aqueous Solutions Using an Adsorbent Obtained from Palm Oil Fiber. *Molecules*, *26(11):*3340 (2021).

[7] Liu, W., Ren, D., Wu, J., Wang, Z., Zhang, S., Zhang, X., Gong, X. Adsorption behavior of 2, 4-DCP by rice straw biochar modified with CTAB. *Environmental technology*, 1-10:(2020).

Preparation of Biochar from Rice Straw Waste and its Application in Removal of Cephalexin from Aqueous Medium

Fatemeh Naderi, Seyed Reza Nabavi *, Sayed Reza Hosseini

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

Abstract:

The use of low cost and biocompatible adsorbents in the adsorption of pollutants from water has always been considered. Biochar is a carbon porous material enriched with various functional groups that can increase the adsorbent capacity. In this study, biochar was prepared from rice straw by pyrolysis and activation method. It was characterized by FTIR. Porosity studies showed that the prepared biochar has a micropore structure with a specific surface area of 260 m^2/g. Further studies were performed on the removal of cephalexin antibiotic from the aqueous medium by biochar. Effect of adsorption factors such as contact time and pH on the uptake of cephalexin from the aqueous medium was investigated. Preliminary studies showed that the prepared biochar had a high potential for removing cephalexin antibiotic from water, so that within 90 minutes of contact of biochar with cephalexin solution with pH of 3, about 95% of it was removed from the aqueous medium.

Keywords: Biochar; Rice straw waste; Cephalexin antibiotic; adsorption,

*Corresponding author: srnabavi@umz.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۶۴

بهینه سازی عملکرد موسیلاژ گیاه بالنگو بعنوان منعقد کننده طبیعی در حذف رنگ های مختلف آنیونی و کاتیونی

سید مهدی پورمحب حسینی*[۱]، ناز چائی بخش لنگرودی [۲]

۱- دانشگاه گیلان ، دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی
۲- دانشگاه گیلان ، دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

چکیده: *در این مطالعه ، از موسیلاژ دانه بالنگو (BSM) به عنوان یک ماده منعقد کننده طبیعی برای از بین بردن رنگها استفاده شده است .عملکرد این ماده منعقد کننده طبیعی در حذف رنگهای مختلف آنیونی و کاتیونی مانند قرمز خنثی ، سبز مالاشیت و متیل اورانژ مورد ارزیابی قرار گرفت .روش ارزیابی سطح پاسخ (RSM) بر اساس Box Behenken Design (BBD) برای ارزیابی و بهینه سازی فرایند رنگ زدایی استفاده شد .سه پارامتر در آزمایش شامل زمان تماس، pH و مقدار منعقد کننده در کاهش رنگ مورد بررسی قرار گرفت .بیشترین بازده کاهش رنگ در شرایط بهینه (۷۳%) در محلولی حاوی ۲۵ میلی گرم بر لیتر قرمز خنثی در این شرایط بدست آمد: pH ۵٫۸۲، زمان تماس۱۸ دقیقه و دوز مقدار منعقد کننده ۱۰۰ میلی گرم در لیتر. همچنین این منعقد کننده طبیعی در شرایط بهینه ، رنگ های سبز مالاشیت و متیل نارنجی را هم به ترتیب به مقدار۵۲ و ۲۳ درصد حذف کرد. این نتایج ثابت کرد که موسیلاژ بالنگو می تواند به عنوان یک ماده منعقد کننده طبیعی و ارزان برای کاهش رنگ ها بخصوص رنگ هایی با ساختار خطی و کاتیونی استفاده شود.*

واژه های کلیدی: *موسیلاژ – منعقد کننده طبیعی –روش سطح پاسخ – رنگ*

مقدمه

رشد جمعیت همراه با گسترش فعالیت های کشاورزی و صنعتی موجب افزایش تقاضا برای منابع آب شده است. برای اطمینان از تأمین آب کافی از طریق تصفیه فاضلاب و احیای مجدد ، تلاش زیادی لازم است. همچنین فاضلاب صنایع تولید کننده رنگ مانند پارچه ، لاستیک ، چرم ، کاغذ ، پلاستیک ، چاپ ، مواد آرایشی و معدنی از مهمترین نگرانیهای زیست محیطی بشمار می رود[۱] .رنگهای مصنوعی با ساختار های آروماتیکی پیچیده در برابر تصفیه های بیولوژیکی مقاوم هستند[۲] علاوه بر این پساب های رنگی تصفیه نشده افزون بر اثرات سرطان زا ، جهش زا و سمی ، به دلیل کاهش نفوذ نور ، برای زندگی آبزیان نیز تهدید بشمار می روند[۳].

تکنیک های زیادی برای حذف رنگ از پساب استفاده شده است ولی انتخاب بهترین روش تصفیه برای بازیابی فاضلاب تابعی از اهداف نهایی آن است. در نتیجه ، تکنیک های کم هزینه ، قوی و کارآمدتر برای تصفیه فاضلاب بدون تهدید سلامتی انسان یا تنش در طبیعت مورد نیاز است .روش

*m.pourmoheb@gmail.com

انعقاد با منعقد کننده طبیعی یکی از روش های ارزان و کارآمد در زمینه حذف رنگ بشمار می رود . در این تحقیق از موسیلاژ بذر بالنگو بعنوان یک منعقد کننده طبیعی استفاده شده است . از مهمترین ویژگی های منعقد کننده ها می توان به داشتن زنجیره های بلند آنان اشاره کرد این زنجیره پیرامون ترکیبات منعقد شده را فراگرفته و باعث ته نشینی بهتر آنان می شوند .از موسیلاژ بذر بالنگو بدلیل دارابودن زنجیره طولانی و همچنین وزن مولکولی بسیار بالا (۱۰^{۶} ×۳٫۶۵)می توان در فرآیند انعقاد بهره برد [۴]، همچنین با توجه به اینکه در این تحقیق از منعقد کننده گیاهی استفاده می شود به دلیل مزیت هایی همچون ارزان بودن ، عدم تولید محصولات میانی و سمی می توان آن را در زمره روش های مناسب برای تصفیه پساب های صنعتی بشمار آورد .

بخش تجربی

تهیه موسیلاژ

بذر بالنگو از بازار محلی خریداری شد .ابتدا بذرها مورد شستشو قرار گرفته و سپس خشک شدند بذرها آسیاب شده و در محلول ۲٪ NaCl خیسانده شده و در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد حدود ۱۵ دقیقه بر روی استیرر هم زده شدند تا موسیلاژ با ویسکوزیته زیاد و چسبناک بدست آید .

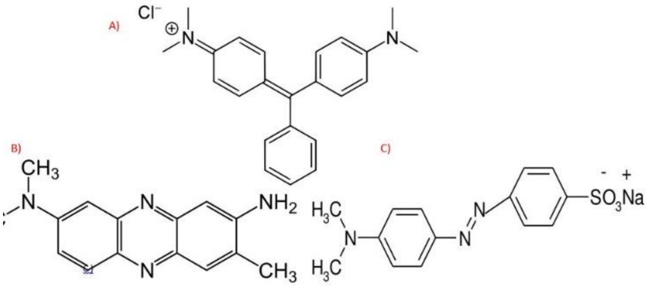
رنگ ها

سه رنگ از جمله قرمز خنثی ، متیل اورانژ و سبز مالاشیت برای ارزیابی عملکرد منعقد کننده استفاده شد .رنگها همه از مرک خریداری شدند .یک محلول حاوی ۲۵ میلی گرم بر لیتر از هر رنگ خاص با حل شدن آنها در آب مقطر بدست آمد. pH با توجه به مشخصات و دامنه تغییر رنگ برای هر رنگ تعیین شد. برای قرمز خنثی ، محدودهpH ۲٫۵ تا ۶٫۵ و برای متیل اورانژ و سبز مالاشیت ، محدودهpH ۴٫۵ تا ۱۰٫۵ درنظر گرفته شد .

اندازه گیری حذف رنگ

$$\text{حذف رنگ } (\%) = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100 \qquad (1)$$

Abs0 جذب نمونه قبل از انجام تصفیه و Abs جذب نمونه بعد از انجام تصفیه می باشد. طول موج ماکزیمم رنگهای مورد بررسی در این مطالعه عبارتند از: قرمز خنثی (۵۲۶ نانومتر) ، سبز مالاشیت (۶۱۸نانومتر) ، متیل اورانژ (۴۲۶ نانومتر).



شکل ۱- ساختار A) سبز مالاشیت B) قرمز خنثیC) متیل اورانژ

مدلسازی و بهینه سازی حذف رنگ

برای مدلسازی و حذف بهینه رنگ از روش سطح پاسخ با طراحی Box Behenken Design (BBD)استفاده گردید . سه متغیر مستقل شامل مقدار منعقد کننده ، pH و زمان تماس در سه سطح در محدوده ۱۰۰ تا ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر مقدار منعقد کننده ، زمان تماس ۱۰ تا ۴۵ دقیقه و pH با توجه به خصوصیات هر رنگ مورد بررسی قرار گرفتند . برای بهینه سازی فرآیند ها فاکتور مقدار منعقد کننده در مورد هر رنگ در کمترین مقدار در نظر گرفته شد که توضیحات بیشتر در بخش نتایج و بحث ها ذکر خواهد شد .

نتایج و بحث

مدلسازی و آنالیز آماری

تطبیق داده های تجربی و همچنین آنالیز های انجام شده این امکان را فراهم کرد که یتوان مناسب ترین مدل ها را در بررسی هر رنگ بدست آورد .

قرمز خنثی

$$\text{Dye removal (\%)} = +71.18+2.23A+29.86B+0.1487C-0.3550AB+2.04AC-1.74BC-6.77A^2-23.47B^2-3.12C^2$$

سبز مالاشیت

$$\text{Dye removal (\%)} = +49.16+1.86A+-0.7662B+3.12C+1.24AB-1.74BC-0.7700A^2-4.92B^2-2.56C^2+4.06A^2C+4.64AB^2$$

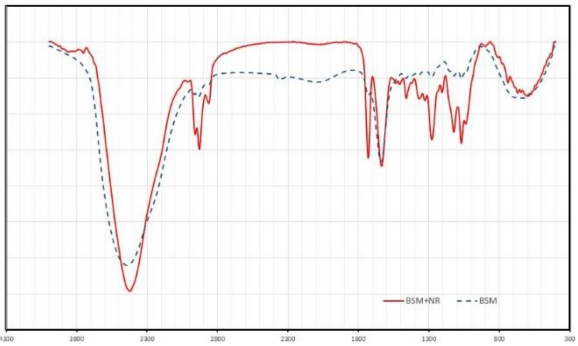
متیل اورانژ

$$\text{Dye removal (\%)} = +20.42+0.9413A-27.62B+1.95C+0.0250AB+1.20AC-1.11BC-0.8730A^2-2.23B^2-0.3995C^2+2.46A^2C$$

که A ،B و C بترتیب مقدار منعقد کننده ، pH و زمان انعقاد می باشند . ضریب تعیین (R^2) مدل برای رنگ قرمز خنثی ، سبز مالاشیت و متیل اورانژ بترتیب برابر با ۰٫۹۸۶۲ ، ۰٫۹۷۹۸ ، ۰٫۸۹ بدست آمد.

شناسایی منعقد کننده

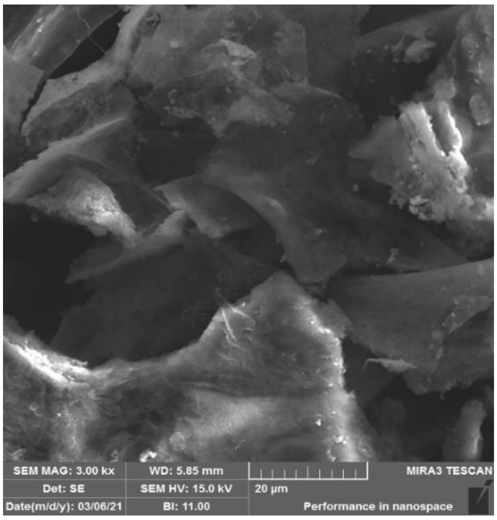
مطابق شکل ۲ پیک ظاهر شده در ۳۴۲۲ به ارتعاش کششی O-H اسید کربوکسیلیک اشاره دارد. پیک های جذب در محدوده ۲۸۰۰–۳۰۰۰ نشان دهنده ارتعاشات کششی C-H است که می تواند شامل CH_3 ، CH_2 و CH باشد. پیک مشاهده شده در محدوده ۱۷۳۱ مربوط به ارتعاش کششی C = O است که به دلیل وجود گروه استیل در ساختار اسید اورونیک است. پیک در ۱۲۷۹ متعلق به ارتعاش C-O گروههای استیل در موسیلاژ است [۵] .



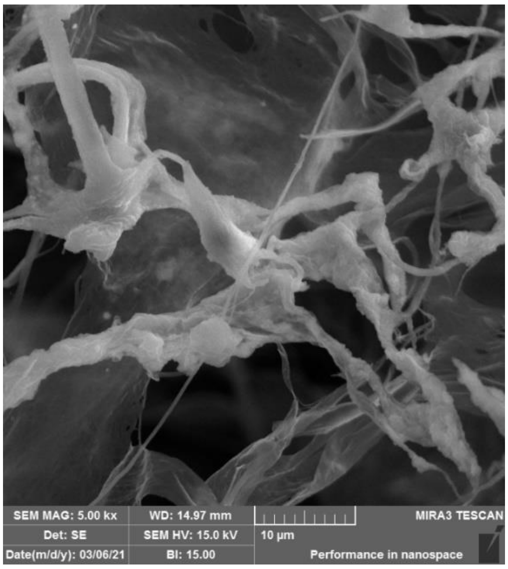
شکل ۲ . طیف FT-IR موسیلاژ بالنگو قبل (آبی)و بعد (قرمز) از آزمایش

پیک جذبی در ۱۰۷۰ به ارتعاش C-O گروه الکوکسی در ساختار پلی ساکارید مربوط می باشد. محدوده بین ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ به عنوان محدوده اثر انگشت کربوهیدرات شناخته می شود[۶].تغییر وجابجایی در پیک های جذبی اثر متقابل سایت های فعال در ساختار پلی ساکارید ماده منعقد کننده زیستی با قرمز خنثی را تأیید می کند.

همچنین تصاویر ۳ و ۴ مربوط به آنالیز FE-SEM موسیلاژ بالنگو قبل و بعد از آزمایش است . در این تصاویر ساختار های ماکرو مولکولی و همچنین بعد از آنجام آزمایش با تغییر ساختار شبیه به شبکه ای از نخ ها می شود که تاییدی بر مکانیسم جذب و پل زدن بین ذرات منعقد کننده و آلاینده است .

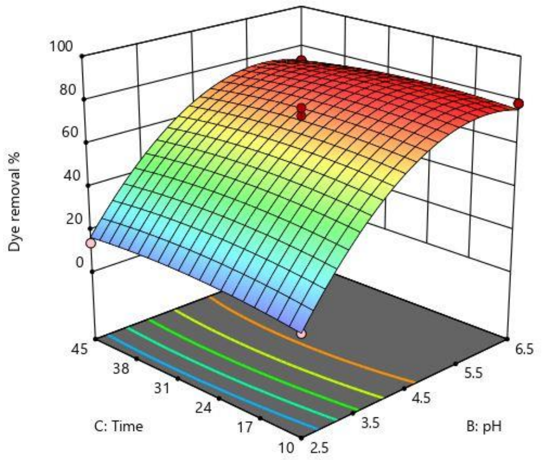


شکل ۳ . تصویر FE-SEM موسیلاژ بالنگو قبل از انعقاد

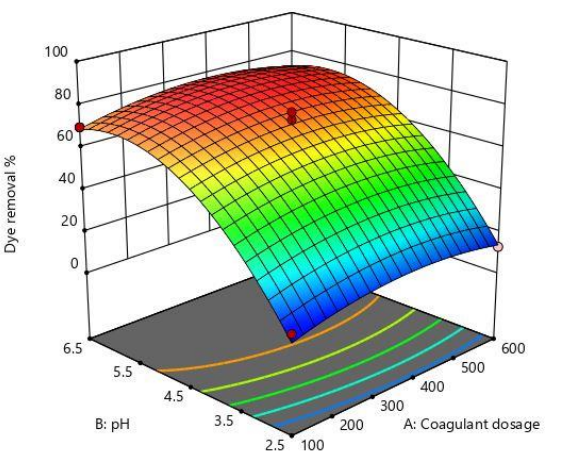


شکل ٤ . تصویر FE-SEM موسیلاژ بالنگو بعد از انعقاد

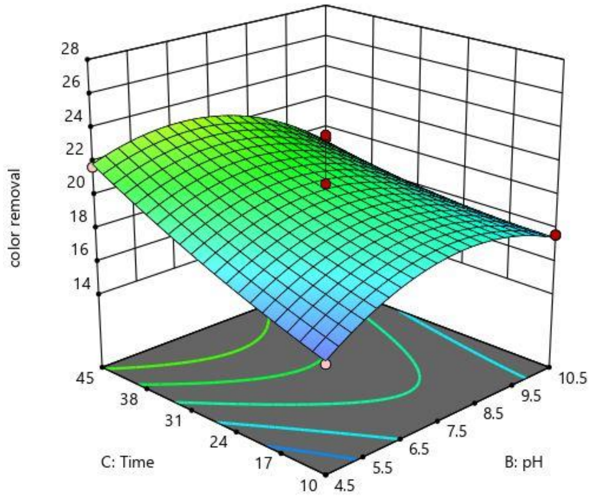
تاثیر پارامتر های مختلف بر فرآیند



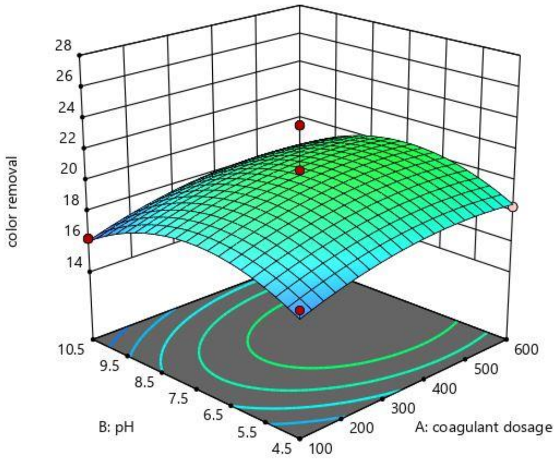
شکل۵ . اثر pH و زمان انعقاد بر حذف رنگ قرمز خنثی



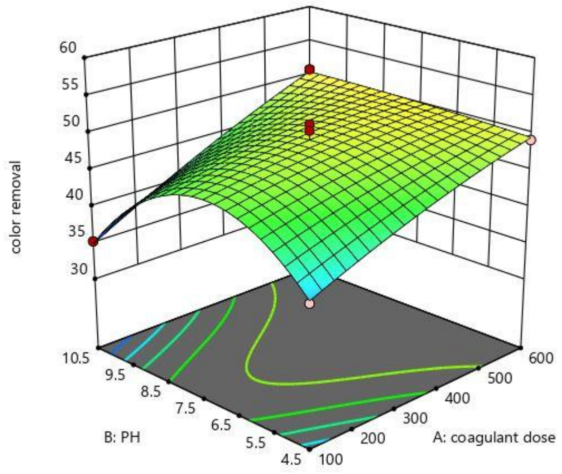
شکل ٦ . اثر pH و مقدار منعقد کننده بر حذف رنگ قرمز خنثی



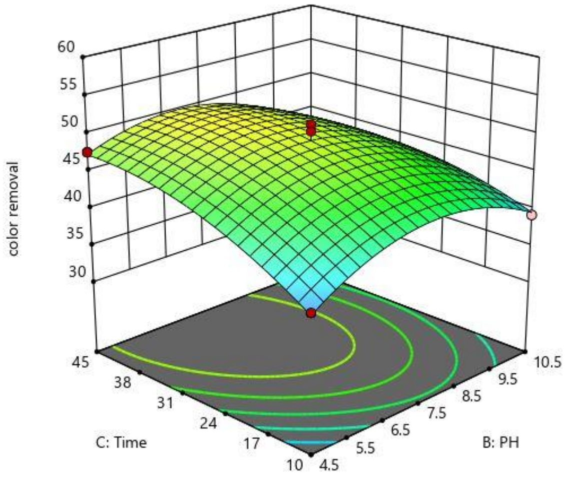
شکل۷.اثر pH و زمان انعقاد بر حذف رنگ متیل اورانژ



شکل۸.اثر pH و مقدار منعقد کننده بر حذف رنگ متیل اورانژ



شکل ۹.اثر pH و مقدار منعقد کننده بر حذف رنگ سبز مالاشیت



شکل۱۰.اثر pH و زمان انعقاد بر حذف رنگ سبز مالاشیت

بطور کلی پارامتر pH مهمترین عامل موثر در فرآیند انعقاد بوسیله منعقد کننده بالنگو است که نمودار های سه بعدی حذف رنگ بوضوح این نکته را نشان می دهند. نکته مشترک و مهم در بین این سه رنگ بالاترین میزان حذف رنگ در محدوده pH خنثی (۷,۵-۶) بود.

عملکرد منعقد کننده بالنگو در حذف رنگ های کاتیونی و آنیونی متفاوت است . در محلول حاوی رنگ کاتیونی همچون قرمز خنثی و سبز مالاشیت منعقد کننده طبیعی عملکرد بهتری دارد. همچنین در فرآیند انعقاد ، رنگ ها با ساختار خطی همچون رنگ قرمز خنثی بازدهی حذف بالاتری نسبت به رنگ هایی که دارای ساختار غیر خطی هستند دارند که بوضوح نتایج بدست آمده از عملکرد منعقد کننده طبیعی در حذف رنگ های سبز مالاشیت و متیل اورانژ این نکته را تایید میکند . در میان این سه رنگ ، متیل اورانژ رنگ آنیونی با ساختار غیر خطی است که کمترین میزان بازدهی حذف را داراست.

نتیجه گیری

در این پژوهش عملکرد موسیلاژ گیاه بالنگو بعنوان منعقد کننده زیستی در حذف رنگ های کاتیونی و آنیونی مورد ارزیابی قرار گرفت که در شرایط بهینه مقدار حذف برای قرمز خنثی (۷۳٪) ، سبز مالاشیت (۵۲٪) و متیل اورانژ (۲۳٪) بدست آمد . بالاترین مقدار حذف در رنگ قرمز خنثی در شرایط بهینه متشکل از موارد زیر رخ داد : pH=۵,۸۲ ، زمان تماس ۱۹ دقیقه و مقدار منعقد کننده ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر . موسیلاژ گیاه بالنگو بعنوان یک منعقد کننده طبیعی و ارزان ، فاقد اثرات مخرب زیست محیطی بوده و می تواند در حذف رنگ های کاتیونی با ساختار خطی همچون قرمز خنثی موثر واقع شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی ابراز می دارند .

منابع

[1] Rajagopal S., Paramasivam B., Muniyasamy K., Photocatalytic removal of cationic and anionic dyes in the textile wastewater by H2O2 assisted TiO2 and micro-cellulose composites, *Sep. Purif. Technol. 252:* 117444 (2020).

[2] Reza Samarghandi M., Tari K., Shabanloo A., Salari M., Zolghadr Nasab H., Synergistic degradation of acid blue 113 dye in a thermally activated persulfate (TAP)/ZnO-GAC oxidation system: Degradation pathway and application for real textile wastewater, *Sep. Purif. Technol. 247* :116931(2020).

[3] Şahinkaya S., COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process, *J. Ind. Eng. Chem.* 19:601–605(2013).

[4] Falahati M.T., Ghoreishi S.M., Preparation of Balangu (Lallemantia royleana) seed mucilage aerogels loaded with paracetamol: Evaluation of drug loading via response surface methodology, *J. Supercrit. Fluids. 150:*1–10 (2019).

[5] Sardarodiyan M., Arianfar A., Mohamadi Sani A., Naji-Tabasi S., Physicochemical properties and surface activity characterization of water-soluble polysaccharide isolated from Balangu seed (Lallemantia royleana) gum, *J. Food Meas. Charact. 14:*3625–3632(2020).

[6] Choudhary M., Ray M.B., Neogi S., Evaluation of the potential application of cactus (Opuntia ficus-indica) as a bio-coagulant for pre-treatment of oil sands process-affected water, *Sep. Purif. Technol. 209;*714–724(2019).

Optimizing the Performance of Balangu Mucilage as a Natural Coagulant in the Removal of Various Anionic and Cationic Dyes

Seyed Mehdi Pourmoheb Hosseini *, Naz Chaibakhsh

Department of Chemistry , Faculty of science , University of Guilan , Rasht 41996-13776 , Iran

Abstract*:*

In this study, balangu seed mucilage (BSM) was used as a natural coagulant to remove dyes. The performance of this natural coagulant was evaluated in removing various anionic and cationic dyes such as neutral red, malachite green, and methyl orange. Response surface methodology (RSM) based on Box Behnken Design (BBD) was employed to evaluate and optimize the decolorization process. Three parameters were examined in the experiment including contact time, pH, and coagulant dose in dye removal. The highest dye removal efficiency under optimal conditions (73%) was obtained in a solution containing 25 ppm neutral red in this condition: pH 5.82, contact time 18 min, and coagulant dose of 100 mg / l. This natural coagulant also removed the malachite green and methyl orange 52% and 23% under optimal conditions respectively. These results prove that balangu mucilage can be used as a natural and inexpensive coagulant to removes dyes, especially cationic dyes with a linear structure.

Keywords: Mucilage; Natural coagulant; RSM; Dye;

*Corresponding author: m.pourmoheb@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۶۵

تخریب ماده رنگزای مالاشیت سبز با استفاده از بیوراکتور غوطه‌ور

مهناز رهبر[۱]، علی مهری‌زاد[۲*]

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.
۲- گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

چکیده: *خروجی صنایع نساجی و رنگسازی حاوی مقادیر قابل توجهی از آلاینده‌های رنگی بوده و به راحتی توسط سیستم های معمول تصفیه پساب قابل حذف نمی‌باشند. سایر آلاینده‌های معلق و شناور و انواع نمک‌های حل شده، ماهیت شیمیایی اینگونه پساب‌ها را تشکیل می‌دهند و در اثر تخلیه غیراصولی باعث آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می گردد. از جمله مشکلات رایج در تصفیه اینگونه از پساب‌ها، اشباع فیلترهای مورد استفاده و نیاز به تعویض آن‌ها در بازه های زمانی کم و در نتیجه انجام هزینه‌های زیاد می‌باشد. در این تحقیق، تخریب ماده رنگزای مالاشیت سبز، با استفاده از بیوراکتور غوطه‌ور بررسی شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی درصد حذف مالاشیت سبز با طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دبی خوراک ورودی، غلظت مالاشیت سبز و میزان هوادهی بطور قابل ملاحظه‌ای بر روی درصد حذف مالاشیت سبز موثر بوده و حداکثر درصد حذف رنگزا توسط راکتور مورد مطالعه در شرایط بهینه، در دبی خوراک ورودی ۲g/h و غلظت مالاشیت سبز ۱۰۰mg/L و دبی هوای ورودی ۱۰L/min، ۹۵/۸۹ ٪ می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *مالاشیت سبز، تصفیه، بیوراکتور غوطه ور، طراحی آزمایش.*

مقدمه

رنگ در دنیای امروز نقش بسیار مهمی در پرورش ذوق و قرایح بشری و ارضای نیازهای زیبا شناختی وی ایفا می کند. بدین جهت است که احساس رنگ را به تعبیری حس هفتم می گویند. انسان در پهنه تولید، تزئین خانه‌ها، پوشاک، هنر، نقاشی، صنایع کشتیرانی و امور ارتباطات و خلاصه در همه شئونات با رنگ سر و کار دارد. بطور کلی از رنگ، علاوه بر ایجاد زیبایی محیط، جهت حفاظت اشیا در مقابل عوامل طبیعی و غیره استفاده می شود [۱].کارخانجات متعدد رنگرزی اعم از رنگرزی پارچه و نخ در گوشه و کنار کشور مشغول فعالیت هستند. فاضلاب این صنعت به طور معمول مربوط به بخش شستشوی اولیه، رنگرزی و شستشوی پس از رنگرزی می‌باشد. با توجه به اینکه پساب صنایع رنگرزی معمولاً ترکیب رقیقی از مواد شیمیایی مختلف مصرفی در این صنعت، از جمله دترجنت‌ها، مواد سفید کننده، رنگ‌های مختلف و بسیار متنوع، اسیدهای آلی، مواد تثبیت کننده و غیره می باشد، روش تصفیه و حذف آلاینده‌های این صنعت نیز باید با توجه به تصفیه پذیری آلاینده‌ها صورت بگیرد [۲]. از طرف دیگر، جریان حجمی و کمیت پساب‌های رنگرزی بسیار متفاوت

*mehrizad@iaut.ac.ir

است و تابع نوع تولید و روش رنگرزی، کیفیت مواد اولیه و کیفیت محصول تولید شده است. طبق بررسی‌های انجام شده به نظر می‌رسد که در صنعت رنگرزی به ازاء رنگرزی و تکمیل هر کیلو الیاف در حدود ۳۰ الی ۶۰ لیتر آب مصرف می‌شود که به طور عمده به صورت پساب تخلیه می‌گردد. الیاف پنبه، آب نسبتاً بیشتری مصرف می‌نمایند و به دلیل کاربرد رنگ‌های خاص، پساب‌هایی با غلظت بیشتر ایجاد می‌کنند. همچنین الیاف پشمی معمولاً به شستشوی بیشتری نیاز داشته و از رنگ‌هایی استفاده می‌نمایند که دارای تصفیه پذیری کمتری می‌باشند. اما به طور کلی می‌توان گفت که در همه پساب‌های رنگرزی، مشکل رنگ و مواد معلق و شناور و ترکیبات معدنی وجود دارد [۳]. با افزایش آگاهی جوامع از خطرات جبران ناپذیر آلودگی محیط زیست در نتیجه تخلیه پساب‌های آلوده به طبیعت، قوانین حفاظت از محیط زیست در دو دهه اخیر بسیار جدی‌تر گردیده است. بطوری‌که رعایت این قوانین از طرف دولتمردان نیز به شدت دنبال می‌شود. جذب سطحی و انعقاد دو نمونه از فرآیندهای معمول در تصفیه پساب‌ها می‌باشند. اما این روش‌ها فقط آلودگی را از فاز مایع به فاز جامد منتقل کرده و منجر به ایجاد آلودگی‌های ثانویه شده و نیاز به عملیات تصفیه دیگری دارند [۴]. تصفیه بیولوژیکی، موثرترین روش برای کاهش مواد آلی موجود در آب‌ها و پساب‌هاست. سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی رشد چسبیده، فرآیندهایی هستند که در آنها ازیک محیط واسط جامد استفاده می شود، به صورتی که بر روی این محیط میکروارگانیزم‌ها بصورت چسبیده و متصل به بستر رشد می‌یابند و با عبور جریان حاوی مواد آلاینده، این مواد جذب وتجزیه می‌شوند [۵].

ماده رنگزای مالاشیت از جمله مواد رنگزای سنتزی می‌باشد که دارای دو گروه آمینی یا دو گروه آزو است. همچنین از گروه مواد رنگزای آنیونی و جزء مواد رنگزای محلول در آب می‌باشد [۶]. در این تحقیق در نظر است، حذف ترکیب رنگزای مالاشیت سبز به روش بیولوژیکی با استفاده از بیوراکتور غوطه‌ور به روش طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ بررسی شود.

بخش تجربی

در این پژوهش از پساب سنتزی که حاصل انحلال ماده رنگزای مالاشیت سبز در آب می‌باشد، استفاده شد. از یک راکتور بیولوژیکی به منظور انجام آزمون‌های تصفیه بیولوژیکی استفاده شد. جریان پساب و هوای ورودی به راکتور به صورت هم‌جهت و از پایین به بالا انتخاب شد. از باکتری به فرمول عمومی $C_5H_7NO_2$ در بیوراکتور استفاده شد. به منظور تامین منبع ازت و فسفر مورد نیاز باکتری به ترتیب از آمونیوم‌کلراید و دی-هیدروژن‌پتاسیم‌فسفات استفاده گردید. در طول آزمایش به منظور اندازه‌گیری میزان راندمان حذف، نمونه‌برداری انجام گرفت و پس از عبور نمونه از صافی، جذب مالاشیت سبز به روش اسپکتروفتومتری در طول ۶۱۷ نانومتر تعیین شد.

آزمایش‌ها با توجه به سه متغیر دبی خوراک ورودی، غلظت مالاشیت سبز و میزان هوادهی (هر متغیر در پنج سطح) توسط نرم‌افزار Minitab 17 طراحی شدند و ۲۰ آزمایش با یک بار تکرار توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد. محدوده متغیرها و سطوح مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- محدوده و سطوح متغیرها

متغیر	محدوده‌ها و سطوح				
	−۲	−۱	۰	+۱	+۲
[MG]₀ (mg/L)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰
Feed rate (g/h)	۲	٤	٦	۸	۱۰
Air rate (L/min)	۲	٤	٦	۸	۱۰

معادلهٔ درجه دوم چندجمله‌ای (رابطه ۱)، برای ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته مورد استفاده قرار گرفت:

(۱)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1\le i\le j}^{k} \beta_{ij} X_i X_j$$

که Y متغیر پاسخ (راندمان حذف)، Xi و Xj سطوح آزمایشی متغیرها، β_0 عدد ثابت، β_i ضریب همبستگی عوامل خطی، β_{ii}

ضریب همبستگی عوامل درجه دوم، βij ضریب همبستگی متقابل i و j، و k تعداد متغیرهاست [۷].

نتایج و بحث

در جدول ۲ تعداد ۲۰ آزمایش پیشنهاد شده توسط نرم افزار به همراه نتایج تئوری و تجربی ارائه شده است.

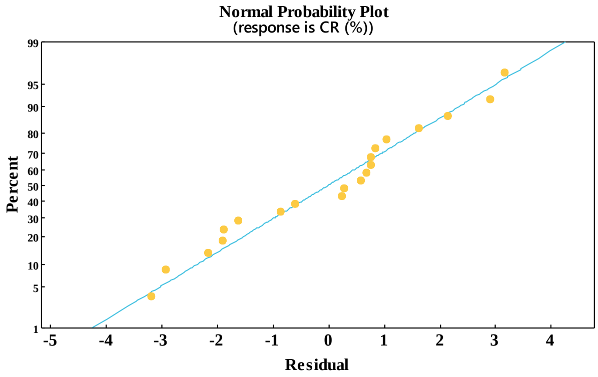
جدول۲- آزمایشات طراحی‌شده به همراه نتایج تجربی و تئوری

$[MG]_o$ (mg/L)	Feed rate (g/h)	Air rate (L/min)	درصد حذف مالاشیت سبز (٪)	
			تجربی	تئوری
۱۰۰	٤	٤	۸۳/۲٦	۸٤/۱۱
۲۰۰	٤	٤	٤٦/۰۱	٤۷/۹۰
۱۰۰	۸	٤	٦۱/۷٤	٦۲/۳۳
۲۰۰	۸	٤	۳۰/۲٥	۳۱/۸۷
۱۰۰	٤	۸	۹۲/٥٤	۹٤/٦۹
۲۰۰	٤	۸	٦۹/۸٥	۷۳/۰۲
۱۰۰	۸	۸	۷۲/٦۸	۷٤/٥٦
۲۰۰	۸	۸	٥٥/۷۱	٥۸/٦۳
٥۰	٦	٦	۹۰/٦۲	۸۹/۷٦
۲٥۰	٦	٦	٤۰/٥٥	۳۷/٦۳
۱٥۰	۲	٦	۸۳	۸۰/۸٥
۱٥۰	۱۰	٦	٤٦/۳۰	٤٤/٦۸
۱٥۰	٦	۲	٥۰/۰٥	٤۹/٤٥
۱٥۰	٦	۱۰	۸۹/۹۸	۸٦/۸۰
۱٥۰	٦	٦	٦۹/۲۱	٦۸/۹۷
۱٥۰	٦	٦	٦۹/۷٤	٦۸/۹۷
۱٥۰	٦	٦	٦۹/٦٥	٦۸/۹۷
۱٥۰	٦	٦	٦۹/۷٤	٦۸/۹۷
۱٥۰	٦	٦	۷۰/۰۲	٦۸/۹۷
۱٥۰	٦	٦	٦۹/۲٥	٦۸/۹۷

مقادیر تئوری درصد حذف مالاشیت سبز از معادلهٔ درجه دوم چندجمله‌ای (۲) حاصل شد:

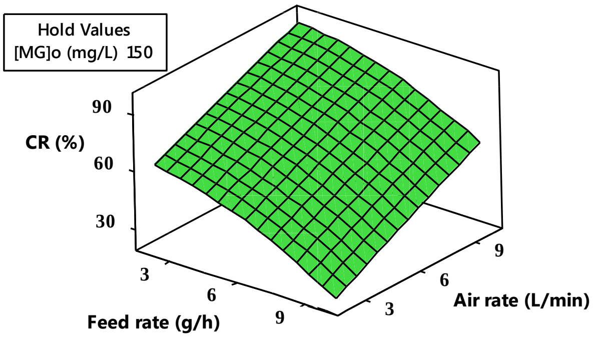
$$R(\%)=128.8-0.4067[MG]_o\,(mg/L) - 2.63\ Feed\ rate\,(g/h) -0.77\ Air\ rate\,(L/min)- 0.000527\,[MG]_o*[MG]_o- 0.388\ Feed\ rate*Feed\ rate- 0.053\ Air\ rate*Air\ rate +0.01435\,[MG]_o*Feed\ rate+ 0.03635\,[MG]_o*Air\ rate + 0.103\ Feed\ rate*Air\ rate \quad (۲)$$

برای ارزیابی مدل پیشنهادی، منحنی توزیع نرمال بر حسب مقادیر باقیمانده در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود خطی بودن منحنی توزیع نرمال نشانگر مناسب بودن مدل است. با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل حاصل می‌تواند با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدلسازی نموده و برای پیش‌بینی متغیر خروجی در شرایط دیگر بکار رود.



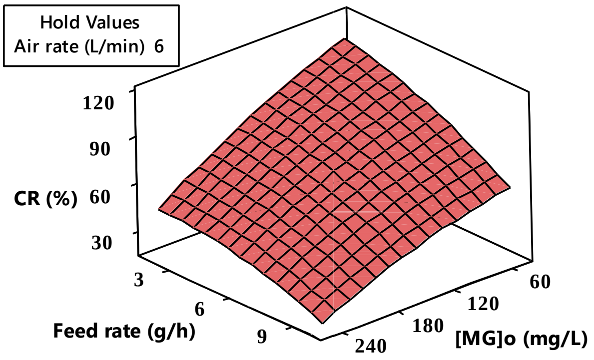
شکل ۱- منحنی توزیع نرمال بر حسب مقادیر باقیمانده

شکل (۲) نمودار سه بعدی راندمان حذف را به عنوان تابعی از دبی هوای ورودی و دبی خوراک ورودی برای غلظت مالاشیت سبز ۱۵۰ mg/L نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دبی خوراک ورودی، راندمان حذف کاهش می یابد. در واقع با افزایش دبی خوراک ورودی، زمان ماند در داخل بیوراکتور کاهش یافته و زمان کمتری پساب در داخل بیوراکتور باقی می‌ماند و در نتیجه راندمان حذف کاهش پیدا می کند.



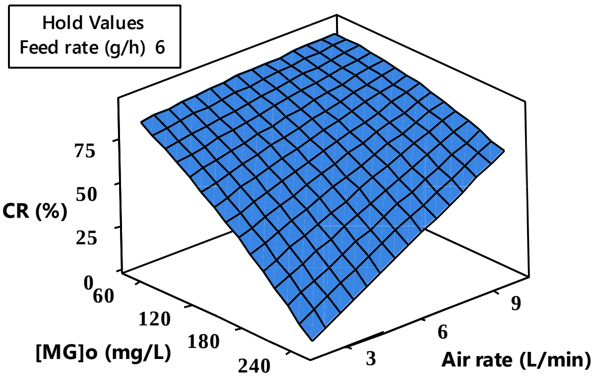
شکل ۲- نمودار سه بعدی راندمان حذف مالاشیت سبز (٪) برحسب دبی هوای ورودی و دبی خوراک ورودی

شکل (۳) نمودار سه بعدی راندمان حذف را به عنوان تابعی از دبی خوراک ورودی و غلظت مالاشیت سبز برای دبی هوای ورودی ۶ L/min نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. در شرایط عملیاتی ثابت، مقدار مشخصی از باکتری‌هایی که مسئول تخریب پساب هستند، تولید می‌گردند، در صورتیکه غلظت پساب افزایش می‌یابد. در نتیجه مقدار باکتری‌ها برای حذف غلظت بالای پساب کافی نخواهد بود و راندمان حذف مالاشیت سبز کاهش می‌یابد.



شکل ۳- نمودار سه بعدی راندمان حذف مالاشیت سبز (٪) برحسب دبی خوراک ورودی و غلظت مالاشیت سبز

شکل (۴) نمودار سه بعدی راندمان حذف را به عنوان تابعی از غلظت مالاشیت سبز و دبی هوای ورودی برای دبی خوراک ورودی ۶ g/h نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود با افزایش دبی هوای ورودی، راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند که این افزایش، در نتیجهٔ افزایش سرعت تولید باکتری و افزایش سطح تماس بین باکتری و پساب می‌باشد.



شکل ٤- نمودار سه بعدی راندمان حذف مالاشیت سبز (٪) برحسب غلظت مالاشیت سبز و دبی هوای ورودی

با توجه به اینکه هدف نهایی از طراحی آزمایش، بهینه‌سازی شرایط آزمایش برای به حداکثر رساندن راندمان حذف مالاشیت سبز با روش تصفیه بیولوژیکی بود، لذا بخش پایانی تحقیق به این موضوع اختصاص یافت.

با استفاده از نرم‌افزار، شرایط بهینه آزمایش تعیین گردید که در جدول ۳ ارائه شده است. بعد از به دست آمدن شرایط بهینه، آزمایشی در این شرایط انجام شد و نتیجه آزمایش نشان داد که مطابقت خوبی بین مقدار تجربی و مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل وجود دارد.

جدول۳- شرایط بهینه متغیرهای عملیاتی

متغیر	مقدار بهینه
[MG]o (mg/L)	۱۵۰
Feed rate (g/h)	۲
Air rate (L/min)	۱۰
راندمان حذف پیش‌بینی شده (٪)	۹۷/۰۴
راندمان حذف تجربی در این شرایط (٪)	۹۵/۸۹

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که از لحاظ درصد حذف مالاشیت سبز، بیوراکتور کارائی مطلوبی دارد. معلوم شد که در صورت استفاده از بیوراکتور، پساب با غلظت مالاشیت سبز پایین از راندمان حذف مطلوبتری برخوردار خواهد بود. نتایج حاصل از ارزیابی میزان دبی هوای ورودی بر روی مقدار حذف مالاشیت سبز، نشان داد که در صورت استفاده از دبی هوای بالا نسبت به دبی‌های پایین، راندمان حذف بالاتری دارد. نتایج حاصل از ارزیابی میزان دبی خوراک ورودی بر روی مقدار حذف مالاشیت سبز نشان داد که در صورت استفاده از دبی خوراک بالا نسبت به دبی‌های پایین، راندمان حذف پایین‌تری دارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به جهت تأمین تجهیزات آزمایشگاهی در انجام این پژوهش کمال تشکر را دارند.

منابع

[1] Tripathi N. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Journal of Applied Chemistry*, *5:*91-108 (2013).

[2] Palma C., Carvajal A., Vásquez C., Contreras E. Wastewater treatment for removal of recalcitrant compounds: a hybrid process for decolorization and biodegradation of dyes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *19(4);* 621-625 (2011).

[3] López-López A., Pic J. S., Debellefontaine H. Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: a determination of the molecular and radical contributions. *Chemosphere*, *66(11):*2120-2126 (2007).

[4] Santos S. C., Boaventura, R. A. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, *42(1-2):*137-145 (2008).

[5] Lee J., Ahn W. Y., Lee C. H. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. *Water Research*, *35(10):*2435-2445 (2001).

[6] Lavand A. B., Bhatu M. N., Malghe Y. S. Visible light photocatalytic degradation of malachite green using modified titania. *Journal of Materials Research and Technology*, *8(1)*, 299-308 (2019).

[7] Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escaleira L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, *76(5)*, 965-977 (2008).

Degradation of Malachite Green Dye Using Immersed Bioreactor

Mahnaz Rahbar [a], **Ali Mehrizad** [b]*

[a] *Department of Chemical Engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.*

[b] *Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.*

Abstract*:*

The output of the textile and dyeing industries contains significant amounts of dye contaminants which cannot be easily removed by conventional effluent treatment systems. Other suspended and floating pollutants and dissolved salts form the chemical nature of such effluents and pollute the surface and groundwater due to improper discharge. One of the common problems in treating such effluents is the saturation of filters and replacing them in short periods. In this study, the degradation of malachite green was investigated using an immersion bioreactor by response surface methodology. The results showed that the feed rate, malachite green concentration and aeration rate was significantl effect on removal and maximum efficiency of 95/89% was obtained under optimal conditions of the feed rate: 2g/h, concentration: 100 mg/L, and inlet air rate 10 L/min.

Keywords: Malachite Green; Treatment; Immersed bioreactor; Experimental design.

*Corresponding author: mehrizad@iaut.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۶۶

اصلاح سطح پلی‌آنیلین-گرافن اکسید کاهش یافته با نانوذرات اکسید روی برای اندازه‌گیری داروی لوودوپا

هوشنگ پرهیز[۱]، محمدعلی شیخ محسنی*[۲]، بیوک حبیبی[۱]، وحدت حسن‌زاده[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز
۲- مرکز آموزش عالی شهید باکری میاندوآب، دانشگاه ارومیه، ارومیه

چکیده: *با توجه به اهمیت اندازه‌گیری مقدار گونه دارویی لوودوپا در نمونه‌های مختلف دارویی و بیولوژیکی از نقطه نظرات تشخیص طبی و کنترل کیفیت دارو، نیاز است که غلظت این ماده در نمونه‌های مختلف اندازه‌گیری شود. در این تحقیق سعی شده است که یک الکترود به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری لوودوپا ساخته شود. این الکترود، یک الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی در سطح پلی آنیلین-گرافن اکسید کاهش یافته است. این الکترود به دلیل وجود نانوساختار مذکور حساسیت و انتخاب گری خوبی در الکتروآنالیز لوودوپا دارد. نتایج تکنیک ولتامتری چرخه‌ای به خوبی اکسایش کاتالیستی لوودوپا در سطح الکترود پیشنهادی را نشان داد. حسگر ساخته شده دارای دو گستره‌ی خطی برای لوودوپا است یکی در محدوده‌ی ۵ تا ۵۰ میکرومولار و دیگری در محدوده‌ی ۵۰ تا ۶۰۰ میکرومولار. حد تشخیص این الکترود در اندازه گیری لوودوپا برابر با ۳۷۰ نانومولار محاسبه شد.*

واژه های کلیدی: *لوودوپا، ولتامتری، نانوفناوری، الکتروپلیمریزاسیون، حسگر*

مقدمه

با توجه به اهمیت اندازه‌گیری گونه‌های دارویی در کارخانجات داروسازی و تشخیص‌های طبی و پزشکی، ابداع روش‌های ساده‌ای که این اندازه‌گیری‌ها را بدون حضور دستگاه گران قیمت و یا اپراتور ماهر انجام دهند بسیار مفید است. تعیین مقدار اندک دارو در مایعات بیولوژیکی شامل پلاسما، سرم خون و ادرار یکی از موضوعات مورد توجه و پراهمیت در مراحل اندازه‌گیری و بررسی تاثیر عملکرد دارو در بدن است. حسگرهای الکتروشیمیایی به واسطه داشتن مزایای فراوان از جمله سادگی، کم‌هزینه بودن،گزینش‌پذیری زیاد و حساسیت بالا برای اندازه‌گیری دارو در سیالات بیولوژیکی انسان و نمونه‌های دارویی موردتوجه قرار گرفته‌اند [۱]. اندازه‌گیری داروهایی مانند لوودوپا کاربردهای زیادی در حوزه‌های دارویی و درمانی دارند. لوودوپا دارویی است که به عنوان تولیدکننده ناقل عصبی دوپامین برای کنترل بیماری پارکینسون و ایدیوپاتیک، پارکینسون بعد از آنسفالیت و پارکینسون علامتی و همچنین پارکینسون ناشی از تصلب شرایین مغزی مورد استفاده قرار می گیرد [۲].

* m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

با اصلاح سطح الکترود می‌توان شرایط را به نحوی کنترل کرد که موجب سهولت انجام یک فرآیند الکترودی و یا ممانعت از انجام دیگر واکنش‌های الکترودی شود و باعث بهبود حساسیت، گزینش‌پذیری و افزایش پایداری پاسخ الکترود گردد [۳]. نانومواد بسیار زیادی برای بهبود عملکرد الکترودها به کار گرفته شدند. در سال‌های اخیر حسگرها و حتی الکترودهای اصلاح شده برپایه نانومواد به‌سرعت کاربردهای وسیعی در اندازه گیری گونه‌های دارویی پیدا کردند. از میان نانومواد موجود، گرافن کوانتوم دات‌ها در طی سال‌های اخیر جایگاه ویژه‌ای را به دلیل خواص منحصر بفردشان یافته اند. همچنین از گرافن‌اکسید کاهش یافته به سبب بهبود انتقال الکترون بین نمونه و الکترود می‌توان به عنوان اصلاح کننده‌ی ماده‌ی سازنده الکترودهای خمیر کربنی استفاده نمود [۴].

از نانومواد دیگری که دارای خصوصیات جالبی بوده و کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف علوم و فناوری پیدا کرده‌اند، نانو ذرات و مخصوصاً نانوذرات فلزی هستند. نانوذرات اکسید روی که یک نیمه‌رسانا با عرض باند ۳,۳۷ الکترون‌ولت می باشد و دارای ویژگی هایی مانند مساحت سطح بالا، ساختار بلوری و قابلیت سازگاری مناسب با مولکول‌های زیستی، پایداری شیمیایی، غیرسمی‌بودن و ارتباط الکترونی بالا می‌باشد که به طور گسترده در تهیه حسگرها مورد توجه قرار گرفته است. علی‌رغم وجود روش‌های مختلف برای سنتز نانوذرات اکسید روی، روش‌های الکتروشیمیایی برای سنتز این نانوذرات دارای مزایایی مانند ساده‌بودن، دمای مناسب و هزینه پایین می‌باشد. بنابراین سنتز نانوذرات اکسید روی با روش‌های الکتروشیمیایی در دمای مناسب با توزیع اندازه ذرات کوچک‌تر، خواص بهتر و صرف هزینه کمتر صورت می گیرد [۵].

از جمله مواد دیگری که خصوصیات فیزیکی و الکتروشیمیایی مناسبی برای استفاده در حسگرهای الکتروشیمیایی دارند پلیمرهای رسانا هستند. پلیمرهای رسانا دسته‌ای از پلیمرها هستند که رسانایی الکتریکی بالایی در حالت اکسیدشده دارند. یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا پلی‌آنیلین می‌باشد که به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل سنتز راحت، قیمت پایین و راندمان بالای پلیمریزاسیون بسیار مورد توجه می‌باشد. پلی آنیلین با داشتن ویژگی‌های الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری و پایداری محیطی و رسانایی قابل کنترل در منابع انرژی قابل شارژ، حسگرها، میدان‌های مغناطیسی، خازن‌های الکتروشیمیایی و غیره کاربرد دارد [۶].

از این‌رو در پژوهش حاضر، طراحی حسگر الکتروشیمیایی بر پایه الکترودهای اصلاح شده با نانوساختارهای گرافن اکسید کاهش یافته و نانوکامپوزیت‌های آن با پلی آنیلین و نانوذرات اکسید روی، جهت آنالیز گونه‌ی دارویی لوودوپا انجام گرفته است.

بخش تجربی

در این تحقیق از پودر گرافیت با خلوص بالا، روغن پارافین ($0.88\ g.cm^{-3}$) و متانول از شرکت مرک آلمان و هیدروکلریک‌اسید (۳۵٪)، سولفوریک‌اسید (۹۸٪)، فسفریک‌اسید، آمونیاک، هیدرازین (۹۸٪)، پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات، روی (II) کلرید، آنیلین، هیدروژن پراکسید (۳۰٪) و سدیم هیدروکسید از شرکت سیگما-آلدریچ استفاده شد. کلیه محلول‌های آزمایشی با آب دو بار تقطیر تهیه شد.

برای تهیه اکسید گرافن (GO) از روش اصلاح شده هامراستفاده شد. برای تهیه اکسید گرافن کاهش یافته (RGO)، ۱۵۰ میلی گرم از اکسید گرافن در ۵۰ میلی لیتر آب برای ۳ ساعت اولتراسونیک می‌شود. سپس ۵۰ میکرولیتر هیدرازین و ۲۰۰ میکرو لیتر آمونیاک ۳۰٪ به آن اضافه گردید. محلول حاصل در ۹۰ درجه سلسیوس برای ۱۲ ساعت داخل حمام روغن رفلاکس شد. پس از خنک شدن مخلوط، آن را سانتریفیوژ کرده و چندین بار با آب شستشو داده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در خلاء برای ۲۴ ساعت خشک شد.

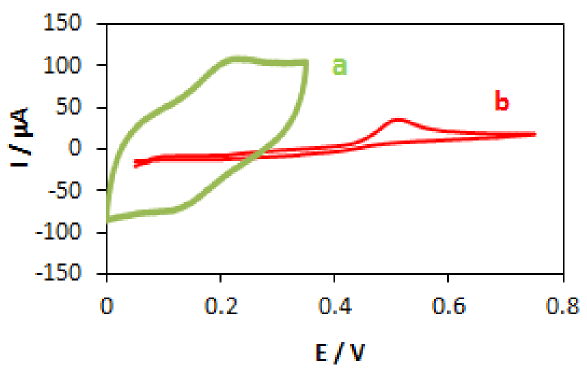
کلیه آزمایش‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه سما ۵۰۰ ساخت ایران، متصل به کامپیوتر انجام گرفت. برای تهیه الکترود مورد استفاده در این کار از خمیر کربن استفاده شد. برای این منظور یک گرم پودر گرافیت با ۰/۹ میلی‌لیتر روغن پارافین و

مقادیر متفاوتی از RGO به طور کامل در یک هاون مخلوط و داخل سرنگ پلاستیکی (سرنگ انسولین) وارد شد. از یک سیم مسی برای اتصال الکتریکی استفاده گردید. این الکترود به صورت مخفف با نماد RGO/CPE نشان داده می‌شود. سپس الکتروپلیمریزاسیون لایه پلیمری پلی آنیلین با روش ولتامتری چرخه‌ای و اکسایش آن با روش کرونوآمپرومتری انجام گرفت (RGO/CPE-PANI). برای تثبیت نانوذرات اکسید روی بر سطح الکترود، ابتدا الکترود RGO/CPE-PANI را در محلول کلرید روی (II) در دمای ۶۰ قرار داده و با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای به تعداد بهینه چرخه اعمال گردید و سپس با تکنیک کرنوآمپرومتری در پله پتانسیل و مدت زمان بهینه اکسایش نانوذرات انجام گرفت. الکترود ساخته شده با نام مخفف RGO/CPE-PANI-ZnO در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی گونه دارویی لوودوپا مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

رفتار الکتروشیمیایی گونه‌ی دارویی لوودوپا در سطح الکترود اصلاح شده‌ی RGO/CPE-PANI-ZnO به وسیله تکنیک ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) پاسخ‌های ولتامتری چرخه‌ای برای اکسایش الکتروشیمیایی لوودوپا را در سطح الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده در محلول بافر فسفاتی با pH = ۷/۰ را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، پتانسیل پیک اکسایش لوودوپا در سطح الکترود اصلاح شده حدودا ۲۰۰ میلی ولت است (منحنی a در شکل ۱)، در حالی که اکسایش این ماده در سطح الکترود اصلاح نشده در پتانسیل حدود ۵۰۰ میلی ولت اتفاق می‌افتد (منحنی b در شکل ۱).

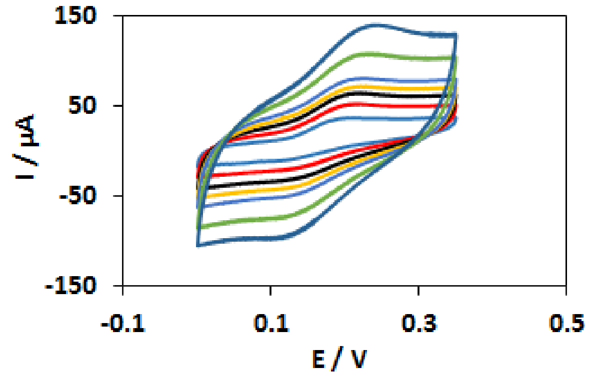
علاوه بر کاهش پتانسیل اکسایش لوودوپل در سطح الکترود اصلاح شده، افزایش محسوسی در جریان آندی (هم از لحاظ ارتفاع پیک و هم از لحاظ مساحت سطح زیر پیک) این گونه در سطح الکترود ساخته شده دیده می‌شود. به طوری که قله جریان آندی در سطح الکترود اصلاح شده در حدود سه برابر نسبت به قله جریان آندی در سطح الکترود معمولی افزایش یافته است. یعنی اکسایش لوودوپا در سطح الکترود اصلاح شده به دلیل حضور نانوذرات اکسید روی بر بستر پلی آنیلین و گرافن اکسید کاهش یافته هم در پتانسیل کمتری اتفاق می‌افتد و هم دارای جریان الکتریکی بیشتری است. علاوه بر این اکسایش لوودوپا در سطح الکترود اصلاح شده دارای یک پیک کاتدی می‌باشد، در صورتی که در سطح الکترود اصلاح نشده هیچگونه پیک برگشت کاتدی مشاهده نمی‌شود. بنابراین تسریع انتقال الکترون برای اکسایش لوودوپا در سطح نانوذرات اکسید روی بر بستر پلی آنیلین و گرافن اکسید کاهش یافته، به خوبی دیده می‌شود. این نانوساختار می‌تواند با بهبود و افزایش سرعت انتقال الکترون در اکسایش الکتروشیمیایی لوودوپا نقش الکتروکاتالیست را ایفا کند و رفتار کاملا غیر برگشت پذیر لوودوپا را به شبه برگشت پذیر (با جدایی پیک حدود ۹۰ میلی ولت) تبدیل کند. این نانوساختار سطح فعال الکترود را افزایش می‌دهد که این موضوع سبب افزایش جریان الکتروشیمیایی لوودوپا در سطح الکترود اصلاح شده می‌گردد. بنابراین به دلیل افزایش جریان، حساسیت اندازه‌گیری بیشتر شده و به دلیل کاهش پتانسیل گزینش پذیری افزایش می یابد و این الکترود می‌تواند به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی در اندازه‌گیری لوودوپا استفاده شود.



شکل ۱- ولتاموگراموگرام چرخه‌ای گونه دارویی لوودوپا با غلظت یک میلی‌مولار در سطح (a) الکترود اصلاح شده (RGO/CPE-PANI-ZnO) و (b) الکترود اصلاح نشده (CPE)

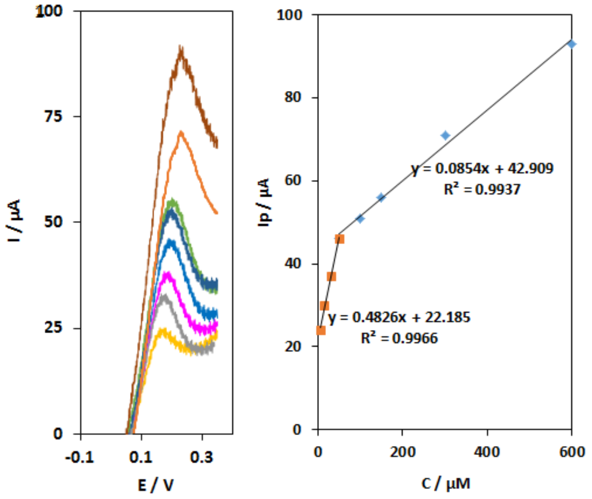
شکل (۲) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود RGO/CPE-PANI-ZnO را در محلول بافر فسفات۰/۱ مولار با pH=۷،

شامل ۱/۰ میلی‌مولار از لوودوپا در سرعت‌های روبش پتانسیل مختلف نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که جریان پیک آندی مربوط به اکسایش لوودوپا به‌طور خطی متناسب با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل ($v^{1/2}$) می‌باشد. بر اساس معادله راندلز- سویک، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند اکسایش الکتروکاتالیستی لوودوپا در سطح الکترود اصلاح شده تحت کنترل انتقال جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکترود نفوذ می کند [۷].



شکل ۲- ولتاموگراموگرام چرخه‌ای گونه دارویی لوودوپا با غلظت یک میلی‌مولار در سطح الکترود اصلاح شده (RGO/CPE-PANI-ZnO) در سرعت روبش‌های پتانسیل از داخل به خارج ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

از آنجایی که روش ولتامتری پالس تفاضلی حساسیت جریان بالایی دارد، برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون و محاسبه حد تشخیص لوودوپا، از این روش استفاده شد. ولتاموگرام‌های حاصل از غلظت‌های متفاوت لوودوپا در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. منحنی کالیبراسیون لوودوپا ، با رسم جریان پیک ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی نسبت به غلظت لوودوپا رسم شد که در ضمیمه‌ی شکل (۳) نشان داده شده است. این منحنی نشان می‌دهد که منحنی کالیبراسیون لوودوپا در دو محدوده‌ی غلظتی رابطه ای خطی دارد. گستره‌ی خطی اول در محدوده‌ی غلظتی ۵ تا ۵۰ میکرومولار با حساسیت ۰/۴۸۲۶ µA/µM و گستره‌ی خطی دوم در محدوده‌ی غلظتی ۵۰ تا ۶۰۰ میکرومولار با حساسیت ۰/۰۸۵۴ µA/µM هستند. در غلظت‌های بالای لوودوپا، سطوح فعال الکترود اشغال شده و شیب منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد. از شیب منحنی کالیبراسیون در گستره خطی اول حد تشخیص حسگر ساخته شده برای لوودوپا برابر با ۳۱۰ نانومولار در سطح ۳σ محاسبه شد.



شکل ۳- ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی در حضور غلظت‌های متفاوت از لوودوپا (از پایین به بالا: ۵، ۱۵، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ میکرو مولار) در سطح RGO/CPE-PANI-ZnO در محلول بافر فسفاتی با pH برابر با ۷؛ ضمیمه: منحنی کالیبراسیون در محدوده‌ی ۵ تا ۵۰ و ۵۰ تا ۶۰۰ میکرومولار.

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که نانوساختار تهیه شده بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته، پلی آنیلین و نانوذرات اکسید روی، توانایی الکتروکاتالیستی دارند و می‌تواند فرآیند اکسایش لوودوپا را کاتالیز نماید. مطالعه این فرآیند با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای، الکتروکاتالیز لوودوپا در سطح الکترود اصلاح را تأیید کردند. منحنی کالیبراسیون بدست آمده با روش ولتامتری پالس تفاضلی برای لوودوپا نشان داد که الکترود ساخته شده در محدوده‌ی غلظتی ۵ تا ۶۰۰ میکرومولار آن هم با حساسیت مناسب می تواند لوودوپا را اندازه گیری کند. حد تشخیص لوودوپا نیز برابر با ۰٫۳۷ میکرومولار محاسبه شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این تحقیق از حمایت‌های دانشگاه ارومیه و دانشگاه شهید مدنی آذربایجان تشکر و قدردانی می‌کنند.

منابع

[1] Sheikh-Mohseni, M. A., Pirsa, S. Nanostructured Conducting Polymer/Copper Oxide as a Modifier for Fabrication of L-DOPA and Uric Acid Electrochemical Sensor. *Electroanalysis*, *28(9):* 2075-2080 (2016).

[2] Bartos, C., Pallagi, E., Szabó-Révész, P., Ambrus, R., Katona, G., Kiss, T., ... & Csóka, I. Formulation of levodopa containing dry powder for nasal delivery applying the quality-by-design approach. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, *123*: 475-483 (2018).

[3] Gholamian, F., Sheikh-Mohseni, M. A., Naeimi, H. Simultaneous determination of phenylhydrazine and hydrazine by a nanostructured electrochemical sensor. *Materials Science and Engineering: C*, *32*(8): 2344-2348 (2012).

[4] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I., ... & Firsov, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, *438*(7065): 197-200 (2005).

[5] Zhou, Y., Wang, L., Ye, Z., Zhao, M., & Huang, J. Synthesis of ZnO micro-pompons by soft template-directed wet chemical method and their application in electrochemical biosensors. *Electrochimica Acta*, *115*: 277-282 (2014).

[6] Bezbradica, D., Jugović, B., Gvozdenović, M., Jakovetić, S., & Knežević-Jugović, Z. Electrochemically synthesized polyaniline as support for lipase immobilization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, *70*(1-2): 55-60 (2011).

[7] Bard, A.J., Faulkner, L.R.; “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

Modification of Polyaniline-Reduced Graphene Oxide Surface with Zinc Oxide Nanoparticles for Measurement of Levodopa

Hooshang Parhiz [a], Mohammad Ali Sheikh-Mohseni [b]*, Biuck Habibi [a], Vahdat Hasanzade [a]

[a] *Electroanalytical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Shahid Bakeri High Education Center of Miandoab, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract*:*

Due to the importance of measuring the amount of levodopa in different pharmaceutical and biological samples from the point of view of medical diagnosis and quality control of the drug, it is necessary to measure the concentration of this substance in different samples. This study attempted to build an electrode as an electrochemical sensor for measuring levodopa. This electrode is a carbon paste electrode modified with zinc oxide nanoparticles on the polyaniline-reduced graphene oxide nanostructure. Due to the presence of the mentioned nanostructure, this electrode has good sensitivity and selectivity in Levodopa electroanalysis. The results of the cyclic voltammetric technique showed good catalytic oxidation of levodopa at the proposed electrode surface. This sensor has two linear ranges for levodopa, one in the range of 5 to 50 μM and the other in the range of 50 to 600 μM. The detection limit of this electrode in Levodopa measurement was 370 nM.

Keywords: Levodopa; Voltammetry; Nanotechnology; Electropolymerization; Sensor

*Corresponding author: m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

مقاله ۱۱۶۷

توسعه و سنتز سبز MIL-101(Cr) با استفاده از روش اولتراسوند

احمد نیک سرشت*[۱]، حجت الله نورمحمدی[۲]

گروه شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: *در این مطالعه، چارچوب آلی-فلزی بر پایه کروم (III)، MIL-101(Cr) با استفاده ازنیترات کروم (III)نـه آبـه و ۱،۴-بنـزن دی‌کربوکسیلیک اسید در حلال دی‌متیل‌فرمامید در حمام اولتراسوند سنتزگردید. ساختار آلی-فلزی بر پایه کـروم (III)بـا اسـتفاده از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیز حرارتی همزمان، آنالیز سطح بر اساس جذب و دفع فیزیکی و میکروسکوپی الکترونی روبشی تایید گردید. اثر پارامترهایی چون زمان واکنش، دمـای واکـنش بـر روی میـزان کریسـتال‌سازی و بازدهی آن مطالعه گردید. از مزایای این روش می‌توان به زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، سبزبودن واکنش و استفاده از حـلال مناسـب اشاره کرد. MIL-101(Cr) نیز دارای مزایایی از جمله غیرسمی بودن، پایداربودن در حلال‌ها و شـرایط سـخت، سـنتز آسـان، فعالیـت بالا، جداسازی آسان توسط صاف‌شدن از مخلوط واکنش و قابلیت استفاده مجدد می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *MIL-101(Cr)، چارچوب‌های آلی-فلزی، تابش اولتراسوند، ۱،۴-بنزن دی کربوکسیلیک اسی*

مقدمه

درحال حاضر منابع بسیار قابل توجهی در مورد سنتز و کاربرد چارچوب آلی-فلزیصلب وجود دارد، و بدون شک رشد آن همچنان ادامه‌خواهدداشت. با این حال، در سالهای گذشته ویژگی‌های قابل توجه MOFهای نسل سوم مانند انعطاف‌پذیری، سطح تماس وسیع و تخلخل بسیار، توجه ویژه‌ای با آن خواص را در کاربردهای متعدد، به ویژه در حوزه فرایندهای ذخیره و جداسازی، سنجش و در برگرفتن گونه مهمان، بخود جلب نموده است [۱]. ارزش مطالعات نظری خوب با توضیح انعطاف پذیری MOF در توانایی آن برای برقراری ارتباط با طیف گسترده ای از پدیده‌های مشاهده‌شده در قالب برنامه‌های کاربردی مناسب، مانند جداسازی انتخابی گاز[۲]، تشخیص مولکولی [۳]، فرایند کاتالیزوری [۴]، سنجش [۵] و زیست پزشکی (به عنوان مثال، رهاسازی کنترل‌شده دارو) نهفته‌است [۶].

چندین ویژگی مختلف MOFs آن‌ها را به یک کاندید مناسب برای جذب تبدیل می‌کند. خصوصیات استثنایی MOFها مانند سطح وسیع، تخلخل فوق‌العاده بالا، کاربرد گسترده و ثبات حرارتی/مکانیکی بالا به طور قابل‌توجهی در روند جذب آنها نقش‌دارد. به خصوص سطح تماس زیاد و تخلخل بالا با قابلیت

دسترسی به سایت‌های جذب برای نفوذ آلاینده‌ها در چارچوب کمک می کند [۲].

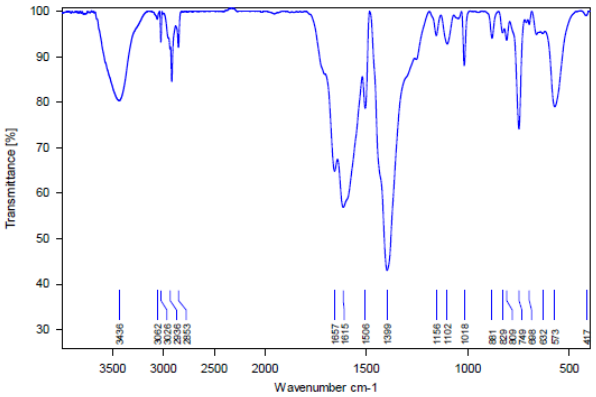
امروزه MIL-101(Cr) یکی از امیدوارکننده‌ترین MOFs برای جذب است، زیرا ویژگی‌های منحصر به فردی که دارد موجب افزایش نقش این ماده و مشتقات آن بویژه در فرایندهای ذخیره سازی گاز و کاربردهای کاتالیزوری می گردد. در این بهینه‌سازی سنتز چارچوب آلی-فلزی MIL-101(Cr) با استفاده از روش اولتراسوند مورد بررسی قرارگرفته‌است، و ساختار آلی-فلزی کروم(III)، با استفاده از تکنیک‌های پراش پرتوی ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیز حرارتی همزمان و میکروسکوپی الکترونی روبشی تاییدشد. و اثر پارامترهای دمای واکنش و زمان واکنش بر میزان بازده و کریستال‌سازی مورد مطالعه قرارگرفت.

بخش تجربی

در مرحله اول آزمایش، مخلوط واکنش با حل کردن ۲/۰۱گرم (معادل ۵ میلی مول) از $Cr(NO_3)_3.9H_2O$، ۰/۸۹۳گرم (معادل ۵ میلی مول) از H_2BC و ۱۲ میلی لیتر دی‌متیل‌فرمامید تهیه گردید. در هنگام همزدن یک میلی‌لیتر اسیدهیدرو-فلوریک (HF) به آن اضافه‌شد، ظرف واکنش به مدت ۴۵ دقیقه و با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در حمام اولتراسوند قرار داده‌شد، رسوب به دست‌آمده با استفاده از حلال DMF شستشو و سانتریفیوژ گردید. رسوب حاصل با استفاده از حلال به مدت ۱۰ بار توسط دستگاه سوکسوله شسته‌شد. در مرحله پایانی به منظور جایگزینی حلال محبوس‌شده در حفرات چارچوب آلی-فلزی، با استفاده از حلال متانول شستشو و سانتریفیوژ شده و در آون به مدت یک شبانه روز تا دمای ۱۵۰درجه سانتیگراد حرارت داده شد.

نتایج و بحث

طیف مربوط به، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، FT-IR، مربوط به چارچوب های آلی-فلزی MIL-101-(Cr) در شکل ۱ نشان داده‌شده‌است. نتایج طیف FT-IR وجود نوارهای ارتعاشی $1016,882,573,749,1400,1615 cm^{-1}$ که از مشخصه‌های چارچوب‌های آلی-فلزی از جمله گروه های (O-C-O)- می‌باشد، را به وضوح نشان می‌دهد، که نشان‌دهنده حضور گروههای کربوکسیلاتی را تایید می‌نماید (شکل ۱).

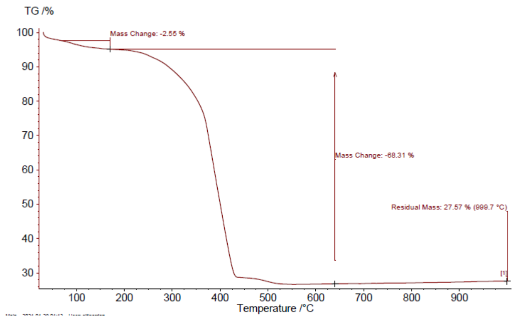


شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به MIL-101(Cr)

آنالیز حرارتی همزمان، TGA، برای اندازه گیری پایداری حرارتی و تخمین حجم تخلخل MOF استفاده می‌شود، همانطور که در شکل ۲ نشان داده‌شده‌است، نمودار دارای سه مرحله است، مرحله اول در دمای 70-150 °C مربوط به حذف مولکول های حلال موجود در ساختار MOF است و حدود ۳/۱-۲/۵٪ از وزن تجزیه‌شده ساختار را در بردارد، مرحله دوم واکنش در دمای 380-420 °C است و مربوط به تجزیه ساختار لینکر آلی در ساختار MIL-101(Cr) است و سبب فروپاشی چارچوب آلی-فلزی می گردد، که حدود ۷۰٪ از وزن تجزیه‌شده را در برگرفته‌است، باقیمانده با ۲۷٪ وزنی از دمای 650 °C به بالا تجزیه می شود، که مربوط به املاح بر جای مانده از ساختار MOF است.

آنالیز سطح بر اساس جذب و دفع فیزیکی، روش BET، یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و میانگین قطر حفره‌ها می‌باشد. این سیستم بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن مایع جذب و واجذب شده عمل می کند. متغیرهایی که از BET-Plot به دست می آید در جدول

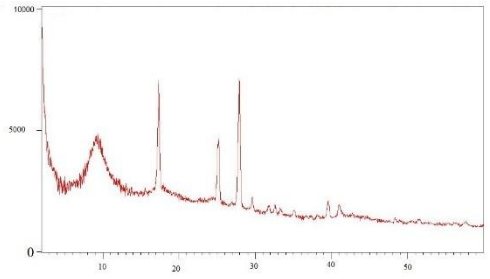
۱ درج شده‌اند. با توجه به اینکه میانگین حفره‌های MIL-101(Cr)، دو نانومتر است می‌توان گفت در دسته ترکیبات میکرو حفره قرارمی گیرد.



شکل ۲- طیف آنالیز حرارتی همزمان مربوط به MIL-101(Cr)

جدول ۱- متغیرهای بدست آمده از BET-Plot

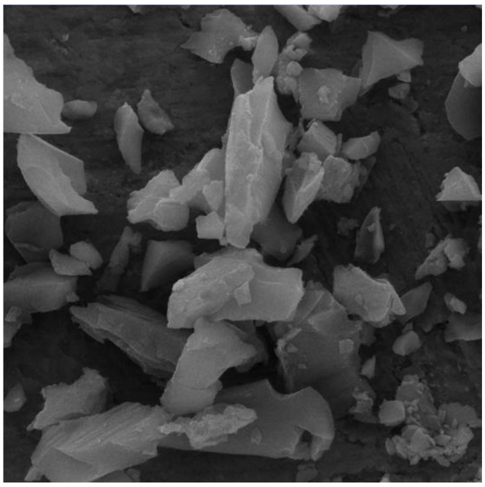
سطح ویژه	حجم کل حفره ها P/P_0=0.99cm²/gr	میانگین قطر حفره ها	نمونه
a_s=1035m²/gr	0.542cm²/gr	2.096	MIL-101-(Cr)
a_s=738m²/gr	0.395cm²/gr	2.143	MIL-101(Cr)



شکل ۳-ساختار XRD ترکیب(MIL-101(Cr

الگوهای XRD ساختار کریستالی و متخلخل MIL-101(Cr) ، دارای پیک‌های پراش گسترده‌تری‌است در مقیاس نانو می‌باشند. در این الگو پیک‌های مشخصی در مقادیر ۱۸/۵، ۲/۲، ۹/۱۰، ۸/۲=2θ ظاهر شده‌است، شکل ۳ نشان می‌دهد ساختار نانو حفرات MIL-101(Cr) به طور موفقیت‌آمیزی سنتزشده‌است. شدت پیک‌های شاخص پراش MOF بیانگر بلورینگی قابل توجه آن می‌باشد (شکل۳).

تصاویر SEM نشان‌می‌دهد که MOF سنتزشده دارای ساختار اکتاهدرال با فاز میکرو حفره است، اگرچه انباشتگی لایه‌های کریستالی روی همدیگر نیز به وضوح مشاهده می‌گردد (شکل ۴).



شکل ٤- تصویر SEM نمونه سنتز شده MIL-101(Cr)

نتیجه گیری

در این مطالعه، با استفاده از روش اولتراسوند که یک روش سریعتر و سبزتر نسبت به سایر روش‌های سنتزی از جمله روش گرمادهی الکتریکی مرسوم، چارچوب آلی-فلزی MIL-101(Cr) تهیه شد. در این روش مصرف انرژی پایین‌تر است، زمان شروع هسته‌زایی برای تشکیل کریستال نسبت به روش گرمایش الکتریکی سریعتر و از همگونی بالاتری برخوردار است. اما کریستال‌سازی و بازده آن، نسبت به روش گرمایش الکتریکی کمتر است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه پیام نور به خاطر حمایت مالی از این پروژه، ابراز می‌نماید.

منابع

[1] Ramsahve N.A., Maurine G., Bourrelly S., Liewwellyn P.l., Loiseau T., Serre C., Ferey G., on the breathing effect of a metal-organic framework upon CO_2adsorption: Monte Carlo compared to micro calorimetry experiments, *Chem. Commun. 31:* 3261-3263 (2007).

[2] Guo L.J.F., Gao Z.h., Krishna R., Luo F., Robust 4d-5f Bimetal-Organic Framework for Efficient Removal of Trace SO_2 from SO_2 /CO_2 and SO_2/CO_2/N_2 Mixture. *Inorg. Chem. 60(3):*1310-1314 (2021).

[3] Xu K., Chen X., Zheng R., Zheng Y., Immobilization of multi-enzymes on support materials for efficient bio catalysis, *Front. Bioeng. Biotechnol. 30(8)*: 660 (2020).

[4] Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.Y. Application of Metal-Organic Frameworks, *Polym. Int. 66*(6): 731-744. (2014).

[5] Wu d., Cheng J., Wang M., Liu J., Yang G., Zhang W., Wang Y.Y., Design and preparation of new luminescent Metal-Organic Framework and different doped isomers: sensing pollution ions and enhancement of gas capture capacity. *Inorg. Chem. Front. 8(2):* 286-295 (2021).

[6] Boutin A., Springuel-Huet M.A., Nossoy A., Gedeon A., Loiseau T., Volkringer C., Ferey G., Coudert F.-X., Fuchs A. H., Breathing transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework upon xenon adsorption. *Angew. Chem. Int. Ed. 48:* 8314-8317 (2009).

Development and Green Synthesis of MIL-101(Cr) Using Ultrasound Irradiation

Ahmad Nikseresht*, Hojatollah Noormohammadi

Department of chemistry, Payame Noor University, PO BOX 19395-4697, Tehran, Iran

Abstract*:*

In this study, MIL-101(Cr), a metal-organic framework material has been synthesised by Ultrasound (UTS) irradiation to develop rapid and energy efficient alternative synthesis techniques. This material was synthesised using a mixture of Cr $(NO_3)_3.9H_2O$ and 1,4-benzenedicarboxylic acid (BDC) in DMF solvent in the ultrasound bath. MIL-101(Cr) was confirmed using XRD, FT-IR, TGA, BET and SEM techniques. The effect of parameters such as reaction time and temperature on the yield and crystallinity were studied. The results show that increasing of two parameters lead to increase yield and crystallinity respectively upper than 67 and 47 percent. The advantages of this method include short reaction time, high efficiency, green reaction and the use of a suitable solvent. MIL-101(Cr), also has advantages including Non-toxic, stable in solvents and harsh conditions, easy synthesis, high activity, easy separation by smoothing from the reaction mixture and reusability.

Keywords: MIL-101(Cr); Metal-Organic Framework;Ultrasound irradiation; 1,4-benzenedicarboxilic acid.

*Corresponding author: Ahmad nikseresht@pnu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۶۸

تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بر پایه موسیلاژ مستخرج از بامیه و بررسی خواص آن‌ها

صفا طریقتی، علی اولاد*

آزمایشگاه کامپوزیت‌های پلیمری گروه شیمی کاربردی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

چکیده: *پلیمرهای مورد استفاده برای تهیه هیدروژل‌ها می‌توانند منشأ سنتزی یا طبیعی داشته باشند. با توجه به مشکلات زیست محیطی و قیمت نسبتاً بالای هیدروژل‌های سنتزی، هیدروژل‌های طبیعی زیست تخریب‌پذیر با قیمت نسبتاً پایین به‌منظور استفاده درصنایع مختلف توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند. بنابراین امروزه تلاش فراوانی برای تهیه هیدروژل‌های طبیعی با خواص متنوع و کارآیی بالا انجام می‌گیرد. در این راستا در پروژه حاضر هیدروژل‌هایی بر پایه موسیلاژ مستخرج از بامیه تهیه شدند که از گرافت کردن مونومرهای آکریلیک اسید و آکریل آمید روی پلیمر پایه بدست آمدند. از بنتونیت به عنوان سیلیکات طبیعی برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی هیدروژل‌های تهیه شده و نیز افزایش کارایی آنها از نظر جذب آب استفاده شد. بدین منظور شرایط سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت به روش تاگوچی بهینه سازی شد؛ و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی موسیلاژبامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/ بنتونیت با روش کاتالیز شیمیایی سنتز شدند. نتایج حاصل از بررسی سینتیک جذب آب در نمونه‌های هیدروژلی تهیه شده نشان داد که نمونه هیدروژل نانوکامپوزیتی با افزودنی بنتونیت دارای رفتار جذب آب بهتری نسبت به هیدروژل بدون حضور بنتونیت است که دلیل آن وجود دانسیته اتصالات عرضی فیزیکی بهینه در ساختار این هیدروژل نانوکامپوزیتی و به تبع آن داشتن بیشترین میزان حفرات در دسترس برای جذب و نگه داری آب است. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی ترکیبات و هیدروژل‌های تهیه شده، از تکنیک‌های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.*

واژه های کلیدی: *هیدروژل، نانوکامپوزیت، بامیه، پلیمر طبیعی، بنتونیت*

مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری هستند که قابلیت جذب آب زیادی را در ساختار شبکه‌ای داشته و شکل‌پذیرند[۱]. هیدروژل‌ها را می‌توان به دو صورت سنتزی و طبیعی تهیه کرد. هیدروژل‌های سنتزی معمولا ساختار شناخته شده‌ای دارند که می‌توانند به‌منظور عامل‌دار شدن و زیست تخریب‌پذیری اصلاح شوند و از واکنش ساده یک یا چند مونومر به روش‌های شیمیایی تهیه می‌شوند. به‌تازگی هیدروژل‌هایی بر پایه پلیمرهای طبیعی، به‌ویژه پلی‌ساکاریدها، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. هیدروژل‌های سنتزی عمر کاربری طولانی، ظرفیت زیاد جذب آب و استحکام ژل زیادی دارند؛ درحالیکه هیدروژل‌های برپایه پلی‌ساکارید استحکام مکانیکی نسبتا پایینی را دارا می‌باشند[۲, ۳]. از طرفی باید میزان و سرعت جذب آب نیز خوب باشد. برای برطرف کردن محدودیت‌های ذکرشده برای هیدروژل‌های برپایه طبیعی، روش‌های مختلفی به کار گرفته می‌شود؛ پیوند زدن مونومرهایی نظیر آکریلیک اسید و آکریل آمید بر روی پلی‌ساکارید طبیعی، روش مؤثری جهت تهیه هیدروژل‌هایی با خواص بهبودیافته مکانیکی می‌باشد[۴, ۵].

*a.olad@yahoo.com

ضمن اینکه با افزودن این مواد، جذب آب نیز افزایش می‌یابد. به‌تازگی، برای غلبه بر مقاومت مکانیکی کم به‌ویژه در هیدروژل‌های طبیعی، افزودن ترکیبات غیرآلی کم هزینه مانند خاک رس و سیلیکات توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. در حالت کلی، استفاده از هیدروژل‌ها به‌صورت کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی، باعث دستیابی به خواص مکانیکی و هدایت حرارتی خوب و همچنین قدرت پاسخ‌دهی مناسب می‌شود[۶-۸].

بخش تجربی

سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت به روش کاتالیستی

برای سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت، مقادیر مواد شیمیایی هیدروژل بهینه طبق برنامه طراحی شده تاگوچی اضافه گردید به این صورت که ابتدا مقادیر مشخصی از بنتونیت و موسیلاژ به ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس با استفاده از دستگاه اولتراسونیک دیسپرس شد. سپس محلول مورد نظر درون یک بالن سه‌دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، رابط تزریق گاز نیتروژن و دماسنج منتقل شد. عمل همزدن تا حصول مایع یکدست ویسکوز ادامه یافت. سپس محلول خنثی شده آکریلیک اسید با سود ۸ مولار به محتوی داخل بشر اضافه شد در ادامه آکریل آمید افزوده شد و بعد از حل شدن آن، مقدار مشخصی از متیلن بیس آکریل آمید، بعنوان عامل اتصال دهنده عرضی اضافه گردید و تا انحلال کامل متیلن بیس آکریل آمید همزده شد. بعد از آن گاز نیتروژن به بشر حاوی مواد اعمال شد تا محیط عاری از هرگونه گاز اکسیژن شود. سپس تترا اتیل متیلن دی آمین بعنوان کاتالیزور برای فعال کردن آغازگر پلیمریزاسیون رادیکالی و آمونیوم پراکسی دی سولفات حل شده در مقدار خیلی کم آب مقطر، بعنوان آغازگر به بشر اضافه شدند و بعد از اینکه با تمام سطح مخلوط شدند، همزن را خاموش کرده و بعد از ۴-۵ ساعت که هیدروژل بطور کامل خود را گرفت، هیدروژل به قطعات کوچکتر تقسیم شد و با اتانول شسته شدند تا تمامی مواد اضافی، آب اضافی، مونومرهای شرکت نکرده در واکنش، از محیط خارج شوند. سپس اجازه داده شد تا هیدروژل به مدت ۱۲ ساعت در اتانول بماند تا بخوبی بتواند مواد اضافی را خارج کند. بعداز این مدت اتانول را دور ریخته و هیدروژل در آون گذاشته شد تا خشک شود. بعداز خشک شدن با استفاده از دستگاه آسیاب کن، هیدروژل را به اندازه‌های کوچکتر تبدیل کرده و برای آنالیزها و آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار داده شد.

نتایج و بحث

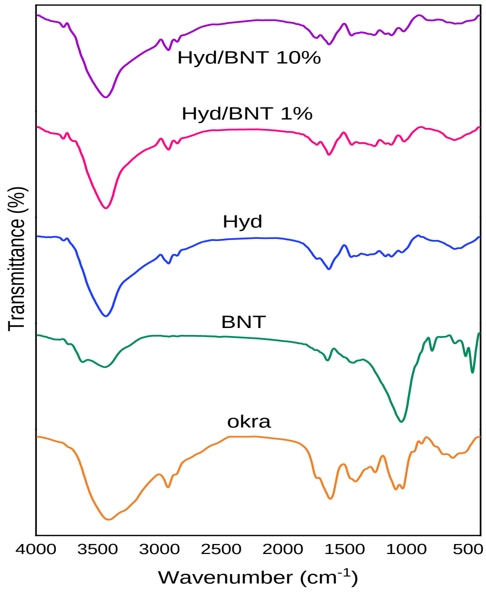
بررسی طیف FT-IR

با مقایسه طیف FT-IR هیدروژل موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت، می‌توان مشاهده کرد که دو باند جذبی شاخص در طیف FT-IR مربوط به هیدروژل نانوکامپوزیتی وجود دارد که در طیف مربوط به هیدروژل بدون افزودنی وجود ندارد. این باندهای جذبی در نواحی $۱۰۳۰ cm^{-1}$ و $۷۹۴ cm^{-1}$ قابل مشاهده هستند که باندهای جذبی شاخص بنتونیت هستند[۹] و نشان از ادغام موفقیت آمیز بنتونیت در ساختار هیدروژل دارند. همچنین ظهور باندهای جذبی شاخص موسیلاژ بامیه در هر دو طیف مربوط به هیدروژل نانوکامپوزیتی و هیدروژل بدون افزودنی، تأییدی بر صحت فرآیند سنتز است[۱۰].(شکل ۱)

آنالیز SEM

همانطور که در شکل ۲ مشخص است، هیدروژل غیرکامپوزیتی دارای سطحی با تخلخل خیلی کم می‌باشد که منجر به ظرفیت جذب کم آب می‌شود. دلیل این امر، نبود اتصالات عرضی فیزیکی و یونی است که می‌توانند با چفت و بست کردن زنجیرهای پلیمری در محل حضورشان منجر به ایجاد تخلخل گردند. اما در مقابل، در هیدروژل نانوکامپوزیتی ملاحظه می‌شود که تخلخل این ماده نسبت به هیدروژل

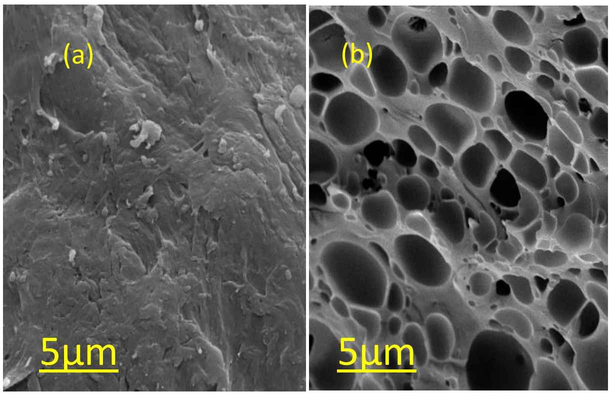
غیرکامپوزیتی به صورت چشمگیری افزایش یافته است. همچنین تخلل‌هایی که در سطح هیدروژل نانوکامپوزیتی مشاهده می‌شود به علت تشکیل پیوند عرضی فیزیکی بنتونیت با زنجیرهای گرافت کو-پلیمر می‌باشد. این تخلخل‌ها و حفره‌ها منجر به افزایش تماس آب با سطح هیدروژل شده و در نتیجه ظرفیت جذب آب هیدروژل افزایش پیدا می‌کند. بنابراین از روی تصاویر بدست آمده از SEM می توان نتیجه گرفت که افزودن بنتونیت به هیدروژل سبب افزایش تخلل آن و افزایش ظرفیت جذب آن می‌شود.



شکل ۱- طیف‌های FT-IR مربوط به موسیلاژ بامیه، بنتونیت، هیدروژل موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت ۱٪ و۱۰٪ تهیه شده به روش کاتالیستی

مطالعات سینتیکی جذب آب هیدروژل‌ها

به منظور بررسی تاثیر افزودنی نانوذرات بنتونیت بر روی ظرفیت جذب آب تعادلی هیدروژل‌های تهیه شده، مطالعات سینتیکی هیدروژل غیرکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-پیوندزنی‌شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) با ترکیب درصدهای مختلفی از بنتونیت طبق روابط زیر انجام گرفت.



شکل ۲-تصاویر SEM مربوط به هیدروژل موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)(a) و هیدروژل نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت ۱٪(b) تهیه شده به روش کاتالیستی

$$t/_{W} = A + Bt \quad \text{معادله ۱}$$

$$A = \frac{1}{k_s {w_\infty}^2} \quad \text{معادله ۲}$$

$$B = \frac{1}{w_\infty} \quad \text{معادله ۳}$$

در روابط فوق w و w_∞ به ترتیب مقدار آب جذب شده در مدت زمان t و در مدت زمان تعادل است. B معکوس ظرفیت جذب آب بیشینه، A معکوس سرعت تورم اولیه و k_s ثابت سرعت تورم می‌باشد. با رسم منحنی t/W بر حسب t، از روی شیب و عرض از مبدا می‌توان A و B را بدست آورد.

برای بررسی ماهیت نفوذ آب به داخل هیدروژل‌های تهیه شده از معادله ۴ که برای ۶۰٪ اولیه فرآیند جذب آب صادق می‌باشد، استفاده شد.

$$W_t/_{W_\infty} = kt^n \quad \text{معادله ۴}$$

در معادله ۴ W_t و W_∞ به ترتیب مقدار آب جذب شده در مدت زمان t و در مدت زمان تعادل می‌باشد. همچنین k ثابت تناسب مشخصه‌ی هیدروژل و n نشان دهنده‌ی نوع مکانیسم نفوذ است.

یکی دیگر از پارامترهای مهم در مورد نفوذ، ثابت سرعت جذب آب است که شکل ریاضی آن به صورت معادله ۵ می‌باشد.

$$W_t = W_\infty(1 - e^{-k_w t}) \quad \text{معادله ۵}$$

در معادله ۵ W_t و W_∞ به ترتیب مقدار آب جذب شده در مدت زمان t و مقدار جذب آب تعادلی، t مدت زمان بر حسب دقیقه و K_W نیز ثابت سرعت جذب آب می‌باشد. با استفاده از رابطه فوق و رسم منحنی ($-\ln(1-W_t/W_\infty)$) بر حسب زمان t و محاسبه‌ی شیب خط بدست آمده می‌توان ثابت سرعت جذب آب را بدست آورد.

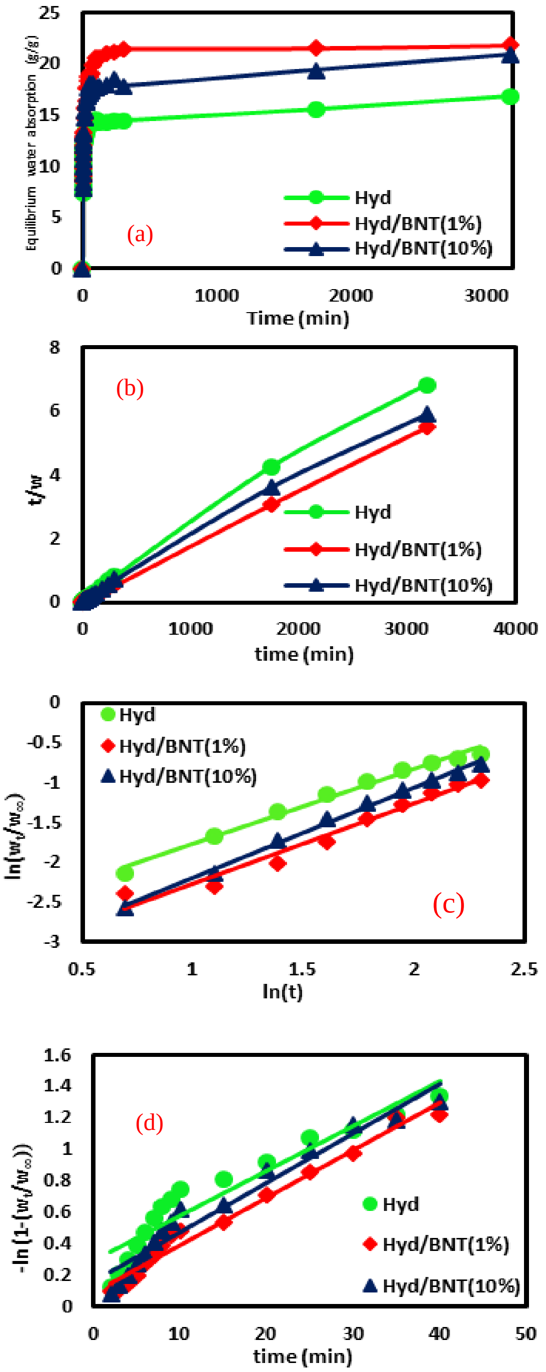
با توجه به شکل ۳ کاملا مشهود است که با افزایش بنتونیت به نمونه هیدروژلی، میزان ظرفیت جذب آب تعادلی بیشتر شده و ثابت تورم پذیری (K_s) شدیداً کاهش پیدا کرده که به معنی متخلخل شدن ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی به دلیل حضور لایه‌های بنتونیت می‌باشد. هر چه تخلخل هیدروژل بیشتر باشد، یعنی زمان لازم برای نفوذ سیال به درون ساختار هیدروژل بیشتر است؛ بنابراین تورم هیدروژل در مدت زمان طولانی‌تری اتفاق می‌افتد. نمودار ($Ln(W_t/W_\infty)$ بر حسب $Ln(t)$ برای نمونه‌های هیدروژلی غیرکامپوزیتی و نانوکامپوزیتی در شکل ۳ (c) نشان داده شده است. مقادیر هرکدام از پارامترهای سینتیکی (n) و ثابت تناسب مشخصه هیدروژل (k) به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدا منحنی محاسبه شد که در جدول ۱ آورده شده است. باتوجه به نتایج بدست آمده در جدول مذکور مقدار n برای نمونه‌ها بدست آمد که برای نمونه غیرکامپوزیتی بصورت فیکی و برای همه نمونه‌های نانوکامپوزیتی بصورت غیرفیکی می‌باشد. در نفوذ غیرفیکی سرعت نفوذ حلال و سرعت آسایش پلیمر با یکدیگر قابل مقایسه می‌باشند. این بدان معنی است که سرعت آسایش پلیمر کم بوده و با نفوذ حلال به داخل هیدروژل، نوآرایی زنجیرهای پلیمری به سرعت رخ نمی‌دهد. پارامتر (k) ثابت نفوذ یا ثابت تناسب مشخصه هیدروژل است و به ساختار هیدروژل ارتباط دارد. در مقایسه بررسی مقدار این پارامتر برای هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و غیرکامپوزیتی، نشان می‌دهد که مقدار k برای نمونه هیدروژلی غیرکامپوزیتی بیشتر از نمونه‌های نانوکامپوزیتی است که علت این امر وجود اتصالات عرضی در ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی و در نتیجه مستحکم‌تر شدن این نمونه‌ها نسبت به حالت غیرکامپوزیتی می‌باشد.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی ثابت سرعت تورم پذیری (K_s). ظرفیت جذب آب تعادلی تئوری (W□). ثابت مشخصه هیدروژل (k) و توان مشخصه مکانیسم نفوذ (n) برای نمونه هیدروژلی غیرکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت ٪۱ و ٪۱۰ تهیه شده به روش کاتالیستی

نمونه	W□(g/g)	K_s	n	k
Hyd	454.55	1.25×10^{-4}	0.31	0.35
Hyd/BNT 1%	588.24	9.26×10^{-5}	0.52	0.14
Hyd/BNT 10%	526.32	1.05×10^{-4}	0.61	0.15

نتیجه گیری

بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌های هیدروژلی، پیوند خوردن موفقیت‌آمیز مونومرهای آکریلاتی بر روی زنجیرهای پلی-ساکاریدی موسیلاژ غلاف بامیه و همچنین ادغام بنتونیت با هیدروژل غیرکامپوزیتی را تایید می‌کند. بررسی‌های مورفولوژی انجام گرفته به روش SEM نشان می‌دهد که ادغام بنتونیت با هیدروژل غیرکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) منجر به تخلخل بیشتر شبکه هیدروژلی و افزایش ظرفیت جذب آب آن شده است. نتایج حاصل از بررسی سینتیک جذب آب در نمونه‌های هیدروژلی تهیه شده نشان داد که نمونه هیدروژل نانوکامپوزیتی با ٪۱ از افزودنی بنتونیت در روش کاتالیستی دارای بهترین رفتار جذب آب است که دلیل آن وجود دانسته اتصالات عرضی فیزیکی بهینه در ساختار این هیدروژل نانوکامپوزیتی و به تبع آن داشتن بیشترین میزان حفرات در دسترس برای جذب و نگه داری آب است.



شکل ۳- (a) نمودار میزان تورم پذیری برحسب زمان (b) نمودار مربوط به بررسی ثابت تورم پذیری (c) نمودار مربوط به بررسی مکانیسم جذب آب (d) نمودار مربوط به بررسی ثابت سرعت جذب آب برای نمونه‌های هیدروژلی غیرکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-پیوندزنی شده-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی موسیلاژ بامیه-گرافت-پلی(آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید)/بنتونیت ۱٪ و ۱۰٪ تهیه شده به روش کاتالیستی

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه تبریز برای اجرای این پروژه تشکر می گردد.

منابع

[1] Thambi T., Li Y., Lee D.S. Injectable hydrogels for sustained release of therapeutic agents, *J. Control. Release*, *267*: 57-66 (2017).
[2] Ganji F., VASHEGHANI F.E. Hydrogels in controlled drug delivery systems, (2009).
[3] Zohourian M.M., Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: *Iran. Polym. J.* (2008).
[4] Kuang J., Yuk K.Y., Huh K.M. Polysaccharide-based superporous hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, *Carbohyd. Polym.* 83: 284-290 (2011).
[5] Xiao C., Current advances of chemical and physical starch- based hydrogels, *Starch‐ Stärke*, *65:* 82-88 (2013).
[6] Olad A., Zebhi H., Salari D., Mirmohseni A., Tabar A. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil, *Mater. Sci. Eng.* C, *90:* 333-340 (2018).
[7] Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan- Mehr M., Doroudiani S. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review, *Polym. Compos. 32:* 277-289 (2011).
[8] Senna A.M., Botaro V.R. Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil, *J. Control. Release*, *260:* 194-201 (2017).
[9] Li S., Wu P. Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu (II) and Co (II), *J. Hazard. Mater. 173:* 62-70 (2010).
[10] Ghumman S.A., Bashir S., Noreen S. Polymeric microspheres of okra mucilage and alginate for the controlled release of oxcarbazepine: In vitro & in vivo evaluation, *Int. J. Biol. Macromol. 111:* 1156-1165 (2018).

Preparation of Nanocomposite Hydrogels based on Mucilage Extracted from Okra and Investigation of Their Properties

Safa Tarighati, Ali Olad*

Polymer Composite Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Abstract*:*

Polymers used to make hydrogels can be of synthetic or natural origin. Due to environmental problems and the relatively high price of synthetic hydrogels, natural biodegradable hydrogels with a relatively lower price for use in special industries have attracted much attention. Therefore, today a lot of effort is made to prepare natural hydrogels with various properties and high efficiency. In this regard, in the present project, hydrogels based on mucilage extracted from okra were prepared by grafting acrylic acid and acrylamide monomers on the base polymer. Bentonite was used as a natural silicate to improve the physical and mechanical properties of the prepared hydrogels and also to increase their efficiency in terms of water absorption. For this purpose, the synthesis conditions of okra mucilage-graft-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/bentonite nanocomposite hydrogel were optimized by Taguchi method. Nanocomposite hydrogels of okra mucilage-graft-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/bentonite were synthesized by chemical catalysis. The results of water adsorption kinetics in the prepared hydrogel samples showed that the nanocomposite hydrogel sample with bentonite additive has a better water absorption behavior than the hydrogel without the presence of bentonite due to the optimal physical crosslinking density in the structure of this nanocomposite hydrogel. Consequently, having the largest number of cavities available to absorb and retain water. In order to investigate the structural and chemical properties of the prepared compounds and hydrogels, FT-IR and SEM techniques were used.

Keywords: Hydrogel; Nano-composite; Okra; Natural polymer; Bentonite.

---

*Corresponding author: a.olad@yahoo.com

مقاله ۱۱۶۹

مولیبدوفسفریک اسید محبوس‌شده در زئولیت بعنوان کاتالیست موثر در فرایند گوگردزدایی

مریم موسوی فر*، خدیجه عمرانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، کد پستی: ۵۵۱۸۱-۸۳۱۱۱ مراغه، ایران

چکیده: *گوگرد موجود در نفت یکی از مشکلات زیست‌محیطی است که از طریق ترکیباتی مانند تیول، تیواترها و دی‌سولفیدها، ترکیبات حلقوی بویژه ترکیبات گوگردی آروماتیک مانند دی‌بنزوتیوفن و مشتقات آن وارد محیط زیست می‌شود. بنابراین حذف این آلاینده یکی از اهداف حفظ محیط زیست می‌باشد. در این مقاله مولیبدوفسفریک خالص محبوس‌شده در زئولیت به روش کشتی در بطری (ship-in-a-bottle) سنتز شد و از طریق تکنیک‌های XRD، FESEM، EDS و FT-IR شناسایی گردید. کاتالیست سنتزشده در واکنش حذف ترکیبات گوگردی از طریق گوگردزدایی اکسایشی مورد بررسی قرار گرفت و از دی‌بنزوتیوفن به عنوان مدل استفاده شد. پیشرفت واکنش از طریق آنالیز GC دنبال گردید. اثر پارامترهای مختلف مقدار کاتالیست، دما، زمان و مقدار ماده اولیه گوگرد مورد بررسی قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *گوگردزدایی اکسایشی، آلومینیوم‌زدایی ،کاتالیست، دی‌بنزوتیوفن، هیدروژن پراکسید*

مقدمه

آلودگی هوا به دلیل گازهای خروجی از بنزین و گازوئیل یکی از نگرانی‌های عمده مردم بوده است. از آنجا که ترکیبات گوگرد موجود در بنزین و گازوئیل منبع اصلی SO_x در گازهای خروجی است، بنابراین مقدار گوگرد مجاز موجود در بنزین و نفت دیزل به استانداردهای جهانی تبدیل شده است. در حال حاضر، استاندارد جدیدی توسط آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده و کمیسیون اروپا تنظیم شده است، تا میزان گوگرد را به ppm ۱۰-۱۵ در سال ۲۰۰۶ کاهش دهد [۱]. مقدار گوگرد باید حتی بیشتر کاهش یابد و مقدار آن به صفر برسد زیرا حتی وجود اثر کمی از گوگرد در کاتالیست‌های رفرمینگ و همچنین کاتالیست‌های الکترود سمی بوده و باعث از بین رفتن عملکرد کاتالیست می‌شود [۱]. از طرفی، بیشتر فرآیندهای تجاری فعلی در مقیاس بزرگ با استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر زئولیت در صنعت تصفیه نفت و پتروشیمی می‌باشد [۲]. مواد زئولیت علاوه بر مسائل زیست محیطی و ایمن بودن، یک ترکیب ریز متخلخل با اندازه منافذ معین در ابعاد مولکولی، قابلیت جذب ملکول‌های

*m.moosavifar90@gmail.com; moosavifar@maragehe.ac.ir

با ابعاد کوچک را دارد. بعلاوه، کانال‌ها و حفره‌های کانال‌ها جایی که واکنش در آن‌ها رخ خواهد داد، می‌توانند به عنوان نانو راکتورها در نظر گرفته شوند و انواع واکنش‌ها در آنجا انجام شود [۳].

استفاده از گروه پلی‌اکسومتالات به عنوان کاتالیست همچنان عمومی‌ترین کاربرد این مواد به ویژه در صنعت می‌باشد [۴]. اگرچه پلی‌اکسومتالات‌ها خواص کاتالیستی قوی از خود نشان می‌دهند، برخی از عوامل مهم از جمله پایداری چارچوب، حلالیت، مساحت سطح پایین بعنوان معایب این سیستم‌ها می‌باشد. ناهمگن کردن یک روش برای غلبه بر این مشکل می‌باشد. بنابراین کاتالیست‌های بی حرکت فعالیت کاتالیستی بالایی خواهند داشت در میان کاتالیست‌های بی‌حرکت، خصوصیات کاتالیستی جدید مهم وقتی مشاهده شد، که هتروپلی آنیون‌ها یا در سطح زئولیت قرار گرفته یا در منافذ آن محاصره می‌شود [۵].

در این کار پژوهشی کاتالیست $H_3PMo_{12}O_{40}.Y$ سنتز شده و توسط آنالیزهای XRD، UV-Vis، FESEM، EDX و FT-IR شناسایی می‌گردند. فعالیت کاتالیستی این کاتالیست در حذف گوگرد مورد بررسی قرار می‌گیرد برای این منظور اثر عوامل مختلف نظیر دما، زمان، مقدار کاتالیست و ... مورد بررسی قرار می‌گیرد و پیشرفت واکنش توسط آنالیز GC مورد بررسی قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

سنتز مولیبدو فسفریک‌اسید محبوس شده در زئولیت آلومینیوم-زدایی شده ($H_3PMo_{12}O_{40}/Y$)

ابتدا ۲ گرم از زئولیت آلومینیم‌زدایی‌شده و۷/۲ گرم از MoO_3 را در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر با هم مخلوط کرده و بمدت ۲۴ ساعت همزده می‌شود. سپس ۰/۴۸ گرم H_3PO_4 را اضافه کرده و محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد رفلاکس شد. درنهایت محصول بدست آمده صاف و شستشو و خشک شد. برای حذف پلی‌اکسومتال‌های تشکیل شده در سطح کاتالیست تهیه شده به مدت یک ساعت در آب ۸۰ درجه سانتیگراد غوطه‌ور شده و سپس با داغ چندین بار شسته شده و درنهایت خشک شد.

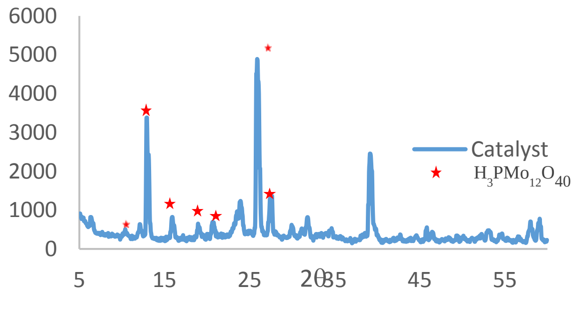
فرایند گوگردزدایی

دراین روش به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ppm ۱۰۰ محلول دی بنزوتیوفن ۰,۱ گرم کاتالیست و ۱ میلی‌لیتر آب اکسیژنه اضافه کرده و بمدت ۵ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد رفلاکس می‌شود. پیشرفت واکنش با استفاده از GC تعیین می‌شود. اثر پارامترهای مختلف بر روی بازده محصول مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

نتایج و بحث

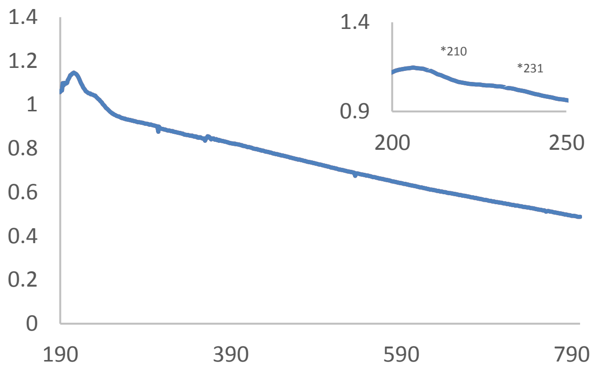
شناسایی کاتالیست‌های سنتزشده محبوس در زئولیت آلومینیوم-زدایی‌شده

الگوی XRD کاتالیست نشان می‌دهد در اثر قرار گرفتن پلی‌اکسومتال ساختار حفظ شده است. فقط شدت پیک‌های مربوط به زئولیت کاهش یافته است که می‌توان به حضور مقدار پلی‌اکسومتال در سطح ارتباط داد. بعلاوه، پیک‌های مربوط به POM نیز در الگو مشاهده شده است که تشکیل آن را در منافذ زئولیت تایید می‌کند.



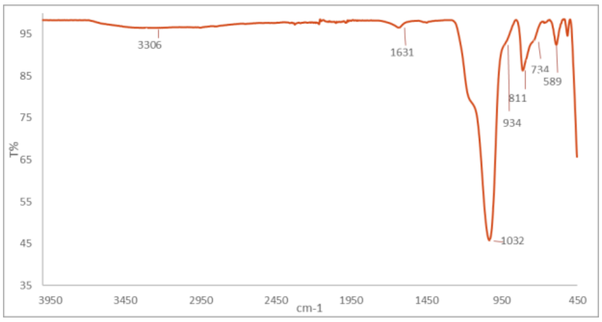
شکل ۱- طیف $H_3PMo_{12}O_{40}/Y$ XRD

طیف UV-Vis کاتالیست قله‌های جذب مشخصه در ۲۱۰ و ۲۳۱ نانومتر را نشان می‌دهد که مربوط به انتقال الکترون P-O و Mo-O در پلی اکسومتالات می‌باشد.



شکل ۲- طیف UV-Vis ($H_5PMo_{12}O_{40}/Y$)

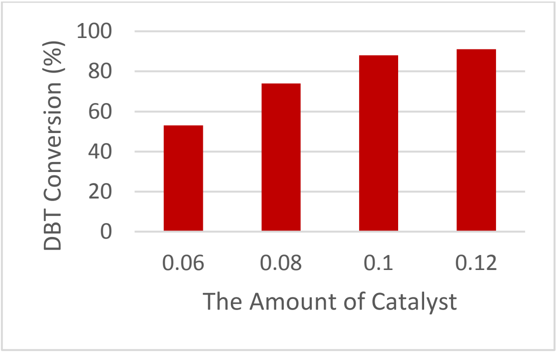
طیف FT-IR کاتالیست نوارهایی در محدوده cm^{-1} ۴۵۰–۱۲۰۰ نشان می‌دهد که به ارتعاش شبکه زئولیت نسبت داده می‌شود و باندهای موجود در cm^{-1} ۳۲۰۰–۳۶۰۰ و cm^{-1} ۱۶۳۶ به دلیل مولکول-های آب شبکه و گروه‌های هیدروکسیل است. علاوه بر این، قله های cm^{-1} ۸۰۰–۸۹۰ مربوط به ارتعاشات M-O-M است (جایی که M = Si ,Al, Mo). تغییرات ایجاد شده در این طیف نسبت به زئولیت نشان می‌دهد که پلی اکسومتال داخل زئولیت محبوس شده است.



شکل ۳- طیف FT-IR ($H_5PMo_{12}O_{40}/Y$)

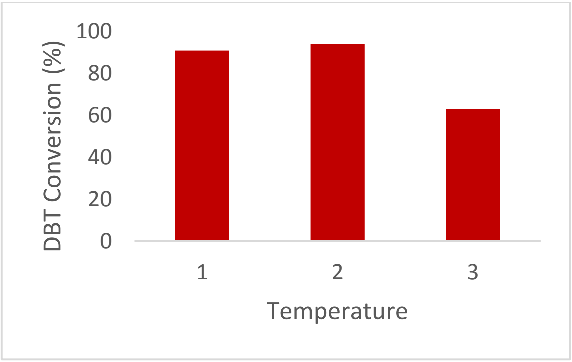
بررسی اثر کاتالیستی ($H_3PMo_{12}O_{40}/Y$) در واکنش گوگردزدایی

برای بررسی رفتار کاتالیستی پلی‌اکسومتال محبوس در زئولیت در واکنش گوگردزدایی، اثر پارامترهای مختلف ورد بررسی قرار گرفت . برای این منظور ابتدا اثر مقدار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین راندمان با ۰٫۱ گرم کاتالیست و راندمان ۹۱ درصد حاصل شد.



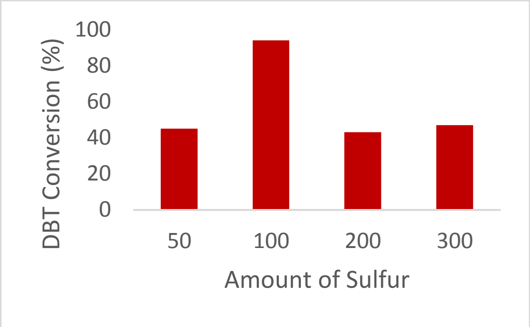
شکل ٤- نمودار بررسی مقدار کاتالیست در راندمان گوگردزدایی

اثر دما بر روی مقدار حذف دی بنزوتیوفن مورد بررسی قرار گرفت . نتایج نشان داد که بیشترین مقدار حذف مربوط به ۷۰ درجه سانتیگراد می‌باشد.



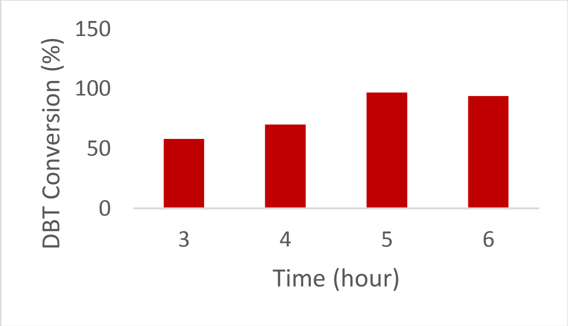
شکل ٥- نمودار بررسی تاثیر دما در راندمان گوگردزدایی

مقدار ماده اولیه در واکنش گوگردزدایی بمورد بررسی قرار گرفت و بهترین راندمان با 100 ppm حاصل شد.



شکل ٦- نمودار بررسی تاثیر مقدار ماده اولیه (گوگرد برحسب ppm) بر راندمان گوگردزدایی

اکسایش دی‌بنزوتیوفن تحت شرایط بهینه انجام شد و مدت زمان بهینه برای حذف گوگرد تعیین شنتایج حاصله نشان می‌دهد که مدت زمان ۵ ساعت برای انجام واکنش زمان بهینه می‌باشد.



شکل ۷- نمودار بررسی تاثیر زمان در راندمان گوگردزدایی

نتیجه گیری

بر اساس نتایج به دست آمده از واکنش‌هایی که مورد بررسی قرار گرفت، می‌توان نتیجه گرفت که پلی‌اکسومتالات محصور در زئولیت به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فردی مانند پایداری، خواص شیمیایی، جداسازی آسان کاتالیست از واکنش دهنده‌ها و محصولات واکنش، توانایی بازیابی کاتالیست، پایداری حرارتی، خواص تبادل یونی به عنوان کاتالیست نقش بسزایی در گوگردزدایی دارد. مولیبدوفسفریک اسید محبوس در زئولیت با روش‌های مختلف XRD, UV-Vis, FT-IR, FESEM, EDX شناسایی شد. نتایج نشان می‌دهد که اکسایش دی‌بنزوتیوفن با استفاده از پلی‌اکسومتالات محصور در زئولیت به عنوان کاتالیست موثر در حذف گوگرد می‌باشد. اثر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین حذف برای۰/۱ گرم کاتالیست، 100 ppm ماده اولیه، دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، ۱ میلی‌لیتر آب اکسیژنه و مدت زمان ۳ ساعت می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از مدیریت پژوهش و فناوری و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه مراغه بابت انجام آزمایش‌ها تشکر و قدردانی می‌نماید.

منابع

[1] Xue M., Chitrakar R., Sakane K., Hirotsu T., Ooi K., Yoshimura Y., Feng Q., Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurizated gasoline and diesel oil. *J. Colloid Interface Sci. 298*(2): 535-542 (2006).

[2] Kovo A.S., Hernandez O., Holmes, S.M., Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *J. Mater. Chem.,19*(34): 6207-6212 (2009).

[3] Lopes J.H., Nogueira F.G., Gonçalves M., Oliveira L.C., Modified zeolite with transition metals Cu and Fe for removal of methylene blue from aqueous medium: mass spectrometry study. *Bull. Chem. React. Eng. Catal. 10*(3): 237 (2015).

[4] Hutin M., Rosnes M.H., Long D., Cronin, L., 2.10-Polyoxometalates: Synthesis and Structure–From Building Blocks to Emergent Materials. *Comprehensive Inorganic Chem. II*, 241-269 (2013).

[5] Wu L. Organically encapsulated polyoxometalate catalysts: supramolecular composition and synergistic catalysis. In *Encapsulated Catalysts*, 1-33 (2017).

Molybdophosphoric Acid Encapsulated into Zeolite as an Efficient Catalyst in the Desulfurization Process

Maryam Moosavifar *, **Khadijeh Omrani**

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragaheh, P.O. Box 55181-83111, Maragheh, Iran

Abstract*:*

The presence of sulfur in oil is one of the environmental problems which entered in the environment by compounds such as thiols, thioethers, and disulfides, aromatic sulfur compounds including dibenzothiophene and its derivatives. Therefore, removing these contaminations is one of the goals for the preservation of the environment. In this work, molybdophosphoric acid encapsulated into nanocage of the zeolite was prepared by ship-in-a-bottle method and characterized by FT-IR, XRD, FESEM, UV-Vis, and EDS techniques. The obtained catalyst was used in the removal of sulfur compounds by oxidative desulfurization, and dibenzothiophene was used as a model reactant. The progress of the reaction was followed by GC analysis. The effect of different parameters of catalyst amount, temperature, time, amount, the sulfur raw material was investigated. The best result was obtained by 0.1 g catalyst, 100ppm substrate, 1 ml H_2O_2, 70°C in 5 hours.

Keywords: Oxidative desulfurization; Dealumination; Catalyst; Dibenzothiophene; Hydrogen peroxide

*Corresponding author: m.moosavifar90@gmail.com; moosavifar@maragheh.ac.ir

مقاله ۱۱۷۰

نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده ی isophthaloyl @Fe_3O_4@SiO_2 MMT/chloride برای حذف موثر کادمیم از محیط های آبی

محمد رضا یزدانی احمد آبادی[۱]، سامیه فزونی[۲,*]، حجت الله خباززاده[۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی ، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

[۲] استادیار شیمی ، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

[۳] دانشیار شیمی، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

چکیده: *توسعه ی روش های ساده برای حذف کاتیون های فلزات سنگین از نمونه های آب ، یک زمینه تحقیقاتی گسترده و جالب می باشد. از آنجایی که نانو کامپوزیت ها برای حذف آلاینده ها نقش به سزایی دارند برای این منظور ، نانوکامپوزیت مغناطیسی جدیدی برای حذف Cd^{2+} از طریق پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با آمینو سیلان و به دنبال آن عامل دار کردن با ایزوفتالوئیل کلراید و در ادامه هیبرید با نانو مونتموریلونیت ساخته شد. ساختار نانوکامپوزیت حاصل با روش های مختلفی از جمله FT-IR، SEM، XRD ، VSM مشخص شده و برای حذف یون Cd (II) از محلولهای آبی استفاده گردید. آزمایشات مختلفی با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) طراحی و برای پیش بینی متغیرها از مدل کوارتیک کاهش یافته استفاده شد. پارامترهای جذب مانند زمان ، pH وغلظت یون اولیه به عنوان متغیرهای مستقل مورد استفاده قرار گرفت و تأثیرات آنها در حذف یون Cd^{2+} بررسی و تجزیه و تحلیل واریانس برای ارزیابی کفایت مدل استفاده گردید. .بیشترین ظرفیت جذب در غلظت اولیه ۹۰ میلی گرم در لیتر، زمان حذف ۷۰ دقیقه و pH ۷,۵ به دست آمد. پیش بینی های مدل با نتایج تجربی مطابقت داشت و نانوکامپوزیت Fe_3O_4 @ SiO_2@ ایزوفتالوئیل کلراید/ MM T برای حذف Cd^{2+} از محلول های آبی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *اصلاح سطح، جذب، نانو ذرات اکسید آهن، حذف فلزات سنگین، روش سطح پاسخ*

مقدمه

آلودگی آب توسط یون های سمی فلزات سنگین ، مانند آرسنیک ، کادمیم، مس، جیوه و سرب به علت تأثیرات سوء آن ها بر محیط زیست و سلامت انسان یک مشکل بزرگ جهانی است [۱]. نانو ذرات مغناطیسی در صنایع مختلف اعم از دارورسانی، غذا و تصفیه ی آب به علت سوپر پارا مغناطیسی بودن، سمیت پایین، نسبت سطح به حجم بالا و آسانی باز یابی بسیار کاربرد دارند [۲] ولی مشکلی که وجود دارد این است که اولا این نانو ذرات به راحتی اکسید می شوند و ثانیا تمایل زیادی به تجمیع دارند و به این شکل مساحت سطح کاهش پیدا می کند، در ضمن از آنجایی که نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن ساختار خوشه ای دارند از لحاظ شیمیایی ناپایدارند و پراکندگی مناسبی در محلول ندارند برای رفع این مشکل مطالعات فراوانی انجام شده است که چگونه می توان نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 را درساختار کامپوزیتی در کنار مواد دیگر سنتز کرد [۳-۷]. برای اصلاح سطح نانو ذرات اکسید آهن از مواد مختلفی به

*samieh.fozooni@uk.ac.ir

عنوان پوشش استفاده شده است. مانند: اصلاح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با ۳-آمینو پروپیل تری اتواکسی سیلان و کوپلیمرهای اکریلیک اسید و اسید کروتونیک، تقویت با پلی استایرن [۸]، کوپل شدن با کربوکسی متیل-بتا سیکلودکسترین [۹،۱۰] سنتز میکروکره های هسته پوسته Fe_3O_4 @ SiO_2 [۱۱]، پوشش دادن با اسید اسکوربیک [۱۲]. از میان روش های مختلف، اصلاح ساختار کامپوزیتی هسته-پوسته بسیار مورد توجه است که در آن یک لایه بر روی هسته تشکیل می شود و هسته و پوسته در کنار هم خواص خود را حفظ می کنند در میان کاندیدا ها برای ساخت هسته و پوسته، سیلیس به علت پایداری حرارتی بالا، دوام فیزیکو شیمیایی و ویژگی های سطحی بیشترین کاربرد را دارد، چون تعداد زیادی از گرو ه های عاملی هیدروکسیل روی سطح را حفظ می کند و این می تواند راهی برای غلبه بر کا ستی های ساختار خو شه ای با شد[۱۳]. پو شش سیلیسی بر خلاف پلیمرها در معرض حمله ی میکروبی نیست. متورم نمی شود و تحت تاثیر تغییر pH میزان تخلخل آن تغییر نمی کند. سیلیس از لحاظ شیمیایی بی اثر و غیر مغناطیسی است و می تواند برهمکنش مغناطیسی بین ذرات را کاهش داده و از تجمع جلوگیری کند. APTES یک عامل اتصال دهنده ی آمینی متداول است که کاربرد وسیعی دارد و تولید یک تک لایه آمینو سیلان می کند که می تواند بستری برای عامل دار کردن و یا اتصال مولکول های آلی به نانو ذرات باشد، گروه های آمینی عامل دار شدن مرحله ی بعد را تسهیل می کنند و با گروه های عاملی دیگر مانند کربوکسیلیک اسید ها پیوند کووالانسی برقرارمی نمایند. بعلاوه نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده با پو سته ی آمینو سیلان ، غیر سمی زیست سازگار و قابل تزریق می باشند و طراحی و سنتز حامل های مغناطیسی را برای تحویل لیگاند های خاص به ارگان های هدف میسر می سازند[۱۴]. دو روش برای رسیدن به این هدف وجود دارد یکی واکنش با TEOS و سپس واکنش نانوذرات سیلان دار شده با APTES و روش دیگر واکنش مستقیم گروه های هیدروکسیل سطح نانوذرات و آمینو سیلان می با شند که ما در این مطالعه از روش اول استفاده کرده ایم. ترا اتیل اورتو سیلیکات معمولا به عنوان پیش مانده ی سیلانی برای تولید ساختار هسته پوسته به روش سل ژل و با متد ا ستوبر ا ستفاده می شود این پیش ماده ی سیلانی در اثر هیدرولیز $Si(OH)_4$ تولید و در ادامه با واکنش تراکمی پیوند Si-O-Si تشکیل می شود و به این شکل SiO_2 به شکل پوسته در اطراف هسته ی Fe_3O_4 ایجاد می شود[15]. در این تحقیق ابتدا پوسته ی SiO_2 در اطراف هسته ی Fe_3O_4 ایجاد، سپس پوسته با آمینو سیلان آمین دار شد، در مرحله بعد ایزوفتالوئیل کلرید با آمین واکنش داده و پیوند های آمیدی تشکیل شد در پایان برای افزایش کارایی با نانو مونت موریلونیت هیبرید شد. بعد از بهینه کردن شرایط آزمایش ، کاربرد آن برای حذف کادمیم مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

روش سنتز نانو ذرات مغناطیسیFe_3O_4:

ابتدا ۱میلی لیتر $FeCl_2$ M ۰/۵، ۴ میلی لیتر$FeCl_3$ M ۲۵ /۰ و ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه با هم مخلوط شدند بعد از ۱۵ دقیقه قطره قطره آمونیاک 1M اضافه شد تا ذرات سیاه رنگ Fe_3O_4 تولید شود سپس نانو ذرات با آهنربای قوی جدا و با آب دیونیزه شستشو داده شد.

روش سنتزFe_3O_4 @SiO_2

ابتدا ۰٫۵ گرم نانوذرات Fe_3O_4، ۱۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۸٪، ۱۰ میلی لیتر آمونیاک و ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه با هم مخلوط شدند بعد از ۱۰ دقیقه ۱۰ میلی لیتر TEOS اضافه و بعد از۳ ساعت هم زدن در دمای محیط با آهنربا جدا و سه بار با آب دیونیزه و سه بار با اتانول شستشو و سپس خشک شد.

روش آمین دار کردنFe_3O_4 @ SiO_2

۰/۵ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 @ SiO_2 با ۷۰ میلی لیتر ایزوپرپانول مخلوط و سپس ۶ میلی لیتر APTES به آن اضافه شد، بعد از ۶ ساعت رفلاکس، رسوبات با آهنربا جدا و ۳ بار با ایزو پروپانول شستشو داده شد.

روش سنتزFe_3O_4 @SiO_2 @ isophthaloyl chloride

۰/۱ گرم ایزوفتالوئیل کلرید در ۲۰ میلی لیتر ۱و۲ دی ا تان حل شد سپس ۰/۳ گرم Fe_3O_4 @ SiO_2 آمین دار و ۱ میلی

لیتر تری اتیل آمین به آن اضافه گردید ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه ی سانتی گراد رفلاکس شد و سپس با آهنربا جمع آوری ، شستشو و خشک گردید.

روش تهیه یFe_3O_4@SiO_2 @isophthaloyl chloride/MMT

۰/۱ گرم نانو مونت موریلونیت، ۰/۱ گرم Fe_3O_4@ SiO_2 آمین دار ۲۴ ساعت در تولوئن در دمای محیط هم خورد سپس با تولوئن شسته و خشک شد.

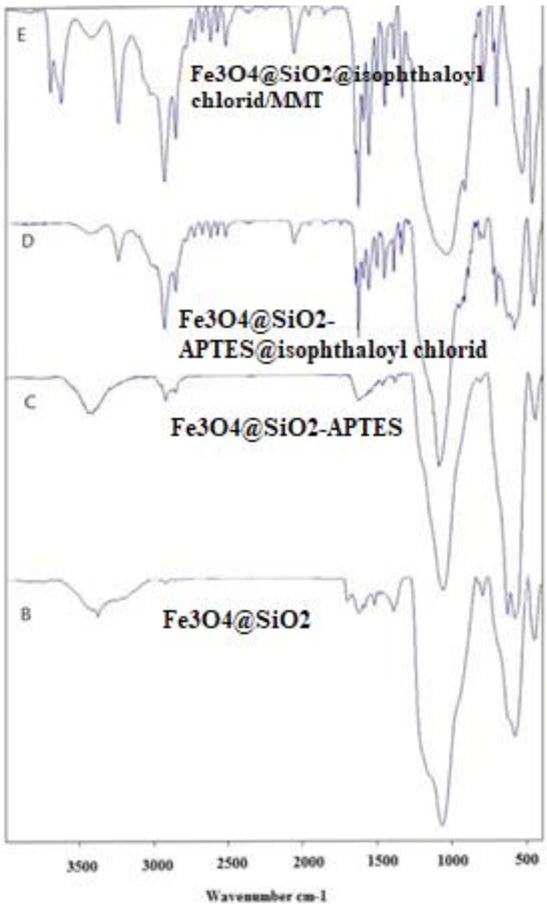
روش کلی حذف یون Cd^{2+} با استفاده از نانو جاذب سنتزی

در این تحقیق، با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 10.0، ۲۰ مجموعه آزمایش برای حذف central composite Cd^{+2} در شرایط مختلف غلظت اولیه، pH و زمان طراحی شدند. با توجه به شرایط هر آزمایش، مقدار ۰,۱ از نانو کامپوزیت به ۲۵ میلی لیتر از محلول کادمیم با غلظت مشخص اضافه شد pH محلول به وسیله اسید هیدروکلریک و سود ۰/۱ مولار تنظیم و بعد از زمان مشخص مخلوط صاف شده و غلظت یون کادمیم باقی مانده توسط جذب اتمی به دست آمد.

نتایج و بحث

بررسی طیف IR

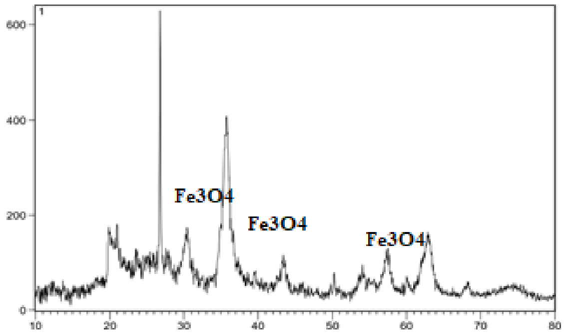
در شکل 1B پیک های مربوط به Si-O و Fe-O به ترتیب در ناحیه ی cm^{-1} ۱۰۶۶، ۵۹۲ و ۴۵۲ ظاهر شده اند. در شکل 1c غیر از پیک هایی تقریبا در همان نواحی، در ناحیه ی ۲۹۲۱ پیک جدیدی داریم که مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک و نشان دهنده ی اتصال موفق آمینو سیلان به نانو اکسید آهن می باشد.در شکل 1d ، N-H آمیدی و گروه کربونیل مربوطه در ۳۲۴۰ و ۱۶۴۵ ظاهر شده اند. و در شکل 1e پیک های مربوط به OH های مونت مریلونیت در ۳۶۲۴ و ۳۶۹۸ خود را نشان داده اند.



شکل ۱- طیف IR

بررسی نتایج پراش اشعه ایکس XRD

جهت تایید سنتز نانوذرات آهن، طیف XRD گرفته شد با مقایسه کردن طیف XRD نانو کامپوزیت سنتز شده در آزمایشگاه با طیف های XRD موجود در کتابخانه ی دستگاه XRDسنتز نانو ذرات اکسیدآهن تایید شد.

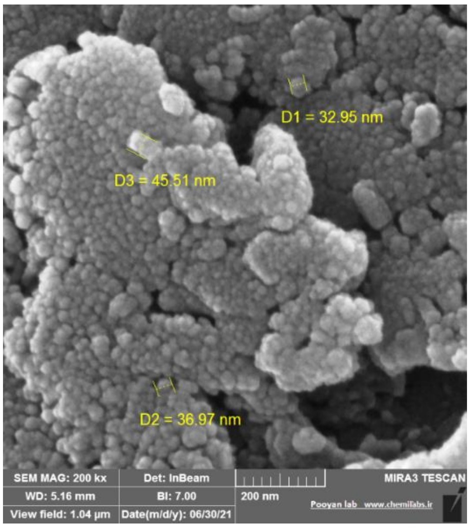


شکل ۲- الگوی XRD

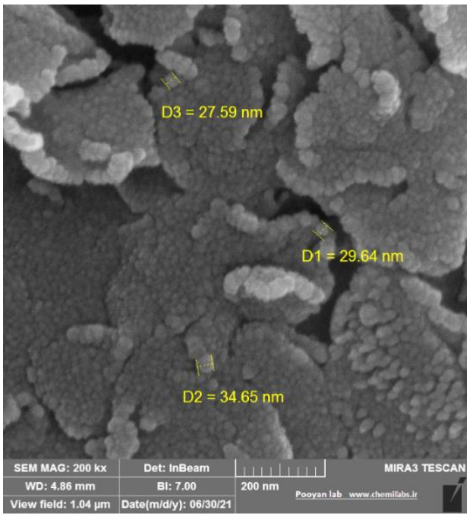
بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونی SEM نانو کامپوزیت

جهت بررسی مورفولوژی خارجی نانو کامپوزیت از میکروسکوپ الکترونیکی SEM استفاده شده است. شکل ۳ و ۴ حضور نانوذرات را در نانو کامپوزیت نشان می دهند.

شکل ۳ نانو ذرات کروی اکسید آهن را نشان می دهد که با ایزوفتالوییل اصلاح شده است و سایز بعضی از ذرات بین ۳۰-۵۰ نانومتر نشان داده شده است. شکل ۴ نیز نانو مونت موریلونیت اضافه شده است که ساختار صفحه ای آن در عکس دیده می شود.



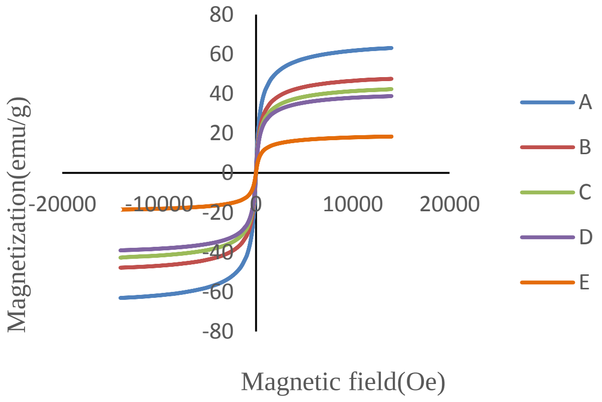
شکل ۳- تصویر SEM نانوکامپوزیت
Fe_3O_4 @SiO_2@isophthaloyl chloride



شکل ۴- تصویر SEM نانوکامپوزیت
Fe_3O_4 @SiO_2@isophthaloyl chloride/MMT

آنالیز VSM

همان طوری که در شکل ۵ دیده می شود نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن دارای 60emu/g ، نانو ذرات Fe_3O_4@SiO_2 ۵۰، Fe_3O_4@SiO_2-APTES ۴۲، Fe_3O_4@SiO_2@isophthaloyl chloride ۳۸ و برای کامپوزیت نهایی ۱۸emu/g می باشند. هر چه پوشش ها در اطراف نانو ذرات آهن بیشتر می شود میزان مغناطیسی بودن آن نیز کاهش می یابد.



شکل ۵-منحنی مغناطیسی

a) Fe_3O_4; b) Fe_3O_4/SiO_2; c) Fe_3O_4/SiO_2-APTES; d) Fe_3O_4@SiO_2@isophthaloyl chloride ; e) Fe_3O_4@SiO_2@isophthaloyl chloride /MMT

مطالعات جذب

قبل از انجام عمل حذف، با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش design expert و متغیرهای داده شده تعداد آزمایشات بهینه شد جدول ۱. غلظت یون کادمیم بعد از جذب به وسیله ی جذب اتمی اندازه گیری شد .

جدول۱- شرایط حذف Cd^{2+} طبق روش RSM

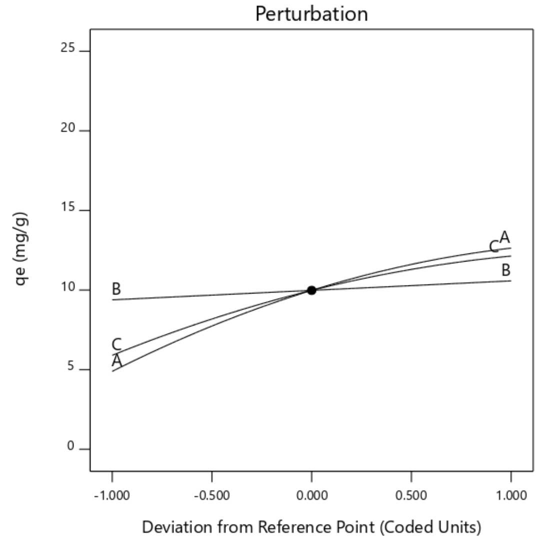
مدل ارائه شده برای جذب کادمیم بر حسب فاکتور های کد شده

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	438.02	11	39.82	72.40	< 0.0001
A-pH	84.83	1	84.83	154.24	< 0.0001
B-t	4.85	1	4.85	8.82	0.0179
C-C	54.92	1	54.92	99.85	< 0.0001
AB	2.41	1	2.41	4.38	0.0697
AC	7.39	1	7.39	13.44	0.0063
BC	3.80	1	3.80	6.90	0.0303
A^2	18.98	1	18.98	34.51	0.0004
C^2	11.85	1	11.85	21.55	0.0017
A^2C	9.81	1	9.81	17.84	0.0029
AB^2	3.59	1	3.59	6.53	0.0339
A^2B^2	13.91	1	13.91	25.30	0.0010
Residual	4.40	8	0.5500		
Lack of Fit	1.30	3	0.4349	0.7026	0.5899
Pure Error	3.09	5	0.6190		
Cor Total	442.42	19			

در زیر آورده شده است (جدول ۲) در این مدل اثرات یگانه، اثرات متقابل و اثرات مربوط به انحنا آورده شده است. اثرات متقابل زمانی معنی دار است که $p<0.05$ باشد، P-valueبرای محاسبه ی اهمیت هر ضریب محاسبه می شود، مقدار P-value <0.05 نشان می دهد که مدل معنی دار است و اگر P-value> 0.1000 نشان می دهد، اصطلاحات مدل معنی دار نیست. در این مطالعه، بیشتر مقادیر P-value پاسخ ها ، کمتر از ۰/۰۵ است که اهمیت بالایی از شرایط مدل را نشان می دهد. در این حالت A ، B، C، AB، AC، BC، A^2 ، C^2، A^2C، A^2B^2، AB^2اصطلاحات مدل قابل توجهی هستند. مقادیر بیشتر از ۰/۱۰۰۰ نشان می‌دهد که اصطلاحات مدل معنی‌دار نیستند.

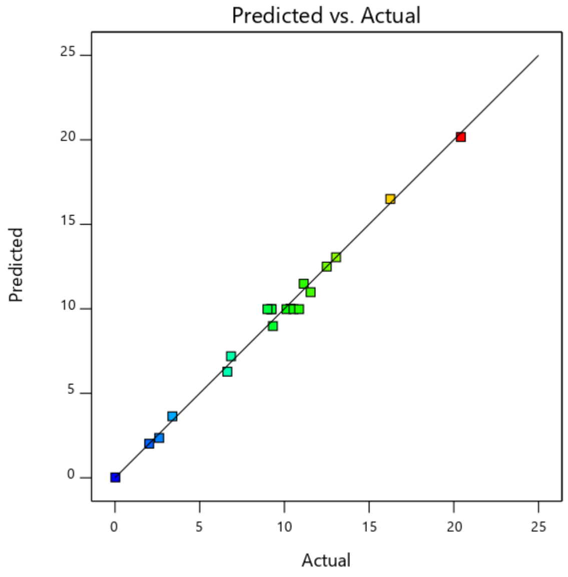
جدول ۲- نتایج تجزیه و تحلیل ANOVAبرای ظرفیت جذب نانوکامپوزیت جهت حذف Cd^{2+}

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Ce	Response
Run	A: pH	B: Time	C: concentration	ppm	qe (mg/g)
		min	ppm		
1	5.5	92.0448	60	13.8	11.55
2	8.86359	50	60	7.79	13.05
3	5.5	50	60	16.5	10.87
4	5.5	50	60	23.67	9
5	5.5	50	110.454	12.50	12.5
6	3.5	75	90	45.43	11.14
7	3.5	25	30	16.43	3.39
8	5.5	50	60	19.5	10.125
9	7.5	75	30	2.59	6.85
10	3.5	25	90	48.56	10.36
11	7.5	25	30	3.47	6.63
12	5.5	50	60	23	9.25
13	5.5	50	9.54622	1.45	2.02
14	5.5	50	60	23.18	9.2
15	7.5	75	90	8.32	20.42
16	5.5	7.95518	60	22.71	9.32
17	5.5	50	60	17.83	10.54
18	3.5	75	30	19.57	2.61
19	7.5	25	90	25	16.25
20	2.13641	50	60	59.90	0.025



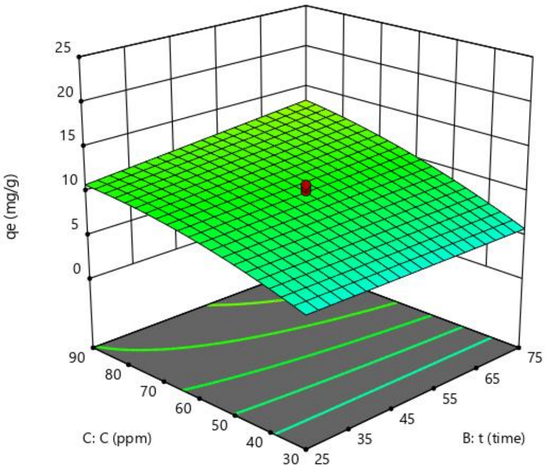
شکل ٦ـ تغییرات مؤثر بر سیستم در یک نقطه از فضای آزمایش

شکل ۶ تغییرات مؤثر بر سیستم در یک نقطه از فضای آزمایش را نشان می‌دهد. همان طوری که مشخص است. تأثیر pH و غلظت اولیه‌ی کاتیون بر ظرفیت جذب کادمیم روندی افزایشی دارد ولی زمان تاثیر محسوسی ندارد.شکل ۷ مقادیر پیش بینی شده بر حسب مقادیر آزمایشگاهی مربوط به این پژوهش را نشان می دهد مدل ، داده ها را به خوبی پیش بینی می کند زیرا داده ها حول خط ۴۵ درجه قرار گرفته اند.

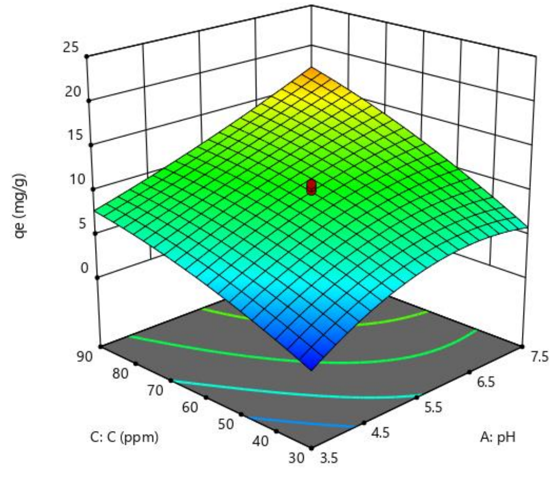


شکل ۷-نمودار مقدار پیش بینی شده مدل در مقابل ارزش واقعی

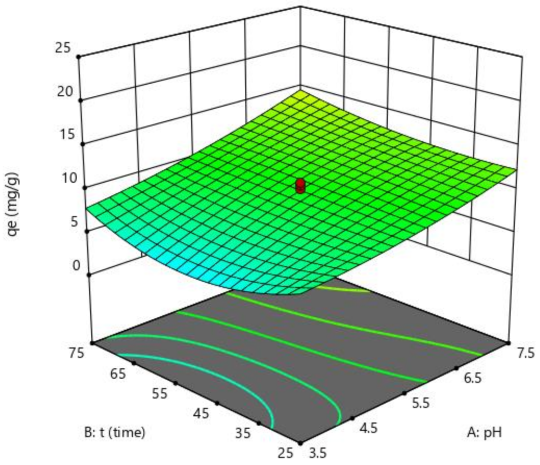
نمودارهای کانتور مربوطه تعامل مهم بین متغیرها و کارایی جذب نانوکامپوزیت را نسبت به فلزات سنگین شرح می دهند درشکل ۸ با افزایش غلظت اولیه و افزایش زمان با شیب ملایم ، در شکل ۹ با افزایش همزمان pH و غلظت اولیه ی کادمیم و در شکل ۱۰ با افزایش pH و زمان ظرفیت جذب افزایش پیدا می کند. pH عامل مهمی است که بر میزان جذب تأثیر می گذارد از آنجایی که در pH بالاتر از ۹، یون‌های فلزی به شکل هیدروکسید رسوب می‌کنند. بنابراین محدوده‌ی ۲-۹ انتخاب شد در pH های خیلی پایین گروه‌های OH و NH در سطح نانوکامپوزیت پروتونه می‌شوند و توانایی خود را برای جذب یون‌های فلزی از دست می-دهد. در غلظت اولیه کم یونهای فلزی توسط سایت های خاصی جذب می شود که با افزایش غلظت اولیه فلز این سایت های خاص اشباع شده و دیگر قادر به جذب بیشتر نیستند و نسبت تعداد اولیه مولکولهای فلز کادمیم به تعداد مکانهای جذب موجود افزایش می یابد. به این معنا که بازده جذب کاهش می یابد. در حالی که با افزایش غلظت فلزات ظرفیت جذب افزایش می یابد.



شکل ۸- نمودار سه بعدی تأثیر غلظت اولیه و زمان بر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت



شکل ۹- نمودار سه بعدی تأثیر غلظت اولیه و pH بر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت



شکل ۱۰- نمودار سه بعدی تأثیر pH و زمان بر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت

نتیجه گیری

به علت اهمیت تصفیه ی آب و مخصوصاً حذف فلزات سنگین و کاربرد نانوکامپوزیت ها در این زمینه، برای اولین بار سطح نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4با آمینو سیلان و ایزوفتالوئیل کلرید عامل دار و با نانو مونت موریلونیت هیبرید شد بعد از اثبات ساختار با تکنیک-هایXRD,Ft-IR,VSM,SEM کاربرد آن برای حذف یون کادمیم ارزیابی شد. جذب فلزات سنگین بر روی جاذب به دلیل گروه هیدروکسیل و آمیدی موجود در سطح کامپوزیت می تواند یون های فلزات سنگین را جذب کند. این قضیه به وسیله ی بازیسته ی محلول مدیریت می شود در محیط هایی با اسیدیته ی بالا کارایی حذف کمتر می شود و هرچه میزان اسیدییته ی محیط کمتر می شود وجود بارهای منفی در سطح بیشتر خواهد شد نتایج به خوبی نشان می دهد که مقدار جذب فلزات سنگین بر روی مکان های فعال نانوکامپوزیت با افزایش pH محلول افزایش یافته و حداکثر ظرفیت جذب pH= ۷،۵، دوز جاذب۰/۱ گرم با غلظت اولیه ی ۹۰ppm و در مدت زمان ۷۰ دقیقه به دست آمد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت های دانشگاه شهید با هنر کرمان تشکر و قدردانی می نمایند.

منابع

[1] Zhu J.H., Wei S.Y., Gu H.B., Rapole S.B., Wang Q., Luo Z.P., Haldolaarachchige N., Young D.P., Guo Z.H., One-Pot Synthesis of Magnetic Graphene Nanocomposites Decorated with Core@Double-shell Nanoparticles for Fast Chromium Removal, *Environ. Sci. Technol. 46:* 977-985 (2012).
[2] Nazarzadeh Zare E., Mansour Lakouraj M., Ramezani A., Effective Adsorption of Heavy Metal Cations by Superparamagnetic Poly(aniline-co-mphenylenediamine) @ Fe_3O_4 Nanocomposite *Adv. Polym. Technol. 34:* 1-11 (2015).

[3] Du Y., Zhu L Y., Shan G Q., Removal of Cd^{2+} from contaminated water by nano-sized aragonite mollusk shell and the competition of coexisting metal ions, *J. Colloid Interface Sci. 367:* 378-382 (2012).

[4] Lu Q F., Huang Z K., Liu B., Cheng X S., Preparation and heavy metal ions biosorption of graft copolymers from enzymatic hydrolysis lignin and amino acids, *Bioresource Technol. 104:* 111-118 (2012).

[5] Huang J Q., Cao Y G., Liu Z G., Deng Z H., Tang F., Wang W C., Efficient removal of heavy metal ions from water system by titanate nanoflowers, *Chem. Eng. J. 180:* 75-80 (2012).

[6] Zhou J Z., Wu YY., Liu C., Orpe A., Liu QA., Effective self-purification of polynary metal electroplating wastewaters through formation of layered double hydroxides, *Environ. Sci. Technol. 44:* 8884-8890 (2010).

[7] Kalantari K., Mansor B. Ahmad, Masoumi H.R.F. Shameli K, Basri M., Khandanlou R, Rapid Adsorption of Heavy Metals by Fe_3O_4/Talc Nanocomposite and Optimization Study Using Response Surface Methodology, *Int. J. Mol. Sci. 15:* 12913-12927 (2014).

[8] Ge F., Li M.M., Ye H., Zhao B.X., Effective removal of heavy metal ions Cd2+, Zn2+, Pb2+, Cu2+ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater. 211:* 366-372 (2012).

[9] Qiu H., Zhang S J., Pan BC., Zhang WM., Lv L., Effect of sulfate on Cu (II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: Behavior and XPS study *J. Colloid Interface Sci., 366:* 37-43 (2012).
[10] Badruddoza A.Z.M., Tay A.S.H., Tan P.Y., Hidajat K., Uddin M.S., Carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies, *J. Hazard. Mater. 185:* 1177-1186 (2011).

[11] Hu H.B., Wang Z.H., Pan L., Synthesis of monodisperse Fe3O4@silica core–shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water, *J. Alloys Compounds*. *492:* 656-661 (2010).

[12] Feng L.Y., Cao M.H., Ma X.Y., Zhu Y.S., Hu, C.W., Superparamagnetic high-surface-area Fe_3O_4 nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J. Hazard. Mater., 217:* 439-446 (2012).

[13] Zhang F., Lan J., Zhao Z., Yang Y., Tan R., Song W. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using Fe3O4–SiO2-poly(1,2-diaminobenzene) core–shell sub-micron particles, *J. Colloid Interface Sci. 387:* 205–212 (2012).

[14] Cao H., He J., Deng L., Gao X., Fabrication of cyclodextrin-functionalized superparamagnetic Fe3O4/amino-silane core–shell nanoparticles via layer-by-layer method, *Appl. Surf. Sci. 255:* 7974–7980 (2009).

[15] Cha J H, Choi H H., Jung Y G., Choi S C., Ana G S, Novel synthesis of core‑shell structured Fe_3O_4@SiO_2 nanoparticles via sodium silicate, *Ceram. Int. 46:* 14384–14390 (2020).

Functionalized Magnetic Nanoparticles Fe_3O_4@SiO_2@Isophthaloyl Chloride/MMT for Efficient Removal of Cd^{2+} from Water

Mohammad Reza Yazdani Ahmadabadi, **Samieh Fozooni***, **Hojatollah Khabazzadeh**

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract*:*

The development of simple methods for the removal of heavy metal cations from water samples is a relevant field of research. For this purpose, a novel magnetic nanocomposite for removal of Cd^{2+} was fabricated using the surface coating of Fe_3O_4 nanoparticles with amino silane. Then, this procedure was followed by functionalization with isophthaloyl chloride, and hybridization by nano montmorillonite. The resulting nanocomposite was characterized by various methods including FT- IR, SEM, XRD, VSM and used for removal of Cd (II) ion from aqueous solutions. Experiments were designed by response surface methodology (RSM) and a reduced quartic model was used to predict the variables. The adsorption parameters such as time, pH and initial ion concentration were used as the independent variables and their effects on Cd^{2+} ion removal was investigated. Analysis of variance was incorporated to judge the adequacy of the models. Maximum adsorption potential for lead was achieved at pH = 7.5, initial concentration of 90 ppm, and time of 70 minutes. The predictions of the model were in good agreement with experimental results and the Fe_3O_4@SiO_2@isophthaloyl chloride/MMT nanocomposite was successfully used to remove Cd^{2+} from aqueous solutions.

Keywords: Surface modification; Adsorption; Nano Fe_3O_4; Removal of heavy metal; Response surface methodology (RSM)

*Corresponding author: samieh.fozooni@uk.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۷۱

مولیبدوفسفریک اسید استخلاف شده با تنگستن بعنوان کاتالیست اسیدی موثر در حذف رنگ متیل اورانژ

مریم موسوی فر*، فریبا مودت

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، کد پستی: ۵۵۱۸۱-۸۳۱۱۱ مراغه، ایران

چکیده: *در این پروژه، مولیبدوفسفریک اسید استخلاف شده با تنگستن تهیه شد و به کمک اسپکتروسکوپی زیر قرمز و ICP شناسایی شدند. کاتالیست‌های حاصله در حذف متیل اورانژ مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار تنگستن فرایند حذف نیز افزایش یافته است.اثر پارامترهای مختلف مانند مقدار کاتالیست، غلظت متیل اورانژ، pH، و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. بررسی آزمایش COD نشان داد که فرایند معدنی‌شدن اتفاق افتاده و متیل اورانژ در حدود ۶۷ درصد به مواد معدنی تبدیل شده است.*

واژه های کلیدی: *پلی اکسومتال استخلافی، تخریب نوری، متیل اورانژ، معدنی‌سازی.*

مقدمه

برخی ترکیبات سنتزی در صنعت‌های مختلف مانند صنعت رنگ، غذا، چرم، نقاشی و مواد آرایشی مورد استفاده قرار گرفته اند و در نتیجه پساب حاصل از آنها باعث آلودگی محیط زیست شده است [۱و۲]. بنابراین حذف این آلاینده‌ها از محیط توجه زیادی را به خود جلب کرده است. روش‌های مختلفی برای این منظور وجود دارد که می‌توان به اکسایش بیولوژیکی، جذب، الکتروشیمی، انعقادسازی، مبادله یون، استفاده از غشا و روش اکسایش پیشرفته می‌باشد [۵-۳].در بین این روش‌ها، فرایند اکسایش پیشرفته بدلیل سازگاری با محیط زیست و دوست‌دار محیط بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۶و۷]. برای این منظور نیمه‌هادی‌هایی مانند TiO_2، ZnO، WO_3، Fe_2O_3 ، SnO_2 ، ZrO_2 مورد توجه قرار گرفته است زیرا محصولات غیرسمی تولید می‌کنند [۸و۹]. هتروپلی‌اسیدها به عنوان ترکیباتی شناخته شده‌اند که فعالیت فوتوکاتالیتیکی را تسهیل می‌کنند. این ویژگی می‌تواند مربوط به گاف انرژی مناسب HOMO—LUMO در این ترکیبات باشد [۱۰]. با اینحال، فعالیت فوتوکاتالیتیکی را می‌توان با دوپه کردن عناصر تغییر داد و با تغییر مساحت سطح و اسیدیته سطح خاصیت فوتوکاتالیتیکی افزایش می‌یابد [۱۱].

در ادامه کارهای انجام‌شده، ما سنتز هتروپلی‌اسید استخلاف شده با تنگستن را گزارش می‌کنیم و فعالیت کاتالیتیکی این سیستم‌ها را در حذف و تخریب نوری متیل‌اورانژ مورد بررسی قرار می‌دهیم.

بخش تجربی

تهیه پلی‌اکسومتال استخلافی $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$

تهیه این کاتالیست نیز به روش هیدروترمال انجام گرفت به این ترتیب که برای تهیه این کاتالیست‌ها ابتدا نسبت‌های

*m.moosavifar90@gmail.com; moosavifar@maragheh.ac.ir

مختلفی از $Na_2HPO_4.2H_2O$ و $Na_2MoO_4.2H_2O$ را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و دو محلول را با هم مخلوط کرده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن مداوم حرارت داده سپس مقدار استوکیومتری $Na_2WO_{40}.2H_2O$ را به محلول اضافه کرده و pH را با افزودن $H_2SO_4.98\%$ به ۲– ۱/۵ رسانده دوباره محلول حاصل را به مدت ۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد تحت رفلاکس حرارت داده، اجازه داده می‌شود محلول بعد از رفلاکس به مدت یک شب در دمای اتاق سرد شود. در نهایت، عمل استخراج با ۱۰۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر انجام می‌شود

بررسی رفتار فوتوکاتالیستی پلی‌اکسومتال‌های استخلافی

برای بررسی خاصیت فتوکاتالیستی، به ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت $۱۰^{-۵}$ ×۵ مول بر لیتر، ۰/۰۵ گرم کاتالیست اضافه کرده و بمدت نیم ساعت همراه با هم‌زدن درتاریکی قرار داده و نمونه‌برداری می‌شود و بعد باقی‌مانده محلول را در داخل دستگاه فتوکاتالیتیک گذاشته و هر نیم ساعت نمونه‌برداری شده و عمل تا زمانی ادامه پیدا می کند که رنگ متیل‌اورانژ از بین برود و محلول بی‌رنگ شود.

اندازه‌گیری COD

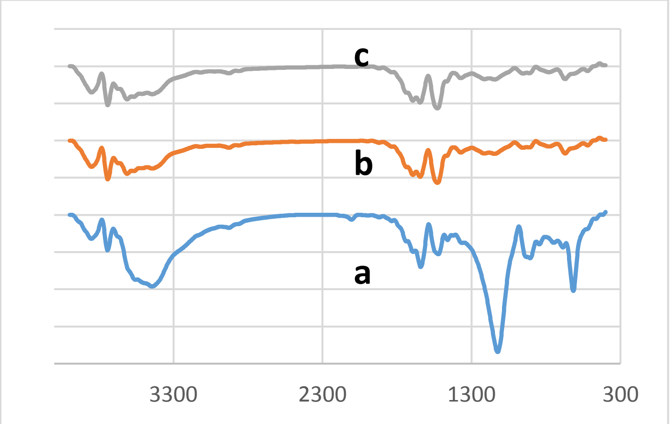
اندازه‌گیری مقدار COD برای تعیین مقدار تخریب ماده آلی انجام شده است. برای این منظور، مقدار COD با استفاده از روش شامل متد تیتراسیون ولتامتریک در شروع و در پایان تست آزمایشگاهی انجام شده است.

نتایج و بحث

شناسایی کاتالیست‌های سنتزشده

کاتالیست هتروپلی‌اسید استخلاف شده با تنگستن تهیه شده و با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی زیرقرمز مورد شناسایی قرار گرفت. این هتروپلی‌اسیدها با ساختار کگینی شامل یک چهارضلعی PO_4 توسط چهار مجموعه $(T= Mo,W)T_3O_{13}$ احاطه شده است. چهار نوع اتم اکسیژن در هتروپلی‌اسید وجود دارد. O^* (اتم اکسیژن مرکزی در چهار ضلعی PO_4)، O_C (اتم اکسیژن مشترک لبه بین مجموعه T_3O_{13})، O_e (اتم اکسیژن پل درون مجموعه T_3O_{13})، O_t (اتم اکسیژن انتهایی).

طیف FTIR این کاتالیست چهار نوار جذبی در محدوده cm^{-1} 500-1500نشان می‌دهد که این نوارهای جذبی در $cm^{-۱}$ ۶۱۸/۷۸، ۸۴۵/۱۹ ، ۹۰۸/۳۳و cm^{-1} ۱۱۲۴/۶۴ به ترتیب به فرکانس ارتعاشی (Mo-Oe)، (Mo-Oc-Mo)، (Mo-Ot) و (P-O*) مربوط می‌شوند و یک نوار جذبی ضعیف در ناحیه $cm^{-۱}$ 592 که مربوط به ارتعاشات خمشی (P-O*)می‌باشد را نشان میدهد. همچنین چهار نوار جذبی در $cm^{-۱}$ ۷۶۳/۱۹، $cm^{-۱}$ ۸۷۱/۱۲ و $۹۷۲cm^{-۱}$ که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی (W-Oe-W)، (W-Oc-W) و (W=Ot)می‌باشد نشان داده شده است. با افزایش تعدادتنگستن‌ها موقعیت پیک تا حدودی جابجا ده، بعلاوه، شدت پیک‌های در ارتباط با تنگستن افزایش یافته است. به طوری که پیک $(Mo-O_e)$ به $cm^{-۱}$ ۶۷۱/۹۸، پیک $(Mo-O_c-Mo)$ به $cm^{-۱}$ ۹۵۳/۷۷ و پیک $(Mo-O_t)$ به $cm^{-۱}$ ۱۱۴۴/۱۶ انتقال یافته‌اند.



شکل ۱– طیف FT-IR XRD الف) $H_3PMo_{11}WO_{40}$ ب) $H_3PMo_{10}W_2O_{40}$ و ج) $H_3PMo_9W_3O_{40}$

بررسی خاصیت فتوکاتالیستی کاتالیست‌های سنتز شده

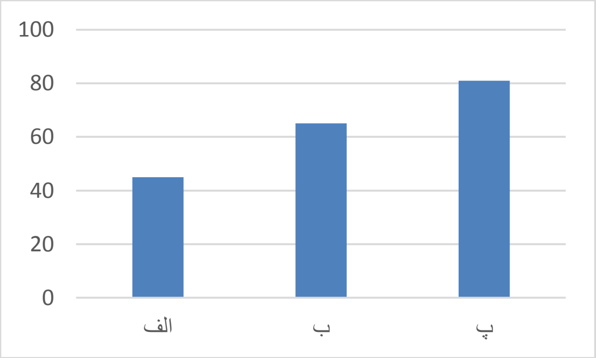
بهینه‌سازی عوامل موثر بر فعالیت فوتوکاتالیستی کاتالیست مدل جهت حذف رنگ متیل‌اورانژ

به منظور دستیابی به بهترین شرایط برای حذف رنگدانه متیل اورانژ اثر چندین پارامتر شامل مقدار فوتوکاتالسیت، غلظت متیل-اورانژ، اثر pH و زمان با کمک کاتالیست مدل $H_3PMo_{11}WO_{40}$ در حضور لامپ ۱۲ وات و در دستگاهی که قبلا ساخته شده بود مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد.

مقدار فوتوکاتالیست	۰/۰۵ گرم
غلظت متیل اورانژ	$۲/۵×۱۰^{-۵}$M
pH	۴/۷
زمان واکنش	۱۲۰ دقیقه

جدول ۱- شرایط بهینه آزمایش

پس از بهینه کردن شرایط آزمایش، رفتار کاتالیتیکی سایر کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار داده شد و نتایج زیر حاصل شد. همانطور که از نتایج برمی‌آید با افزایش تعداد اتم تنگستن فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. نتایج در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۳- درصد حذف توسط کاتالیست‌های الف) $H_3PMo_{11}WO_{40}$ ب) $H_3PMo_{10}W_2O_{40}$ پ) $H_3PMo_9W_3O_{40}$

نتایج آزمایش COD نشان داد که معدنی شدن متیل اورانژ در این فرایند رخ داده است. بعبارتی حدود ۶۷ درصد از متیل اورانژ به ماده معدنی تبدیل شده است.

نتیجه گیری

در این مطالعه، تهیه و آماده‌سازی کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید استخلافی $H_3Mo_{12-x}W_xO_{40}$ گزارش شده است. خواص فیزیکوشیمیایی ترکیب با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی زیرقرمز شناسایی شد. کاتالیست فعالیت فوتوکاتالیتیکی خوبی را در حذف متیل‌اورانژ نشان داد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار تنگستن فعالیت فوتوکاتالیتیکی افزایش می‌یابد. به این معنی که با تهیه هیبرید پلی‌اکسومتال می‌توان فعالیت فوتوکاتالیستی را افزایش داد. نتایج COD نشان داد که حدود ۶۷ درصد متیل‌اورانژ به ماده معدنی تبدیل شده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از مدیریت پژوهش و فناوری و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه مراغه بابت انجام آزمایش‌ها تشکر و قدردانی می‌نماید.

منابع

[1] Aravindhan, R., Fathima, N. N. Rao, J. R., Nair, B. R. Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: a potential catalyst. *Journal of Hazardous Materials 138(1):* 152-159;(2006).

[2] Kidak, R. Ince N. H. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. *Ultrasonics Sonochemistry 13(3)*: 195-199:(2006).

[3] Jaafar, N. F., Jalil, A. A. Triwahyono, S., Muhid, MNM. Photodecolorization of methyl orange over α-Fe_2O_3-supported HY catalysts: the effects of catalyst preparation and dealumination. *Chemical engineering journal 191* 112-122: (2012).

[4] Wu, J.-S., C.-H. Liu, Chu, K. H., Suen, S.-Y. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by

cation exchange membranes. *Journal of membrane science 309(1):* 239-245:(2008).

[5] Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., Nagdeem, M.A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Advances 4(70)*: 37003-37026: (2014).

[6] Fox, M. A., K. E. Doan., Dulay. M. T. The effect of the "Inert" support on relative photocatalytic activity in the oxidative decomposition of alcohols on irradiated titanium dioxide composites. *Research on Chemical Intermediates 20(7):* 711-721: (1994).

[7] Kim, Y., M. Yoon. TiO_2/Y-Zeolite encapsulating intramolecular charge transfer molecules: a new photocatalyst for photoreduction of methyl orange in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 168(1–2):* 257-263:(2001).

[8] Robert, D. Photosensitization of TiO_2 by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catalysis Today* 122(1) 20-26:(2007).

[9] Talebian, N. Nilforoushan, M. Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue. *Thin Solid Films 518(8):*2210-2215; (2010).

[10] Bai, B. Zhao, J. Feng, X. Preparation and characterization of supported photocatalysts: HPAs/TiO_2/SiO_2 composite, *Materials Letters 57:* 3914-3918;(2003).

[11] Sakulkhaemaruethai, S. Kitiyanan, A. Yoshikawa, S. Photocatalytic activity of ZrO_2-doped TiO_2 catalysts prepared by a surfactantassisted templating method. *Journal of Ceramic Processing Research. 7 (1),* 10-13:(2006).

W-Substituted Molybdophosphoric Acid as an Efficient Catalyst in the Removal of Methyl Orange

Maryam Moosavifar *, **Fariba Mavadat**

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragaheh, P.O. Box 55181-83111, Maragheh, Iran

Abstract*:*

In this project, tungsten-substituted molybdophosphoric acid was prepared and characterized by FT-IR and ICP techniques. The obtained catalyst was used in the photodegradation of methyl orange. The results showed by increasing the W amount, the removal process was enhanced. The effect of several parameters including catalyst amount, methyl orange concentration, pH, and the time reaction on the removal efficiency was investigated. Moreover, mineralization of methyl orange occurred during the photodegradation process which is equal to 67%.

Keywords: Substituted-polyoxometal; Photoodegradation; Methyl orange; Mineralization.

*Corresponding author: m.moosavifar90@gmail.com; moosavifar@maragheh.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۷۲

استخراج و شناسایی اسانس تلخ بیان (*Sophora alopecuroides* L) از منطقه رینه مازندران

اکرم سادات علوی،[1] سید محمد وحدت،[2]* صمد خاکسار[2]

۱- کارشناسی ارشد فیتوشیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران
۲- دانشیار شیمی آلی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

چکیده: *تلخ بیان گیاهی چند ساله از خانواده بقولات است که بومی منطقه مرطوب کمربند بیابانی در شمال غربی چین و غرب آسیا است. این گیاه دارویی دهه ها برای درمان تب، عفونت باکتریایی و بیماری های دستگاه گوارش مورد استفاده قرار گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی ترکیبات شیمیایی، استخراج و شناسایی اسانس گیاه تلخ بیان منطقه رینه مازندران در شمال ایران است. اسانس با روش تقطیر با آب بدست آمد و از کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی برای تجزیه و تحلیل ترکیبات آن استفاده شد. نشان داد که ۱۲ ترکیب از اسانس تلخ بیان جدا شده و مهمترین جز اسانس ترکیب هنیکوسان (۳۲/۴۷٪) است.*

واژه های کلیدی: *تلخ بیان، اسانس، ترکیبات شیمیایی.*

مقدمه

تلخ بیان گیاهی چند ساله از خانواده بقولات است که به طور وسیعی در شمال و شمال غربی چین و غرب آسیا توزیع شده است [۱]. عملکرد عالی این گیاه در خشکی و تحمل حالت قلیایی به دلیل سیستم ریشه باعث شده نقش حیاتی در حفاظت از محیط زیست در چین بازی کند [۲]. این نوع از تلخ بیان در ایران در مناطق مختلف وجود دارد رویشگاه این گیاه در حاشیه اراضی کشاورزی و دامنه کوه ها می باشد دارای ساقه های ضخیم و افراشته برگ های مرکب زوج، هر برگ ۱۲-۷ جفت برگچه دارد و هر برگچه بیضی سبز رنگ است. گل های آن سفید و نخودی رنگ و به شکل گروهی از ۸۰-۶۰ گل در قسمت انتهایی شاخه گل دهنده ظاهر می شود. میوه آن نیام و غلاف آن به طول ۱۰-۷ سانتی متر که در آن ۲-۱ دانه قرار دارد [۳]. ریشه های تلخ بیان برای درمان برخی از بیماری های زنان و بیماری های پوستی مانند اگزما و درماتیت بکار می روند [۴]. آلکالوئیدهای شناخته شده از تلخ بیان دارای فعالیت بیولوژیکی خوب است که علاوه بر خواص ضد سرطان دارای خاصیت مهار ارگانیسم های مختلف می باشد و اثرات دارویی گسترده ایی در سیستم ایمنی و دستگاه قلبی و عصبی دارد [۵،۶]. تلخ بیان دارای خاصیت ضد باکتریایی، ضد قارچ و آنتی اکسیدانی خوبی است. با توجه به فعالیت های ضد میکروبی تلخ بیان ممکن است این گیاه به تنهایی و یا به صورت تلفیقی همراه با آنتی بیوتیک های دیگر به عنوان یک عامل امیدوار کننده برای پیشگیری و درمان ورم غدد پستان در حیوانات به کار رود [۷]. رشد باکتری های بیماری زا و قارچ ها در مواد غذایی روی حفظ آن تاثیر گذاشته وباعث بروز بیماری های منتقله از غذا در

*vahdat_mohammad@yahoo.com

مناطق مختلف جهان شده است که این وضعیت به دلیل افزایش مقاومت میکروبی به عوامل ضد میکروبی می باشد [۸]. کنترل رشد باکتری های بیماری زا در مواد غذایی از نظر بهداشت و سلامت عمومی حائز اهمیت فراوان است[۹]. در مجموع و بطور کلی می توان گفت گیاه تلخ بیان در سم زدایی و عمدتاً در درمان اسهال کاربرد دارد و برای دهه ها به عنوان یک داروی سنتی برای درمان تب، عفونت باکتریایی و بیماری های دستگاه گوارش استفاده شده است [۱۰]. با توجه به نگرانی های عمومی در خصوص عوارض نگه دارنده های شیمیایی تمایل به مصرف محصولاتی است که فاقد نگه دارنده بوده و یا از نگه دارنده های طبیعی استفاده می کنند.عصاره ها و اسانس های گیاهی دارای اثرات شناخته شده ضد باکتریایی می باشند[۱۱]. از این رو صنایع داروسازی و گروه های تحقیقاتی در بسیاری از کشورها توجه خود را به کشت و تولید گیاهان دارویی معطوف داشته و هر ساله هزاران هکتار را به کشت و پرورش گیاهان دارویی اختصاص می دهند [۱۲]. در همین راستا تحقیقات نشان داده است اجزای شیمیایی جدا شده از *S. alopecuroides* فراوان و پیچیده بوده، عمدتاً شامل آلکالوئیدها، فلاونوئیدها، گلیکوزیدهای فلاونوئیدی، روغن فرار و پلی ساکاریدها می باشند. از میان این ترکیبات، آلکالوئیدها نقش مهمتری داشته، به طور گسترده در تحقیقات و کاربردها مورد استفاده قرار می گیرند [۱۳]. با توجه به اهمیت این موضوع، علاقه مند شدیم در قالب یک کار تحقیقاتی، ابتدا اسانس این گیاه که از منطقه رینه واقع در استان مازندران جمع آوری شد را به روش تقطیر با آب به کمک دستگاه کلونجر تهیه نماییم و در مرحله بعد به بررسی و شناسایی اجزا تشکیل دهنده اسانس با کمک دستگاه گاز کرواتوگرافی/طیف سنجی جرمی بپردازیم.

بخش تجربی

گیاه مورد مطالعه

گیاه مورد مطالعه در این تحقیق، تلخ بیان معمولی با نام علمی (*Sophora alopecuroides* L) از خانواده بقولات (Fabaceae) می باشد. اندام مورد بررسی، ریشه ساقه و برگ بوده، زمان چیدن آن اواخر اردیبهشت سال ۱۳۹۳ و مکان رویش گیاه، منطقه رینه لاریجان واقع در آمل در استان مازندران می باشد.

روش تهیه اسانس

۱۰۰ گرم از اندام های هوایی خشک شده گیاه را که به صورت پودر درآمده است در یک بالن دو لیتری ریخته و حدود دو سوم حجم بالن آب مقطر به آن اضافه شد. به روش تقطیر با آب با استفاده از دستگاه کلونجر اسانس گیری به مدت ۳ ساعت کامل شد. روغن اسانسی تا زمان طیف گیری در ظروف شیشه ای تیره و تا تزریق به دستگاه GC/MS در یخچال نگهداری شد. (فارماکوپیه بریتانیا، ۱۹۹۸).

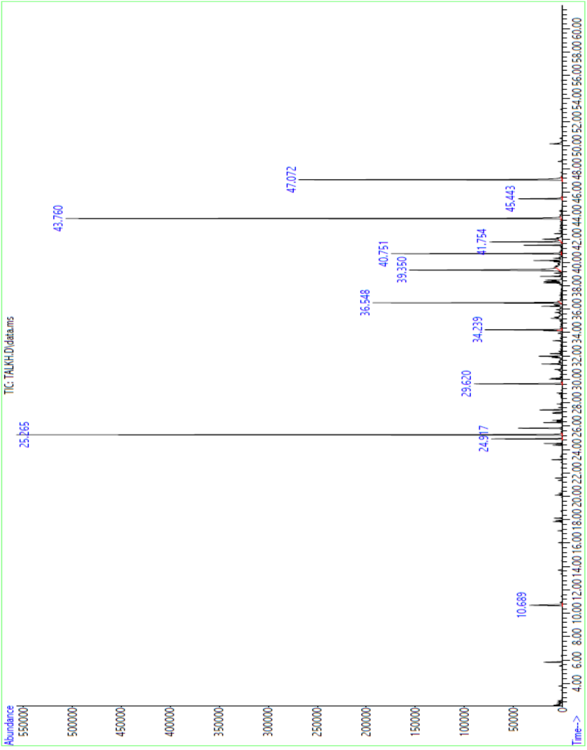
تجزیه با دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنجی جرمی (GC/MS)

اسانس به دست آمده پس از آب گیری با سولفات سدیم بدون آب، توسط دستگاه گازکروماتوگرافی-اسپکترومتری جرمی مدل 5975c، Agilent تجزیه و با استفاده از محاسبه ضرایب بازداری هر یک از اجزا تفکیک شده و طیف جرمی آنها شناسایی شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی از نوع HP مدل N ۶۸۹۰ با ستونی به طول ۳۰ متر، به قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر از نوع HP-5MS بود. تزریق نمونه به شیوه ی تقسیمی با نسبت تقسیم ۲۰:۱ انجام شد. برنامه دمایی بصورت دمای ابتدایی آون ۴۰ درجه سانتی گراد، توقف در این دما به مدت ۱/۰۸ دقیقه، افزایش دما تا ۲۴۰ درجه سانتی گراد با گرادیان دمایی ۳ درجه سانتی گراد در دقیقه، افزایش دما تا ۲۸۰ درجه سانتی گراد با شیب دمایی ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه و توقف در این دما به مدت ۶ دقیقه. دمای محل تزریق ۲۵۰ درجه سانتی گراد می باشد. از گاز هلیوم با سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه و متوسط سرعت ۱ cm/s به عنوان گاز حامل استفاده شد. طیف سنج جرمی مدل N ۵۹۷۳ HP، ولتاژ یونیزاسیون ۶۹/۹ الکترون ولت، روش یونیزاسیون الکترونی و دمای منبع یونیزاسیون ۲۳۰ درجه سانتی گراد می باشد. شناسایی طیف ها به کمک شاخص های بازداری آنها، با تزریق اسانس ها توسط برنامه کامپیوتری، همچنین استفاده از

طیف های جرمی ترکیب های استاندارد و اطلاعات موجود در کتابخانه دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنجی جرمی (GC/MS) انجام شد.

نتایج و بحث

شکل(۱) کروماتوگرام گازی اجزای تشکیل دهنده اسانس به دست آمده را نشان می دهد.



شکل ۱- کروماتوگرام GC حاصل از اسانس گیاه تلخ بیان

با توجه به کروماتوگرام به دست آمده ۱۲ ترکیب از اسانس تلخ بیان جدا شده است که از میان آن ها ۱۰ ترکیب از مقایسه ضرایب بازداری و طیف جرمی شان با ترکیبات استاندارد شناسایی شدند. جدول (۱) ترکیبات شناسایی شده در اسانس را به همراه ضرایب بازداری و مقادیر آن نشان می دهد.

همان طور که در جدول (۱) نشان داده شده است مهم ترین اجزای تشکیل دهنده گیاه تلخ بیان شامل هنیکوزان (۳۲/۴۷٪)، تیمول (۲۵/۴۵٪)، نرمال هگزا دکانوییک اسید (۱۰/۹۱٪)، هگزا هیدروفارنزیل استون (۷/۷٪) و فیتول (۳/۴۷٪) می باشد.

جدول ۱- اجزای تشکیل دهنده اسانس گیاه تلخ بیان

No	Compound name	RI	Percentage
1	1-Octen-3-ol	1024	2.48
2	Thymol	1298	25.45
3	Tridecanal	1496	4.0
4	Hexadecanal	1756	3.14
5	3,7,11,15-tetramethy-,(*E*,*E*)-1,6,10,14-Hexadecatetraen-3-ol	1791	7.07
6	Hexahydrofamesyl acetone	1820	7.7
7	Phytol	1944	3.47
8	n-Hexadecanoic acid	1963	10.91
9	Eicosane	1998	2.1
10	Heneicosane	2102	32.47
total			98.79

در سال ۲۰۱۸ تحقیقی توسط گودرزی و همکاران روی اسانس تلخ بیان انجام شد. هدف از این مطالعه، بررسی اثر بهبودی اسانس *Sophora alopecuroides* بر سمیت کبدی ناشی از کربن تتراکلرید (CCl_4) در موش بود. نتایج نشان داد که دوزهای کم و متوسط اسانس تلخ بیان میزان افزایش آلانین آمینوتراسفراز و آسپارتات آمینوترانس امیناز را به میزان قابل توجهی کاهش می دهند ($p<0.05$). در این تحقیق گیاه ازمنقه کرمانشاه تهیه شد و با استفاده از دستگاه کلونجر اسانس گیری انجام شد. اصلی ترین ترکیبات شیمیایی موجود در اسانس این گیاه، سوفوریدین (۳۲/۱۲٪)، ماترین (۲۵/۵۱٪)، سوفوکارپین (۸/۲۵٪)، هیدروکسی سوفوکارپین (۵/۹۸٪) و سوفورانول (۵/۴۲٪) گزارش شدند (۱۴). همانطوریکه از نتایج تجزیه اسانس با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنجی جرمی (GC/MS) مشخص است، اصلی ترین مواد موثره اسانس گیاه تلخ بیان در این تحقیق با مهمترین مواد موثره جنس و گونه گیاه تلخ بیان در منطقه رینه متفاوت می باشد. همینطور محققی بنام چن و همکارانش تحقیقی روی اسانس بخش های مختلف اندام تلخ بیان در کشور چین انجام دادند. این محققین از دستگاه GC -MS برای تعیین اجزای شیمیایی روغن های فرار در قسمتهای مختلف *S. alopecuroides* استفاده کردند. نتایج

نشان داد که ۳۰ ترکیب شیمیایی در اسانس دانه، ۱۲ ترکیب شیمیایی در اسانس ریشه، ۱۵ ترکیب شیمیایی در اسانس برگ و ۱۲ ترکیب شیمیایی در اسانس ساقه *S. alopecuroides* موجود است. فنل ها و ترپنوئیدها اجزای اصلی دانه ها هستند و ترکیبات استری اجزای اصلی ریشه، برگ و ساقه می باشند. هشت جزء که عمدتاً استرها و کتون ها هستند در روغن های فرار ریشه و ساقه وجود دارند و بدین ترتیب ۸۳/۵۴٪ و ۸۹/۸۰٪ از کل روغن های فرار را تشکیل می دهند. فقط دو جزء (اسپیرو- [۲. ۴] -۴، ۶-هپتادین و بنزیل الکل) هر دو در روغن های فرار برگ ها و دانه ها یافت می شوند. فقط یک جزء (یعنی دی متیل فتالات) روغن فرار در ریشه ها و دانه ها یکسان است. بنابراین این تحقیق خوبی نشان داد که ترکیب و محتوای روغن فرار در قسمت های مختلف *S. alopecuroides*، بسیار متفاوت است (۱۵).

نتیجه گیری

اسانس گیاه با استفاده از دستگاه کلونجر، پس از چندین مرتبه تکرار و به میزان ناچیز تهیه شد. بررسی اجزای اسانس با استفاده از دستگاه GC-MS تعداد ۱۲ ترکیب را در اسانس این گونه تلخ بیان اثبات کرد که مهمترین ترکیبات شناسایی شده به همراه درصد و شاخص کواتس آن ها در (جدول ۱) آورده شده است. ترکیبات فنلی مانند تیمول و فیتول جز ترکیبات اصلی این گیاه می باشند. وجود این ترکیبات بر روی خاصیت ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی این گیاه می تواند موثر واقع شود. از طرفی حالت روغنی این اسانس به دلیل وجود اسیدهای چربی مانند پالمتیک اسید می باشد. قسمت بعدی اسانس شامل ترپن ها بوده است که مهمترین آن ها دی ترپن فیتول و سزکویی ترپن هگزاهیدروفارنزیل استون می باشند. همچنین هنیکوزان آلکانی است که به تنهایی ۳۴/۴۷ درصد از کل ترکیبات گیاه تلخ بیان را تشکیل داده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از امکانات ارائه شده برای انجام این کار تحقیقاتی در آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آیت الله آملی تشکر و قدردانی می نمایند.

منابع

[1] Ruizhou W., Xinxin D., Qixia G., Xiuli W., Lu H., Xiaojuan G., Shipeng Z., Weibin C., Rongrong Z., Zhiyong L., Changcai B. Sophora alopecuroides L.: an ethnopharmacological, phytochemical, and pharmacological review, *J. Ethnopharmaco*., *248*: 112172-112193 (2020).
[2] Zhao L., Deng Z., Yang W., Cao Y., Wang E., Wei G. Diverse rhizobia associated with *Sophora alopecuroides* grown in different regions of Loess Plateau in China, *Syst. Appl. Microbiol.*, *33*: 468-477 (2010).
[4] Atta-ur-Rahman., Choudhary M I., Parvez K. Quinolizidine alkaloids from Sophoraalopecuroides, *J. Nat. Prod*., *63*(2): 190–192 (2000).

[5] Ye G., Ma C H., Huang X Y., Li Z X., Huang C G. Components of *Sophoraalopecuroides* Seeds, *Chem. Nat. Compd. 45*(4): 545–546 (2009).
[6] Zhang W., Pu P., Zhang D. Studies on Extraction of Alkaloids in Seeds of SophoraalopecuraidesL, *Chinese Agricul. Sci. Bull. 21*: 7-9 (2005).
[7] Liu X J., Cao M A., Li W H., Shen C S., Yan S Q., Yuan C S. Alkaloids from Sophora flavescens Aition, *Fitoterapia*., *6*: 524–527 (2010).
[8] Burt S. Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods–A review, *Int. J. Food Microbiol. 94*(3): 223-53 (2004).
[9] Erturk O. Antibacterial and antifungal activity of ethanolic extracts from eleven spice plants, *Cell. Mol. Biol. 61*(3): 275-278 (2006).
[10] Kwon J., Basnet S., Lee J W., Seo E K., Tsevegsuren N., Hwang B Y., Lee D. Chemical constituents isolated from the Mongolian medicinal plant Sophora alopecuroides L. and their inhibitory effects on LPS-induced nitric oxide production in RAW 264.7 macrophages, *Bioorg. Med. Chem. Lett*., 25(16): 3314–3318 (2015).
[11] Canillac N., Mourey A. Antibacterial activity for the essential oil of piceaexcelsa on Listeria, Staphylococcus aureusand colifom bacteria, *Food Microbiology*., *18* (3): 261-268 (2001).
[12] George P. Concerns regarding the safety and toxicity of medicinal plants-An overview, *J. Appl. Pharm. Sci*., *1*: 40-44 (2011).

[13] Ruizhou W., Xinxin D., Qixia G., Xiuli W., Lu H., Xiaojuan G., Shipeng Z., Weibin C., Rongrong Z.,

Zhiyong L., Changcai Bai. *Sophora alopecuroides* L.: An ethnopharmacological, phytochemical, and pharmacological review, *J. Ethnopharmacol.*, *248*: 112172-112193 (2020).

[14] Goodarzi N., Doorgard E., Pournaghi P. The ameliorative potential of *Sophora alopecuroides* essential oil on CCl_4 induced hepatotoxicity in mice; a stereological study, *Res. J. Pharmacogn.*, *5*(1): 47-54 (2018).

[15] Chen W J., Yang M L. Study of the volatile oil from different parts of *Sophora alopecuroides* L. in Ningxia by GC-MS, *West China J. Pharm. Sci.*, *21*(4): 334–336 (2006).

Extraction and Identification of Essential Oil of *Sophora alopecuroides* L in Rineh Region of Mazandaran

Akramsadat alavi, **Seyed Mohammad Vahdat***, **Samad Khaksar**

Department of Chemistry, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran

Abstract*:*

Medicinal plants can be used in food, cosmetic and pharmaceutical products due to their biological and nutritional properties. *Sophora alopecuroides* L. is a perennial plant of the Leguminosae family, which is local to the humid region of desert belt in Northwest China and West Asia. This medicinal herb can be used for decades to treat fever, bacterial infection and gastrointestinal diseases. The objective of this research was to study the chemical composition of *Sophora alopecuroides* L essential oil originating in Rineh region of Mazandaran, North of Iran. The essential oil was obtained by hydrodistillation, and Gas chromatography-mass spectrometry was used for its analysis. The results showed that 12 compounds are isolated from the *Sophora alopecuroides* essential oil and the most important component of the essential oil is Heneicosane (32.47%).

Keywords: Sophora alopecuroides L; Essential oil; Chemical Compositions.

*Corresponding author: vahdat_mohammad@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران

(5IACS)

۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۷۳

بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس منگنز(II) سالوفن در واکنش اکسیداسیون آب

زهره شقاقی*[۱]، سحر جعفری[۱]، رحیم محمد رضایی[۲]

۱- تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون

۲- تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی

چکیده: *سنتز کاتالیزورهای پایدار برای واکنش شکافت آب جهت تولید انرژی پاک وتجدید پذیر بسیار اهمیت دارد. با وجودآنکه تابحال کاتالیزورهای بسیار متنوعی برای واکنش اکسایش آب طراحی شده اند، اما هنوز هم طراحی الکتروکاتالیست‌های کارآمد با قدرت اکسیداسیون بالا که قابل دسترس، ارزان، دوستدار محیط زیست و دارای روش تهیه آسان باشند، از چالش های مهم در این زمینه می باشد. بدین منظور، در کار پژوهشی حاضر فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس منگنز (II) سالوفن برای واکنش اکسیداسیون آب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها نشان داد که کمپلکس می تواند واکنش اکسیداسیون آب را در محلول های قلیایی کاتالیز کند. تحت شرایط pH=11 الکترود خمیر کربن اصلاح یافته با کمپلکس منگنز در مقایسه با الکترود خمیر کربن اصلاح نیافته، فعالیت الکتروکاتالیستی فوق العاده ای برای اکسیداسیون آب نشان می دهد و جهت انجام واکنش تنها به اضافه ولتاژ ۳۳۹ میلی ولت نسبت به الکترود رفرانس هیدروژن دارد.*

واژه های کلیدی: *اکسیداسیون آب، فعالیت الکتروکاتالیستی، کمپلکس*

مقدمه

کمبود سوخت های فسیلی و بسیاری از مشکلات زیست محیطی مثل افزایش گازهای گلخانه ای، انتشار مواد آلاینده و امثال آن که بعد از سوختن این سوخت ها ایجاد می شود، ضرورت یافتن منابع جدید و تجدیدپذیر را آشکار می سازد. در سال های اخیر، هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی ایده آل به دلیل ماهیت پاک، ارزان و تجدیدپذیر بودن، مورد توجه قرار گرفته است. یکی از روش های مهم و موثر برای تولید هیدروژن که مخصوصا در سال های اخیر مورد توجه ویژه قرار گرفته است، واکنش تجزیه آب است. تجزیه آب شامل دو نیم واکنش می شود: واکنش اکسایش آب که به واکنش تولید اکسیژن (OER) معروف است و واکنش احیای پوتون که به واکنش تولید هیدروژن (HER) معروف است. OER و HER هر دو می توانند توسط انواع مختلف کاتالیزورهای متجانس و نامتجانس تسریع شوند [۳-۱]. اکسایش آب یک واکنش الکتروشیمیایی آهسته است و پتانسیل بالای ۱/۲۳ الکترون ولت را نسبت به الکترود رفرانس هیدروژن در pH=0 لازم دارد. علاوه بر این در چنین ولتاژ بالایی، ممکن است یون های دیگر نظیر کلرید و سولفات هم اکسید شوند. بنابراین طراحی الکتروکاتالیستهای کارآمد و موثر برای کاهش پتانسیل اکسایش آب ضروری به نظر می رسد

* shaghaghi@azaruniv.ac.ir

و از زمینه های مورد علاقه محققان می باشد [۴]. تاکنون تلاش های زیادی جهت طراحی کاتالیزورهای مناسب برای کاهش دادن پتانسیل نیم واکنش اکسایش آب و سرعت بخشیدن به فرآیند اکسایش انجام شده است. اکسیداسیون آب در طبیعت توسط سایت های فعال $CaMn_4O_X$ که یک کلاستر چهار هسته ای از منگنز می باشد در فوتو سیستم (II) انجام می شود [۵]. بنابراین در طراحی کاتالیزورهای مناسب برای واکنش اکسیداسیون آب، سعی بر تقلید از عملکرد فوتوسیستم (II) بوده است. به این منظور، کاتالیزورهای بر پایه اکسیدها یا سایر ترکیبات فلزاتی مانند روتنیم و ایریدیم طراحی شدند، اما به دلیل قیمت بالای آنها و کمیاب بودن شان، کاربرد آنها محدود گردید. برای غلبه به این مشکل، طراحی و تولید کاتالیزورهای حاوی ترکیبات فلزات واسطه سری اول مانند نیکل، کبالت، مس، آهن و منگنز به دلیل فراوانی، قابل دسترس بودن، غیر سمی بودن، قدرت اکسیداسیون بالا و اثرات غیر مخرب زیست محیطی مورد توجه شیمیدانها قرار گرفت [۶].

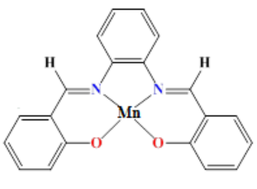
با وجود آنکه تاکنون الکتروتالیست‌های متنوع برای واکنش تجزیه آب به صورت متجانس و نامتجانس طراحی و گزارش شده اند، اما به دلیل پیچدگی هایی که در این زمینه وجود دارد هنوز هم طراحی الکتروکاتالیست‌های کارآمد با قدرت اکسیداسیون بالا که قابل دسترس، ارزان، دوستدار محیط زیست و دارای روش تهیه آسان باشند و هم چنین قابلیت تجاری سازی داشته باشند، از چالش های مهم در این زمینه می باشد. بدین منظور در کار پژوهشی حاضر جهت دستیابی به این هدف، الکترود برپایه خمیر کربن حاوی کمپلکس منگنز (II) سالوفن تهیه وتوانایی الکتروکاتالیستی آن برای واکنش اکسیداسیون آب با تکنیک های مختلف الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که سالوفن ها لیگندهای قدیمی و مشهور می باشند که از واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید یا مشتقات آن با ارتو-فنیل دی آمین و مشتقات آن تهیه می شوند. هر چند که سالوفن ها از دیر باز مطالعه شده اند، اما به دلیل آسانی روش تهیه و پایداری بسیار بالای کمپلکس های آنها هنوز هم بسیار مورد توجه می باشند و در سال های اخیر مقالات زیادی درباره کاربردهای مختلف این کمپلکسها در زمینه های گوناگون منتشر شده است. علاوه بر این کمپلکس های این لیگندها با فلزات مس، نیکل، کبالت، آهن و منگنز دوستدار محیط زیست، غیر سمی و پایدار می باشند و به عنوان کاتالیست های ساده، ارزان و توانمند برای شکافت آب مورد استفاده قرار می گیرند [۷].

بخش تجربی

روش تهیه لیگند و کمپلکس

محلول ۲،۱-دی آمینو بنزن (۰/۱۰۸ گرم، ۱ میلی‌مول) در اتانول (۲۰ میلی‌لیتر)، به آرامی به محلول سالیسیل‌آلدهید (۲ میلی-مول، ۰/۲۱ میلی‌لیتر) در اتانول (۱۵ میلی لیتر) اضافه می شود. بلافاصله رنگ محلول تغییر می کند و رسوب تشکیل می شود. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده می شود. لازم به ذکر است که پایان واکنش از طریق کروماتوگرافی با لایه نازک (T.L.C) کنترل می شود. سپس مخلوط واکنش صاف می شود و رسوب حاصل چندین دفعه با اتانول شستشو داده می شود و سپس در دمای محیط خشک می گردد [۸].

برای تهیه کمپلکس ، به محلول لیگند (۱ میلی‌مول، ۰/۳۱۶گرم) در ۱۰ میلی لیتر دی‌کلرومتان، محلول نمک منگنز (II) استات چهار آبه (۱ میلی‌مول، ۰/۲۴۵) در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول به آرامی اضافه می شود. بعد از چند دقیقه در حالیکه مخلوط واکنش به شدت هم زده می شود، رنگ محلول تغییر می کند و رسوب تشکیل می شود. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت دردمای اتاق هم زده می شود (پایان واکنش از طریق کروماتوگرافی با لایه نازک کنترل می شود). بعد از این مدت مخلوط واکنش صاف می شود و سپس رسوب حاصل در مخلوط حلال های اتانول-دی‌کلرومتان نوبلور و در دمای اتاق خشک می گردد[۸]. ساختار کمپلکس در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار کمپلکس

نتایج و بحث

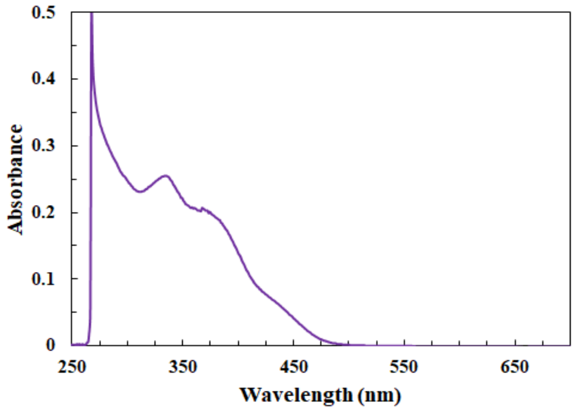
شناسایی ترکیبات

طیف های FT-IR

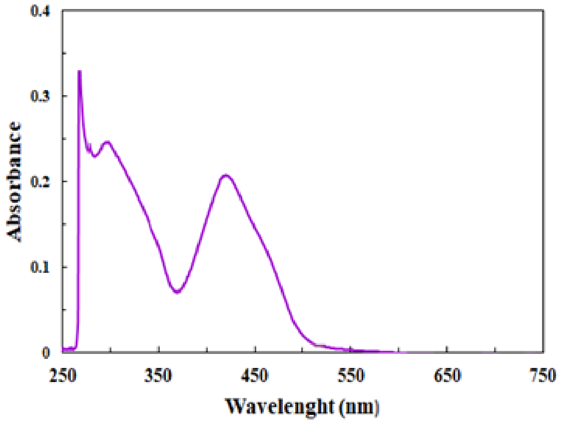
مهمترین تغییرات در طیف FT-IR کمپلکس در مقایسه با لیگند مربوطه، جابجایی ارتعاشات کششی پیوند ایمینی به اندازه $7\ cm^{-1}$ به سمت اعداد موجی پایین‌تر می باشد که مطابق منابع موجود این موضوع می تواند در ارتباط با کوئوردینه شدن جفت الکترون‌های نیتروژن‌های ایمینی به مرکز یون فلزی باشد [۹]. مطابق منابع موجود در این زمینه [۷]، لیگندهای نوع سالوفن در اتصال به یون مرکزی به صورت لیگندهای چهاردندانه دی‌آنیونی با هسته دهنده N_2O_2 عمل می کنند، بنابراین انتظار می رود که پیک مربوط به ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسیل فنلی در $۳۴۲۱\ cm^{-1}$ در کمپلکس به علت دپروتونه شدن حذف شوند. جابجایی این ارتعاشات کششی پهن در کمپلکس و ظهور باند جذبی پهن در حوالی $۳۴۱۱\ cm^{-1}$ می تواند بیانگر کوئوردینه شدن جفت الکترون‌های اکسیژن فنلی به مرکز یون فلزی باشد، اما عدم حذف آنها با وجود دپروتونه شدن گروههای هیدروکسیل فنلی، می تواند مربوط به ارتعاشات کششی گروه-های هیدروکسیل مولکول‌های آب همراه کمپلکس باشد [۱۰]. علاوه بر این، پیکهای ارتعاشی مربوط به پیوندهای Mn-O و Mn-N در محدوده $۵۴۰-۴۴۵\ cm^{-1}$ ظاهر می شوند [۱۰-۹].

طیف های UV-Vis

طیف های UV-Vis لیگند و کمپلکس که در حلال دی متیل فرمالدهید و با غلظت ۲×۱۰^{-۵} مولار به ثبت رسیده است در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. در حالت کلی باندهای جذبی پر شدت در محدوده ۲۶۷-۳۳۶ نانومتر در طیف لیگند به انتقالات $\pi\rightarrow\pi^*$ و $n\rightarrow\pi^*$ حلقه های آروماتیک و پیوندهای آزومتین نسبت داده می شوند. علاوه بر این انتقالات $\pi\rightarrow\pi^*$ توتومر انول ایمین لیگند در ۳۷۹ نانومتر و انتقالات $\pi\rightarrow\pi^*$ توتومر کتو ایمین لیگند به صورت یک شانه جذبی در حوالی ۴۳۸ nm نانومتر مشاهده می شوند. شدت انتقالات $n\rightarrow\pi^*$ گروه‌های ایمینی بعد از تشکیل کمپلکس به شدت کم می شود و به سمت طول موج‌های کوتاهتر جابجا می شوند که این موضوع می‌تواند در ارتباط با کوئوردینه شدن نیتروژن‌های ایمینی به مرکز یون منگنز باشد [۹]. علاوه براین نوار جذبی مربوط به فرم انولی لیگند که در ۳۷۹ nm ظاهر می شوند، در طیف کمپلکس ناپدید می شوند. این بدان معنی است که پروتون‌های انولی در کمپلکس وجود ندارند [۱۱]. علاوه بر این، باندهای جذبی بسیار پهن برای کمپلکس در۴۲۵ نانومتر با شانه جذبی در ۴۷۰ نانومتر مشاهده می‌شوند. با توجه به اینکه انتقالات بار از لیگند به فلز و بالعکس پدیده مشهوری است که در کمپلکس‌های فلز-سالوفن معمولا در همین ناحیه اخیر مشاهده می شوند و مطابق منابع موجود نمی‌توان از آنها چشم‌پوشی کرد [۱۲] و احتمال همپوشانی آنها با سایرانتقالات وجود دارد [۱۳]، باندهای جذبی پهن و شانه دار می توانند به انتقالات $\pi\rightarrow\pi^*$ توتومرکتو و بار از لیگند سالوفن به یون منگنز(II) نسبت داده شوند [۱۴].



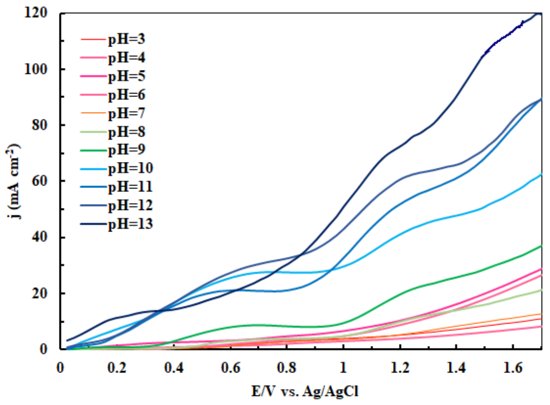
شکل ۲- طیف UV-Vis لیگند در محدوده ۲۵۰nm-۷۰۰ در حلال DMF (۲×۱۰^{-۵} مولار)



شکل ۳- طیف UV-Vis کمپلکس در محدوده ۲۵۰nm-۷۰۰ در حلال DMF (۲×۱۰^{-۵} مولار)

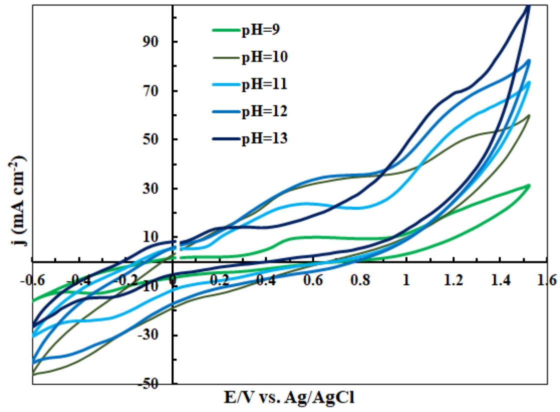
الکتروشیمی و اکسایش آب

در این قسمت توانایی الکتروکاتالیستی کمپلکس منگنز برای واکنش اکسیداسیون آب با تکنیکهای مختلف الکتروشیمیایی مانند ولتامتری با روبش خطی پتانسیل (LSV) و ولتامتری چرخه ای (CV) در یک سیستم سه الکترودی حاوی پلاتین سیمی، Ag/AgCl و الکترود خمیر کربن اصلاح یافته با کمپلکس به عنوان الکترودهای کمکی، شاهد و کار در محلول بافر بورات مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل ۴ ملاحظه می شود، کمپلکس در محیط قلیایی یک الکتروکاتالیست کارآمد برای واکنش اکسیداسیون آب می باشد. با افزایش pH محیط از ۸ به ۱۳، ضمن مشاهده پیک های مربوط به اکسیداسیون مرکز یون منگنز، یک پیشرفت محسوس در دانسیته جریان هندسی برای واکنش اکسیداسیون آب مشاهده می شود و در pH=۱۳، ماکزیمم دانسیته جریان هندسی در پتانسیل ۱/۵ میلی ولت نسبت به الکترود شاهد Ag/AgCl به حدود ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع می رسد. با افزایش مقدار pH از ۸ به ۱۳، پتانسیل شروع برای واکنش اکسیداسیون آب از ۰/۹ ولت به کمتر از ۰/۵ ولت نسبت به الکترود شاهد Ag/AgCl کاهش پیدا می کند. در pH=۱۱ ، الکترود اصلاح یافته با کمپلکس منگنز تنها به پتانسیل مازاد ۳۳۹ میلی ولت نسبت به الکترود رفرانس هیدروژن برای اکسایش آب نیاز دارد و بنابراین می توان نتیجه گرفت که کمپلکس فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی برای اکسایش آب نشان می دهد.

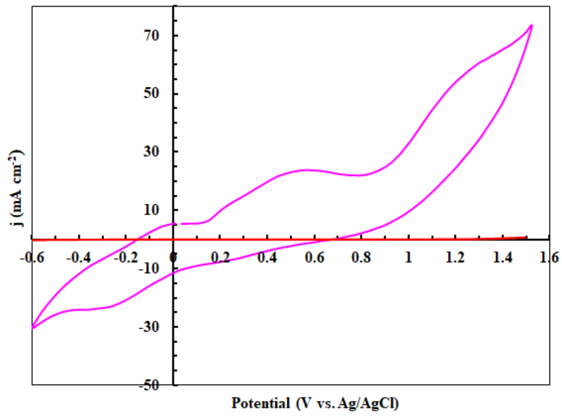


شکل ٤- نمودارهای LSV الکترود اصلاح یافته با کمپلکس منگنز در محلول بافرت بورات ۰/۵ مولار و سرعت اسکن $50\ mV\ s^{-1}$

علاوه بر این، توانایی الکتروکاتالیستی کمپلکس برای واکنش اکسیداسیون آب با تکنیک ولتامتری چرخه ای هم مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل ۵ مشخص است با افزایش خاصیت قلیلیی محیط پیشرفت محسوسی برای اکسایش آب مشاهده می شود.



شکل ٥- نمودارهای CV الکترود اصلاح یافته با کمپلکس منگنز در محلول بافرت بورات ۰/۵ مولار و سرعت اسکن $50\ mV\ s^{-1}$



شکل ٦- نمودارهای CV الکترود خمیر کربن (قرمز) و خمیر کربن اصلاح یافته با کمپلکس منگنز (صورتی) در محلول بافرت بورات ۰/۵ مولار و سرعت اسکن $50\ mV\ s^{-1}$ در pH=۱۱

در pH=۱۱ ، الکترود اصلاح یافته با کمپلکس در مقایسه با الکترود خمیر کربن خالی ، یک الکتروکاتالیست فوق العاده برای واکنش اکسایش آب می باشد. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، تحت شرایط الکتروشیمیایی بکار رفته، پیک های اکسایش و کاهش مرکز یون منگنز ظاهر می شوند و در حضور کمپلکس، پیشرفت چشمگیری برای اکسیداسیون آب حاصل می شود. هر چند که بررسی های بیشتر در این زمینه ادامه دارد،

اما ظهور پیکهای اکسایش و کاهش در ولتاموگرام چرخه ای الکترود اصلاح یافته با کمپلکس احتمالا مربوط به دخالت یک حد واسط از ترکیب منگنز با اعداد اکسایش بالا باشد.

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، به منظور معرفی الکتروکاتالیستهای ساده، ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست برای اکسایش آب، توانایی الکتروکاتالیستی کمپلکس منگنز-سالوفن برای واکنش اکسایش آب در محلول بافر بورات و در محیطهای اسیدی، خنثی و قلیایی مورد بررسی قرار گرفت . مشخص گردید که کمپلکس می تواند واکنش اکسایش آب را در محیطهای قلیایی کاتالیز کند ودر pH=۱۱ یک الکتروکاتالیست فوق العاده برای واکنش اکسایش آب می باشد و تنها به اضافه ولتاژ ۳۳۹ میلی ولت نسبت به الکترود رفرانس هیدروژن برای کاتالیز کردن اکسایش آب نیازدارد

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله، مراتب تشکر و قدردانی خود را ازصندوق حمایت از پژوهشگران وفنآوران کشور و دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت پروژه اعلام می دارند.

منابع

[1] Liu X., Lv X., Wang P., Zhang Q., Huang B., Wang Z., Liu Y., Zhen Z., Dai Y. Improving the HER activity of Ni_3FeN to convert the superior OER electrocatalyst to an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting by doping with molybdenum, *Electrochim. Acta, 333:* 135488 (2020).

[2] Liao G., Fang J., Li Q., Li S., Xu Z., Fang B. Ag-Based nanocomposites: synthesis and applications in catalysis, *Nanoscale*, *11:* 7062-7096 (2019).

[3] Shaghaghi Z., Aligholivand M., Mohammad-Rezaei R. Enhanced water splitting through different substituted cobalt-salophen electrocatalysts, Int. J. Hydrog. Energy, *46(1):* 389-402 (2021).

[4] Shaghaghi Z., Sallakh Kouhsangini P., Mohammad-Rezaei R. Water oxidation activity of azo-azomethine-based Ni (II), Co (II), and Cu (II) complexes, Appl. Organomet. Chem, *35(3):* e6103 (2021).

[5] McEvoy J. P., Brudvig, G. W. Water-splitting chemistry of photosystem II. *Chem. Rev, 106 (11):* 4455-4483 (2006).

[6] AliAsraf M., Ezugwu C., Zakaria C. M., Verpoort F. Homogeneous photochemical water oxidation with metal salophen complexes in neutral media. *Photochemical & Photobiological Sciences*, *18:* 2782-2791 (2019).

[7] Aligholivand M., Shaghaghi Z., Bikas R., Kozakiewicz A. Electrochemically water oxidation by a Ni(II) salophen-type complex. *RSC Adv*, *9 (69):* 40424-40436 (2019).

[8] Zanelio P., Cinquantini A. Electrochemical behaviour of a series of *N,N'*-1,2-Phenylenebis(salicylideneimin)ato transition metal complexes, *Trans. Met. Chem*. *10:* 370-374 (1985).

[9] Shaghaghi Z., Bikas R., Tajdar H., Kozakiewicz A. Iron (III) complexes with N2O2-donor salophen and azide ligands: Crystal structure, experimental and theoretical studies. *J. Mol. Struct*, *1217:* 128431 (2020).

[10] Shaghaghi Z., Rezanezhad R. New chloro- based azo- azomethine dyes: synthesis, biological and optical spectroscopic studies for detection of some transition metal ions, *Chemistryselect*, *3:* 5534-5540 (2018).

[11] Ziółek M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrecki R., Grabowska A. Enol-keto tautomerism of aromatic photochromic Schiff base N,N′-bis(salicylidene)-p-phenylenediamine: Ground state equilibrium and excited state deactivation studied by solvatochromic measurements on ultrafast time scale, *J. Chem. Phys. 124 (12):* 124518 (2006) .

[12] Sabaté F., Gavara R., Giannicchi I., Bosque R., Cort A.D., Rodrıguez L. Ternary assemblies comprising metal–salophen complexes and 4,4′-bipyridine, *New J. Chem*, *40:* 5714-5721 (2016).

[13] Fraser C., Bosnich B. Bimetallic reactivity, investigation of metal-metal interaction in complexes of a chiral macrocyclic binucleating ligand bearing 6- and 4-coordinate sites, *Inorg. Chem*. *33:* 338-346 (1994).

[14] Shaghaghi Z., Kalantari N., Kheyrollahpoor M., Haeili M. Optical, electrochemical, thermal, biological and theoretical studies of some chloro and bromo based metal-salophen complexes, *J. Mol. Struct*, *1200:* 127107 (2020).

Investigation of Electrocatalytic Activity of Manganese (II) Salophen Complex in Water Oxidation Reaction

Zohreh Shaghaghi [a]*, Sahar Jafari [a], Rahim Mohammad-Rezaei [b]

[a] *Coordination Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Electrochemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

Synthesis of stable catalysts for water splitting is very important for the production of clean and renewable energy. Although a wide variety of catalysts have been designed for the water oxidation reaction, the design of efficient, cheap and environmentally friendly electrocatalysts is still an important challenge. For this purpose, in this work, the electrocatalytic activity of manganese (II) salophen complex was investigated for water oxidation reaction. Experiments revealed that the complex can catalyze the oxidation of water in alkaline solutions. The results showed that the carbon paste electrode modified with manganese complex shows superior electrocatalytic activity for water oxidation compared to the unmodified carbon paste electrode in pH=11 and only requires a small overpotential of 339 mV vs. Ag/AgCl to catalyze the oxidation of water.

Keywords: Water oxidation; Electrocatalytic activity; Complex

*Corresponding author: Shaghaghi@azaruniv.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۷۴

مدل سازی و ارزیابی حلالیت مواد سیکلوتترامتیلن ترانیترامین و سیکلوتری متیلن تری نیترامین در محلول کلسیم نیترات در دی اتیلن گلایکول

جواد قربانی، سجاد دمیری*، حمیدرضا پوراعتدال

اصفهان- شاهین شهر-دانشگاه صنعتی مالک اشتر- دانشکده شیمی کاربری

چکیده: *در این تحقیق برای اولین بار با استفاده از حلال دی اتیلن گلایکول (DEG) و نمک کلسیم نیترات، میزان حلالیت و پارامترهای ترمودینامیکی آن برای دو ماده پرانرژی سیکلوتری متیلن تری نیترامین (RDX) و سیکلوتترامتیلن ترا نیترامین (HMX) اندازه گیری و محاسبه شد. میزان انحلال مواد با دو پارامتر دما و درصد نمک و طراحی آزمایش ترکیب مرکزی(CCD) مدلسازی و بهینه گردید و تحلیل آماری نتایج با آنالیز واریانس (ANOVA) لازم صورت گرفت. همچنین میزان ضریبب حلالیت، آنتالپی انحلال و مخلوط دو ماده مذکور در حلال DEG و مخلوط آن با کلسیم نیترات تخمین زده شد. نتایج اصلی نشان می دهد که با افزایش غلظت نیترات کلسیم در حلال، میزان انحلال RDX افزایش پیدا می کند و حلالیت HMX ناچیز می باشد. از نتایج این تحقیق می توان برای جداسازی گزینشگر دو ماده مذکور که دارای ویژگی های ساختاری و شیمیایی نزدیکی می باشند استفاده نمود.*

واژه های کلیدی: *RDX، HMX، مواد پرانرژی، دی اتیلن گلایکول، حلالیت، کلسیم نیترات*

مقدمه

سیکلوتترامتیلن ترانیترامین (HMX) و سیکلوتری متیلن تری نیترامین (RDX) از جمله قوی‌ترین مواد منفجره نظامی هستند که به دلیل پایداری حرارتی و سرعت انفجاری مطلوب، کاربرد فراوانی در انواع مهمات و سرجنگی‌ها پیدا کرده اند[۱-۲]. فرایند رایج بکمن، با استفاده از مواد اولیه هگزامین، آمونیوم نیترات، نیتریک اسید، انیدرید استیک و استیک اسید فرایند رایج برای تولید مواد مذکور است و معمولا دو ماده مذکور به صورت رقابتی و به صورت همزمان در

فرآیندهای شیمیایی تولید می شوند. دو نوع HMX مورد استفاده برای کاربردهای نظامی عبارت اند از نوع A (با حداکثر محتوای ۷ درصد وزنی RDX) و نوع B (با حداکثر محتوای ۲ درصد وزنی RDX). همچنین نوع خالص تری از HMX با خلوص بیشتر از ۹۹/۸ درصد با داشتن خصوصیات حرارتی پایدار تر در گلوله های مشبک کاری چاه های نفت استفاده می شود[۳-۴]. معمولا جداسازی RDX از HMX به دلیل خصوصیات شیمیایی مشابه دو ترکیب نسبتا دشوار است. تفاوت در نسبت حلالیت RDX/HMX در حلال های معمول مانند استون، DMSO، γ-بوتیرولاکتون و ... که برای تبلور و تصفیه مجدد این مواد استفاده می شود کمتر از ۳ برابر است[۵-۶] بنابراین تحقیق در مورد جداسازی انتخابی RDX و HMX با استفاده از حلال های غیر سمی و ارزان ارزشمند است.

حلال دی اتیلن گلایکول با LD_{50} بین ۱۰۰۰ تا ۲۷۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم برای موجوداتی مانند موش و سگ نشان دهنده سمیت کم آن می باشد. از طرفی در دسترس بودن و قیمت مناسب آن در کشورمان باعث افزایش مزیت های این حلال شده است.

*s_damiri@mut-es.ac.ir

در پژوهش حاضر، میزان حلالیت دو ماده RDX و HMX با استفاده از DEG و مخلوط آن با نمک کلسیم نیترات ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) انجام شده است و پارامترهای ترمودینامیکی مرتبط محاسبه شده است. هم چنین برای بدست آوردن شرایط بهینه با سطح مطلوب آزمایشات، از طراحی آزمایشات ترکیب مرکزی (CCD) استفاده شد و تحلیل های آماری لازم صورت گرفت.

بخش تجربی

برای انجام آزمایشات از RDX و HMX با خلوص حدود ۹۹/۸ درصد استفاده شد. حلال دی اتیلن گلایکول و نمک کلسیم نیترات با درجه صنعتی تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. برای اجرای روش از یک حمام بخار آب مجهز به دما سنج و هم زن مغناطیسی استفاده شد.

برای اندازه گیری حلالیت از محلول حلال و نمک در درصد های مختلف با روش تک دما به صورت درصد وزنی، استفاده گردید.

طراحی آزمایش به روش مرکب مرکزی با نرم افزار مینی تب(Minitab) صورت گرفت. محدوده درصد نمک مورد استفاده بین ۵ تا ۲۰ درصد و دمای اندازه گیری بین ۳۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد برآورد گردید. برای بررسی دقت اندازه گیری ها هر کدام سه بار تکرار گردید. برای تحلیل نتایج از تحلیل آماری ANOVA استفاده شد.

نتایج و بحث

جدول ۱ نتایج بررسی حلالیت آنالیت های RDX و HMX را با توجه به پارامترهای دما و درصد نمک نشان می دهد. مدل درجه دوم کامل برای حلالیت (Y_1)RDX و (Y_2)HMX با روش CCD بدست آمد که به صورت معادله ۱ و ۲ قابل مشاهده می باشد. X_1 و X_2 به ترتیب نشان دهنده پارامترهای دما و درصد نمک می باشد.

$$Y_1= 3.747 - 0.1281 X_1 - 0.1296 X_2 + 0.001119 X_1*X_1 + 0.00101 X_2*X_2 + 0.002889 X_1*X_2 \quad (1)$$

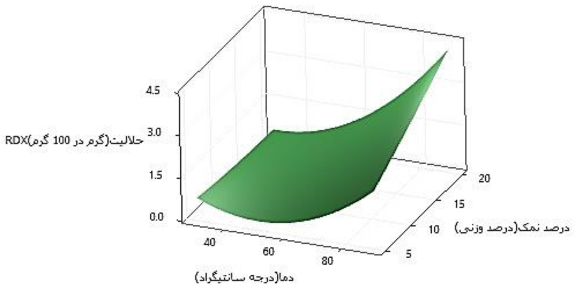
$$Y_2= 0.0992 - 0.003439 X_1 - 0.00193 X_2 + 0.000035 X_1*X_1 - 0.000012 X_2*X_2+ 0.000089 X_1*X_2 \quad (2)$$

نتایج آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد بدست آمده است. میزان رگرسیون(R^2) برای Y_1 ۹۷ درصد و برای Y_2 ۹۸ درصد بدست آمده است که نشان دهنده همبستگی و دقت مناسب روش می باشد. نمودار های باقیمانده و استاندارد نشان دهنده نرمال بودن داده ها و عدم تمایل و ترند داده ها را نشان می دهد. مقدار p-value کمتر از ۰/۰۵ مدل برای Y_1 و Y_2 نشان دهنده برازش مناسب داده ها و مقبولیت مدل را نشان می دهد. مقدار p-value کمتر از ۰/۰۵ متغیر ها نشان دهنده تاثیر معنادار آن ها بر میزان حلالیت را نشان می دهد.

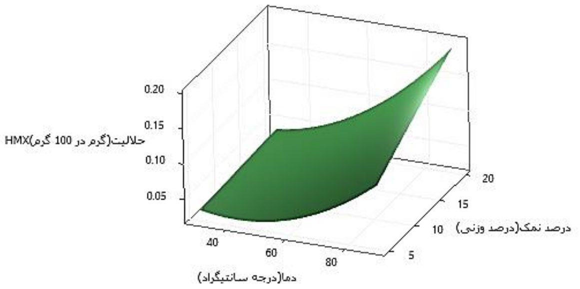
شکل ۱ و شکل ۲ نشان دهنده تاثیر میزان نمک و دما بر حلالیت RDX و HMX در حلال اتیلن گلایکول را نشان می دهد. همانطور که مشخص است با افزایش دما میزان حلالیت افزایش می یابد. با افزایش درصد نمک به دلیل افزایش قدرت یونی محلول درصد حلالیت افزایش می یابد. میزان بیشینه حلالیت RDX در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و درصد نمک ۲۰ بدست آمده است. در حالیکه در این شرایط میزان حلالیت HMX بسیار کم می باشد. با استفاده از این مزیت می توان جداسازی بهینه ای را انجام داد.

جدول۱- طراحی ترکیب مرکزی برای تعیین حلالیت RDX و HMX در ۱۰۰ گرم محلول کلسیم نیترات در دی اتیلن گلایکول

Temperature, °C	calcium nitrate, wt%	Exp. Solubility of RDX	Predicted Y_1, g/100	Exp. Solubility of HMX (Y_2), g/100 g	Predicted Y_2, g/100 g	Y_1/Y_2 ratio
60	12.5	0.75	0.79	0.065	0.065	11.54
30	5	0.5	0.72	0.025	0.025	20
90	20	4.5	4.29	0.2	0.2	22.5
60	12.5	0.8	0.79	0.06	0.06	13.33
90	5	1.8	1.95	0.1	0.1	18
60	12.5	0.8	0.79	0.06	0.06	13.33
30	20	0.6	0.45	0.045	0.045	13.33
60	20	1	1.36	0.07	0.07	14.29
60	12.5	0.8	0.79	0.06	0.06	13.33
30	12.5	0.6	0.53	0.035	0.035	17.14
60	5	0.7	0.33	0.05	0.05	14
60	12.5	0.8	0.79	0.06	0.06	13.33
90	12.5	3	3.06	0.15	0.15	20
60	12.5	0.8	0.79	0.06	0.06	13.33



شکل۱ – تاثیر دما و درصد نمک بر حلالیت RDX(g/100g)



شکل ۲ – تاثیر دما و درصد نمک بر حلالیت HMX(g/100g)

برای محاسبه پارامترهای حلالیت مانند ضریب فعالیت آنتالپی حل شدن و آنتالپی مخلوط در درصد های نمک ۰، ۵، ۱۲/۵ و ۲۰ و در هر درصد نمک در دماهای ۷۰، ۷۵، ۸۰، ۸۵ و ۹۰ میزان حلالیت بررسی گردید. با استفاده از معادله ۳ می توان میزان ضریب فعالیت را بدست آورد.

$$ln\, x_1 y_1 = \frac{-\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_m}\right) \quad (3)$$

که در آن x_1 کسر مولی گونه مورد نظر (HMX یا RDX)، γ ضریب فعالیت گونه، ΔH_{fus} آنتالپی همجوشی، T_m دمای ذوب گونه، T دمای محلول و R ثابت عمومی گاز ها می باشد.

با استفاده از معادله ۴ می توان آنتالپی انحلال گونه مورد نظر را بدست آورد.

$$ln\, x_1 = \frac{-\Delta H_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_m}\right) \quad (4)$$

که در آن ΔH_{sol} آنتالپی حل شدن گونه مورد نظر می باشد.

جدول ۲- پارامترهای حلالیت گونه های RDX و HMX

calcium nitrate, wt%	Temperature, °C	Solubility of HMX g/100 g	Solubility of RDX g/100 g	γ HMX	γ RDX	Δ H_{sol} HMX (j/mol)	Δ H_{sol} RDX (j/mol)
0	70	0.03	0.3	0.716	20.329	43591.1334	74996.437
0	75	0.04	0.45	0.765	16.228		
0	80	0.05	0.75	0.862	11.608		
0	85	0.06	0.9	1.003	11.468		
0	90	0.07	1.30	1.189	9.38		
5	70	0.05	0.6	0.418	9.899	37126.9984	55950.7258
5	75	0.06	0.9	0.496	7.908		
5	80	0.07	1.2	0.599	7.072		
5	85	0.09	1.5	0.65	6.712		
5	90	0.1	1.80	0.809	6.605		
12.5	70	0.08	1.3	0.25	4.391	33589.3914	42231.7944
12.5	75	0.09	1.7	0.316	4.026		
12.5	80	0.1	2	0.401	4.08		
12.5	85	0.13	2.5	0.431	3.877		
12.5	90	0.15	3.00	0.517	3.82		
20	70	0.1	2.1	0.191	2.61	34323.5176	35376.9014
20	75	0.13	2.5	0.209	2.629		
20	80	0.15	3	0.256	2.615		
20	85	0.17	3.1	0.315	2.999		
20	90	0.2	4.50	0.371	2.454		

جدول ۲ نشان دهنده پارامترهای حلالیت مانند حلالیت (گرم حل شونده در ۱۰۰ گرم)، ضریب فعالیت و آنتالپی حل شدن گونه های RDX و HMX می باشد.

با توجه به مقادیر بدست آمده میتوان پی برد با افزایش درصد نمک و دما میزان حلالیت آنالیت های RDX و HMX افزایش یافته است.

نتیجه گیری

در این تحقیق برای اولین بار با استفاده از نمک کلسیم نیترات و حلال دی اتیلن گلایکول حلالیت گونه های RDX و HMX و پارامترهای ترمودینامیکی انحلال دو ماده مذکور مطالعه شد. نتایج نشان داد با افزایش درصد نمک و دما، حلالیت RDX و HMX به ترتیب تا ۴/۵ و ۰/۲ (گرم حل شونده در ۱۰۰ گرم) افزایش می یابد. از انحلال کم HMX می توان برای جداسازی گزینش پذیر RDX از HMX یا بالعکس استفاده نمود.

تقدیر و تشکر

از اساتید و کارکنان دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان کمال تشکر و تقدیر را داریم.

منابع

[1] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. D. *Organic Chemistry of Explosives*. John Wiley & Son Ltd., England, ISBN 978-0-470-02967-1 (2007).

[2] He, Zh.; Luo, J.; Lü, Ch. Synthesis of HMX via Nitrolysis of DPT Catalyzed by Acidic Ionic Liquids. *Cent. Eur. J. Energ. Mater*. *8*(2): 83-91 (2011).

[3] HMX (Cyclotetramethylenetetranitramine). U.S. Army ARDEC, Military Standard, MIL-STD MIL-H-45444B, (1996).

[4] Galante, E.; Haddad, A.; Marques, N. Application of Explosives in the Oil Industry. *Int. J. Oil Gas Coal Eng.* *1*(2): 16-22 (2013).

[5] Boddu, V. M.; Damavarapu, R.; Abburi, K. Adjusting Yield of a Manufacturing Process for Energetic Compound Through Solubility Modifications. Patent US 8 002 917 B2, 2011.

[6] Sitzmann, M. E.; Foti, S. C. Solubilities of Explosives - Dimethylformamide as General Solvent for Explosives. *J. Chem. Eng. Data 20*: 53-55 (1975).

Modelling and Study of Solubility Parameters of RDX and HMX in Solution of Diethylene Glycol and Calcium Nitrate

Javad Ghorbani, Sajjad Damiri*, Hamid Reza Pouretedal

Department of Applied Chemistry, Malek-Ashtsr University of Technology, Shahin-Shahr, Iran

Abstract*:*

In this study, for the first time, using the solvent of diethylene glycol (DEG) and calcium nitrate salt, its solubility and thermodynamic parameters were measured and calculated for two energetic substances, cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX). The solubility of the material was modeled and optimized with two parameters of temperature and salt percentage using a central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM) in Minitab software. Multiple regression analysis and analysis of variance (ANOVA) showed that the predicted results were in good agreement with the experimental data. Also, the solubility coefficient, enthalpy of dissolution of the two substances in DEG solvent and its mixture with calcium nitrate were determined. The results show that with increasing the concentration of calcium nitrate in the solvent, the solubility of RDX increases while the solubility of HMX is low. The results of this research can be used to selectively separate the two materials that have similar structural and chemical properties.

Keywords: RDX; HMX; Explosive; Solubility; Calcium nitrate; Diethylene glycol

*Corresponding author: s_damiri@mut-es.ac.ir

مقاله ۱۱۷۵

جذب یون‌های آرسنیک با استفاده نانولوله‌های کربنی بر پایه هماتیت طبیعی

حسن علیجانی*

خوزستان- اهواز- دانشگاه شهید جمران اهواز- دانشکده علوم- گروه شیمی

چکیده: *در این پژوهش نانولوله‌های کربنی چند دیواره(MWCNT) با روش رسوب بخار شیمیایی بر روی هماتیت طبیعی به عنوان کاتالیست و جاذب کارآمد، تولید شد. تولید نانولوله‌های کربنی علاوه بر ایجاد آهن فلزی از تجمع ذرات آهن جلوگیری می‌کند. جاذب تهیه شده علاوه بر قیمت ارزان به علت حضور آهن دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشد. مواد تهیه شده به وسیله انالیزهای XRD، VSM، FT-IR و Raman مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین تاثیر درصد آهن و دما بر روی بازده تولید مورد ارزیابی قرار گرفت. سه جاذب هماتیت، نانو کامپوزیت نانولوله-آهن فلزی (Fe-MWCNT) و نانولوله اکسید شده (Oxidized-MWCNT) برای حذف آرسنیت و آرسنات از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای موثر جذب مانند pH، دما و زمان بهینه‌سازی شد.جاذب اکسید نشده (Fe-MWCNT) بازده بالاتری برای حذف آلاینده‌ها نشان داد.زمان بهینه باری حذف آلاینده‌ها برای هماتیت برابر ۱۳۲۰ دقیقه و برای دو جاذیب دیگر برابر ۶۰ و ۹۰ دقیقه به ترتیب برای حذف آرنات و آرسنیت بوده است. درصد حذف برای بهترین جاذب جهت حذف آرسنیت و آرسنات به ترتیب برابر ۹۶٪ و ۹۸/۵٪ است. نتایج مطالعه ترمودینامیکی نشان می دهد که جذب آرسنیک بر روی جاذب نانوهیبرید و اکسید شده خود به خودی است، اما فرایند غیر خود به خودی برای حذف آرسنیک بر روی هماتیت صادق است.*

واژه های کلیدی: *آرسنیک، رسوب بخار شیمیایی، نانولوله‌های کربنی، هماتیت*

مقدمه

فلزات سنگین از عناصری هستند که به وفور در پوسته زمین یافت می‌شوند و طی فرآیندهای صنعتی مختلف و از طریق مواد زائد صنعتی وارد محیط زیست می‌گردند. با توجه به مضرات جیوه گسترش روش‌های حذف این فلز بسیار مهم است. در دهه‌های اخیر کاربرد نانو فناوری در تصفیه آلاینده‌ها با توجه به سهولت و اقتصادی بودن آن، در مقایسه با روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی متداول، توسعه بیشتری یافته است. فلز جیوه در صورت ورود به سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی فاضلاب که برای شهرها متداول است، اختلال ایجاد می کند. با توجه به مشکلات عدیده این فلز و ضرورت حذف آن، روش‌های خاص جداسازی مانند روش‌های شیمیایی و برخی روش‌های بیولوژیکی مطرح می‌باشد که یکی از این روشهای شیمیایی استفاده از جذب با نانولوله های کربنی می‌باشد. نانولوله‌های کربنی با داشتن سطح ویژه بالا دارای توانایی بسیار زیادی جهت حذف یون‌های فلزی می‌باشد. عامل بسیار مهمی که نانولوله‌ها را برای کاربرد به عنوان جاذب مناسب می‌سازد قابلیت این مواد جهت عاملدار شدن می‌باشد که می‌توان با استفاده از آنها عامل-

*h.alijani@scu.ac.ir

های مناسب را روی سطح این مواد نشانده و با استفاده از آنها جاذب‌هایی تولید نمود که به صورت اختصاصی برای حذف یک یا چند یون فلزی عمل می‌نماید.

در طی سال‌های اخیر روش‌های متنوعی برای تولید نانولوله های کربنی پایه‌گذاری شده است که سه روش مهم عبارت‌انداز روش تخلیه قوس الکتریکی[۱]، روش تابش لیزر[۲] و رسوب-دهی بخار شیمیایی[۳-۷]. دو روش نخست، روش‌های فیزیکی سنتز نانولوله‌های کربنی هستند که برای پیش ماده‌های کربنی حالت جامد کاربرد دارند که در آنها نیاز به تبخیر کربن در دمای بالا می‌باشد. به هر حال به‌دلیل هزینه های عملیاتی بالا و هم‌چنین سرعت پایین تولید نانولوله‌ها در دو روش قوس الکتریکی و روش تبخیر لیزری، استفاده از این روش‌ها را دشوار می‌سازد. در حالی که روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی، روشی مناسب جهت تولید نانولوله‌های کربنی یکنواخت در مقیاس انبوه و هزینه نسبتا پایین می‌باشد.

روش رسوب بخار شیمیایی یک روش کاتالیستی برای تولید نانولوله‌های کربنی است. برای نشاندن فاز فعال، پخش مناسب و جلوگیری از تجمع ذرات فاز فعال کاتالیست، ترکیبات مناسبی به عنوان بستر کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دلیل مساحت سطح بالای مواد نانو متخلخل عموما سعی بر استفاده از این مواد به عنوان بستر کاتالیزور می‌باشد.

نانولوله‌های کربنی به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین، مواد معدنی، مواد آلی نظیر بنزن، اتیل بنزن و تولوئن و نیز آلودگی‌های بیولوژیکی به کار رفته است. توجه به خواص این مواد در تصفیه آب از آن جهت است که این مواد برای حذف انواع آلاینده‌های شیمیایی و بیولوژیکی موثر هستند[۸]. مطالعات زیادی در رابطه با توانایی نانولوله‌های کربنی در حذف فلزات سنگین انجام شده است. در این خصوص می‌توان به مطالعات نقی‌زاده وهمکارانش اشاره کرد که به بررسی کاربرد نانولوله‌های کربنی در حذف آرسنیک پرداختند. در این مطالعه اثر پارامترهای مختلف از جمله pH، زمان واکنش و غلظت نانولوله‌ها مورد بررسی قرار گرفتن. نتایج نشان دادند که سینتیک واکنش از مدل شبه مرتبه اول و ایزوترم واکنش از مدل لانگموير تبعیت می‌کند[۹]. تاوابینی و همکارانش که به بررسی کاربردها و قابلیت‌های نانولوله‌های کربنی در حذف فلزات سنگین از جمله جیوه پرداخته‌اند و تاثیر فاکتورهای مختلف از جمله pH، زمان واکنش و غلظت نانولوله‌ها را در این خصوص مورد بررسی قرار داده‌اند. آنها مشخص کردند که زمان تعادل برای جذب جیوه یک ساعت بوده و مدل جذبی لانگموير با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری دارد[۱۰]. احمدپور و همکارانش مطالعاتی را برای حذف یون کروم از محیط‌های آبی به وسیله نانولوله‌های کربنی با مورفولوژی مختلف انجام دادند. نتایج بررسی‌های آنها نشانداد نانولوله‌های کربنی دارای ترک-های بیشتر به دلیل کیفیت کمتر و سهولت عاملدار شدن دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر می‌باشد[۱۱]. آدرنا و همکارانش با استفاده از نانولوله‌های پوشش داده شده با اکسید آهن به حذف یون‌های آرسنیک از محیط‌های آبی پرداختند. مطالعات آنها نشان داد که زمان بهینه برای به تعادل رسیدن واکنش‌های حذف نزدیک به چهار ساعت می‌باشد. طبق بررسی‌های آنها آهن عنصری به علت تولید گونه‌های حذف کننده بیشتر نسبت به اکسیدهای آهن، از ظرفیت جذب بالاتری برخوردار می‌باشد. جاذب‌های بکار رفته در کار آنها تماما از مدا لانگموير پیروی می کردند[۱۲]. علیجانی و همکارانش با استفاده از نانولوله‌های مغناطیسی تهیه شده بر روی بستر دیاتومیت به حذف یون‌های فلزات سنگین از جمله سرب پرداختند. نتایج کار نشان داد نانولوله‌های اکسید شده به دلیل وجود عامل‌های جذب بیشتر دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به نانولوله‌های اکسید نشده می‌باشند. داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری با مدل لانگموير داشته و واکنش از نظر ترمودینامیکی نیز گرماده بوده است[۱۳]. حسین بیکی و همکارانش با استفاده از نانولوله-های کربنی عاملدار شده به وسیله ملامین و اتیلن دی آمین به حذف یون‌های اورانیوم از محلول‌های آبی پرداختند و تاثیر فاکتورهای مختلف از جمله pH، زمان و دما را در واکنش حذف مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که جاذب‌های

دارای گروه عاملی ملامین به دلیل بیشتر بودن سایت‌های جذب دارای بیشترین ظرفیت جذب می‌باشد[۱۴].

هدف از این پژوهش یافتن شرایط بهینه برای حذف یون-های آرسنات ((As(V)) و آرسنیت ((As(III)) با استفاده از سه جاذب هماتیت، *نانو کامپوزیت نانولوله-آهن فلزی (Fe-MWCNT)* و *نانولوله اکسید شده (Oxidized-MWCNT)* و ارائه نتایج و استفاده از آنها جهت گسترش روش حذف یون-های آرسنات ((As(V)) و آرسنیت ((As(III)) در پساب کارخانه‌های صنعتی است.

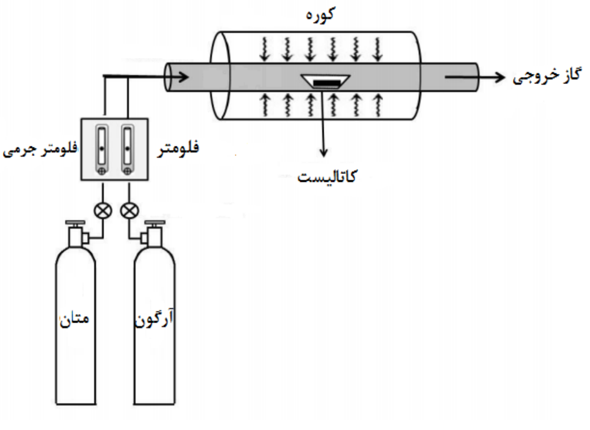
بخش تجربی

تهیه کاتالیست

برای تهیه کاتالیست هماتیتی، ابتدا سنگ هماتیت از معدن بردسکن تهیه شد. سپس با استفاده از آسیاب گلوله‌ای به مدت ۷۲ ساعت، پودری از این سنگ تهیه شده و به صورت مستقیم به عنوان کاتالیزور برای تولید نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار گرفت.

تولید نانولوله‌های کربنی و تهیه جاذب

برای تولید نانولوله‌های کربنی ابتدا سیستم تولید به روش رسوبدهی بخار شیمیایی در آزمایشگاه ساخته شد. نمای شماتیک سیستم استفاده شده در سنتز نانولوله‌های کربنی در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تولید نانولوله ابتدا مقدار ۰/۵ گرم کاتالیست در یک بوته قرار داده می‌شود و به مرکز این کوره انتقال داده می‌شود پس دمای کوره در دمای مورد نظر تنظیم می‌شود و تا رسیدن دما به مقدار مورد نظر گاز آرگون از درون کوره عبور داده می‌شود و زمانی که دما به مقدار مورد نظر رسید اندکی زمان داده می‌شود تا حالت پایدار بوجود آید. سپس کپسول آرگون بسته شده و کپسول متان باز می‌شود و در مدت زمان مورد نظر، دمای تعیین شده و میزان رطوبت مورد مطالعه گاز متان از درون راکتور کوارتزی عبور داده می‌شود، بعد از زمان مورد نظر کپسول آرگون باز و کپسول متان بسته می‌شود و تا رسیدن دما به ۱۲۰ درجه سانتیگراد گاز آرگون از روی نمونه عبور می‌کند و بعد رسیدن دما به نزدیک ۱۰۰ درجه سانتیگراد نمونه از لوله کوارتزی خارج می‌شود. ضمن اینکه در طی این مدت بعد بسته شدن کپسول متان برای خنک کردن از دستگاه خنک‌کننده استفاده می‌شود. برای تولید نانولوله‌های کربنی با استفاده از هماتیت، سنتز در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. در واقع در این روش نانولوله‌های کربنی بر روی نانوذرات آهن تولید شده از کاهش هماتیت سنتز شدند. نانولوله‌های تولیدی دارای نانوذرات Fe^0 می‌باشند. نانولوله‌های تولید شده با استفاده از کاتالیست هماتیت برای حذف یون‌های آرسنیک(III) و آرسنیک(V) مورد استفاده قرار گرفتند. در ابتدا کامپوزیت هماتیت-نانولوله پس از خروج از راکتور به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد در جو هوا قرار داده شد تا عملیات اکسیداسیون صورت بگیرد و بخشی از نانوذرات آهن موجود در نمونه سنتز شده به مگنتیت تبدیل شود. حذف As^{+5} و As^{+3} با استفاده از سه جاذب هماتیت، هماتیت-نانولوله و هماتیت-نانولوله اکسید شده انجام شد.



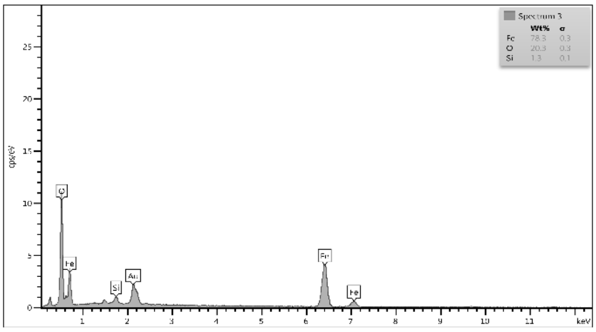
شکل ۱- سیستم تولید نانولوله‌های کربنی

نتایج و بحث

آنالیز EDAX

برای مشخص کردن ترکیبات موجود در سنگ هماتیت (α-Fe_2O_3) از آنالیز EDAX استفاده شد. شکل ۲ نشان می‌دهد ۷۸/۳٪ هماتیت از آهن تشکیل شده است. به علاوه میزان

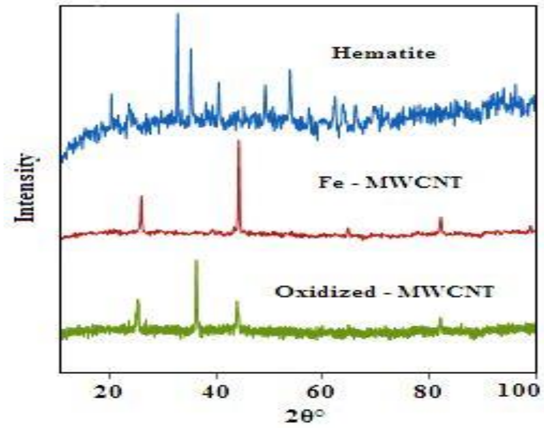
اکسیژن موجود در نمونه حدود ۲۰/۳٪ و میزان سلیسیم موجود در نمونه برابر ۱/۳٪ است. طبق نتایج بیان شده مشخص است که اکسید آهن بالای ۹۸٪ از ترکیب هماتیت را تشکیل می‌دهد.



شکل ۲- آنالیز EDAX سنگ هماتیت

بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز XRD

برای شناسایی ساختار کریستالی هماتیت، نانولوله‌های تولید شده به همراه نانوذرات آهن اکسید نشده و نمونه اکسید شده آنالیز XRD مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳ تصاویر XRD این سه نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۳- تصاویر XRD هماتیت، نانوذرات آهن اکسید نشده و نمونه اکسید شده

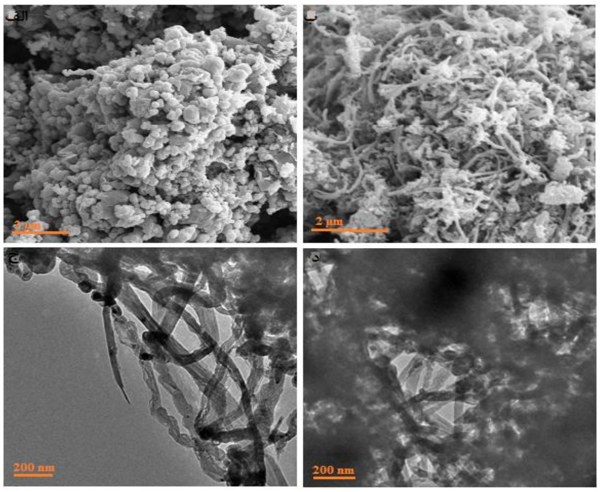
با توجه به شکل ۳ در طیف XRD مربوط به هماتیت (-α Fe2O3) پیک‌های موجود در 2θهای ۲۴، ۳۴/۱، ۳۵/۸۵، ۴۱/۶۳، ۵۰/۵۲، ۵۴، ۵۷/۴۸ و ۶۳/۲ درجه را می‌توان به ترتیب به صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۱۲۲) و (۲۱۴) ساختار کریستالی هماتیت نسبت داد[۱۵]. پس از سنتز نانولوله‌ها بر روی هماتیت تغییرات اساسی در طیف XRD ظاهر شد و تقریبا تمام پیک‌های موجود در نمونه اولیه حذف شدند. در طیف XRD مربوط به نمونه نانولوله‌های همراه با نانو ذرات آهن اکسید نشده پیک موجود در ۲۵/۲° = 2θ نشان دهنده سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی هماتیت می‌باشد. همچنین پیک به وجود آمده در ۴۵° = 2θ بیانگر تولید نانوذرات Fe^0 می‌باشد و نشان دهنده صفحه (۱۱۰) در ساختار کریستالی Fe^0 می‌باشد. به وجود آمدن نانوذرات آهن در حین انجام واکنش به دلیل کاهش اکسید آهن موجود در نمونه هماتیت پودر شده به وسیله هیدروژن تولید شده در زمان تولید نانولوله‌های کربنی می‌باشد. در طیف XRD مربوط به نمونه اکسید شده با هوا در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد پیک جدیدی در حوالی ۳۵°-۳۰ = 2θ ظاهر می‌شود که به علت اکسید شدن بخشی از آهن فلزی می‌باشد و می‌توان آنرا به α- Fe_2O_3 و γ- Fe_2O_3 نسبت داد. لازم به ذکر است که شدت پیک مربوط به Fe^0 نیز بسیار کاهش پیدا کرده است.

مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از تصاویر SEM و TEM

مورفولوژی و ساختار هماتیت پودر شده و نانولوله‌های سنتز شده در شکل ۴ با استفاده از تصاویر SEM و TEM نشان داده شده است.

تصویر SEM هماتیت (α- Fe_2O_3) پودر شده که به عنوان کاتالیست برای سنتز نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار گرفته است نشان می‌دهد که هماتیت خرد شده از ذرات کروی شکل غیر یکنواخت و تا حدودی تجمع یافته برای بعضی از ذرات، تشکیل شده است. تصویر SEM نانولوله‌های سنتز شده بر روی نانو ذرات آهن نشان می‌دهد که بعضی از نانولوله‌ها به صورت مجزا تولید شده‌اند در صورتی که بیشتر نانولوله‌های موجود در تصویر حالت دسته‌ای دارند. تصویر TEM نانولوله‌های سنتز شده نشان می‌دهد نانولوله‌های تولید شده قطری برابر ۱۰۰-۶۰ نانومتر و طولشان در حدود میکرون است. لکه‌های سیاه موجود در تصویر TEM نشان دهنده ذرات آهن پخش شده در بین

نانولوله‌ها و همچنین نانوذرات آهن موجود در کانال‌های نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

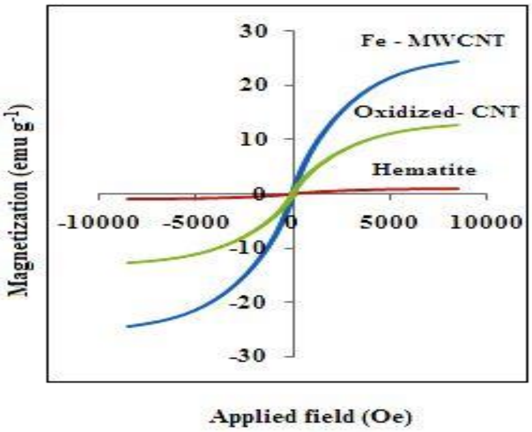


شکل ٤- الف) تصویر SEM هماتیت پودر شده ب) تصویر SEM نانولوله‌های سنتز شده د و ج) تصویر TEM نانولوله‌های سنتز شده

بررسی خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از VSM

پارامترهای مغناطیسی که از نمودار VSM به دست می‌آیند شامل خاصیت مغناطیس اشباع شده (M_s) و خاصیت مغناطیسی باقیمانده (M_r) می‌باشد. نمودار VSM کاتالیست و نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده و اکسید نشده در شکل ۵ نشان داده شده است.

مقدار M_s برای α-Fe_2O_3، نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید نشده و نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده به ترتیب برابر ۱/۱ emu g-1، ۳۵ emu g-1 و ۱۳ emu g-1 می‌باشد. علت افزایش مقدار M_s نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید نشده در مقایسه با α-Fe_2O_3 را می‌توان به تبدیل شدن اکسیدهای آهن به نانوذرات آهن نسبت داد. در نمونه اکسید شده نیز به دلیل کاهش مقدار Fe^0 مقدار M_s کاهش پیدا می‌کند. از طرفی مقدار M_r کمتر از یک برای هر سه نمونه نشان می‌دهد که نمونه‌ها از خاصیت سوپرپارامغناطیسی برخوردارند.



شکل ۵- نمودار VSM کاتالیست و نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده و اکسید نشده

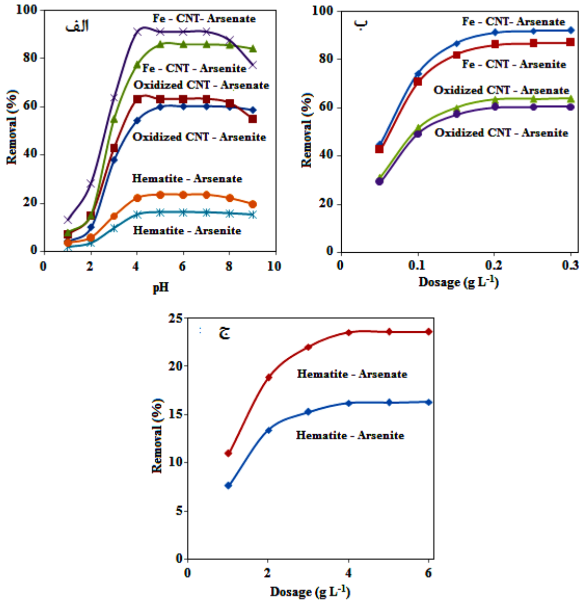
بهینه‌سازی pH، غلظت جاذب و زمان جذب

شکل ۶ بهینه سازی pH و غلظت جاذب را برای سه جاذب هماتیت، نمونه نانولوله دارای کاتالیست اکسید نشده و نمونه نانولوله دارای کاتالیست اکسید شده برای یون‌های As(III) و As(V) نشان می‌دهد.

شکل (۶ الف) تغییرات درصد حذف یون‌های آرسنیک را در محدوده pH = ۱-۹ و غلظت اولیه ۳۰ ppm از یون‌های آرسنیک نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۳-۳۵ الف) مشاهده می‌شود که درصد حذف یون‌های آرسنیک روی هر سه جاذب در pH = ۱-۴ به سرعت افزایش پیدا می‌کند و در pH = ۴-۷ با شیب کمی افزایش می‌یابد. برای یون آرسنات (As(V)) بعد از pH = ۸ میزان درصد حذف کاهش یافته در صورتی که برای یون آرسنیت (As(III)) بعد این pH تقریبا ثابت باقی می‌ماند. بعد از pH = ۸، As(III) به صورت H_3AsO_3 و As(V) به صورت $H_2AsO_4^-$ وجود دارند. رقابت یون‌های $H_2AsO_4^-$ و OH^- می‌تواند دلیلی برای کاهش درصد حذف یون آرسنات باشد. در نهایت pH = ۷ به عنوان pH بهینه برای فرایند حذف انتخاب شد.

تغییرات درصد حذف با تغییر غلظت جاذب در شکل (۶ ب و ج) نشان داده شده است. همان طور که مشخص است برای دو جاذب نانولوله حاوی کاتالیست اکسید شده و اکسید نشده درصد حذف از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ g/L افزایش یافته و پس از آن

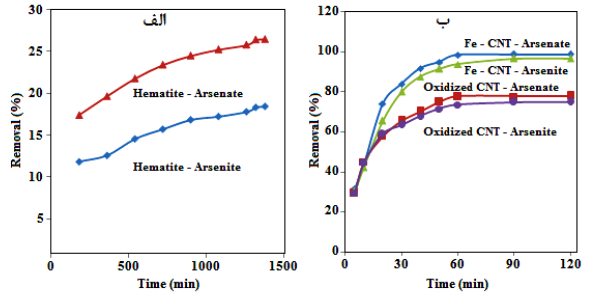
ثابت می‌شود. درمورد جاذب هماتیت نیز درصد حذف از ۱ تا ۴ g/L افزایش یافته و پس از آن ثابت می‌شود.



شکل ۷- الف) بهینه‌سازی pH ب) بهینه سازی غلظت نانولوله دارای کاتالیست اکسید شده و اکسید نشده ج) بهینه سازی غلظت هماتیت

اثر زمان

شکل ۷ تغییرات درصد حذف با تغییرات زمان را برای هماتیت، نانولوله دارای کاتالیست اکسید نشده و اکسید شده را نشان می‌دهد.



شکل ۷- بهینه سازی زمان الف) جاذب هماتیت ب) نانولوله دارای کاتالیست اکسید نشده و فرم اکسید شده آن

با توجه به شکل زمان بهینه برای حذف یون‌های آرسنات و آرسنیت با استفاده از هماتیت ۱۳۲۰ دقیقه و زمان بهینه برای حذف یون‌های آرسنات و آرسنیت به ترتیب برابر ۶۰ و ۹۰ دقیقه با استفاده از نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده و اکسید نشده به دست آمد. با توجه به شکل مشخص است که جاذب اکسیده نسبت به هماتیت از جذب بسیار بالایی برخوردار است. علت این امر را می‌توان به تجمع کمتر ذرات اکسید آهن به خاطر حضور در ماتریکس نانولوله‌ها و حضور نانو ذرات Fe^0 در این جاذب عنوان کرد. از طرف دیگر مقدار جذب برای جاذب اکسید نشده بسیار بیشتر از دو جاذب دیگر است. علت این امر را نیز می‌توان به حضور نانوذرات Fe^0نسبت داد. علت جذب در اکسیدهای آهن به دلیل تشکیل گروه‌های اکسی-هیدروکسی بر روی سطح این اکسیدها می‌باشد. در صورتی که نانوذرات آهن ابتدا به Fe^{+2} تبدیل شده و سپس به Fe^{+3} تبدیل می‌شوند و با شرکت در واکنش‌های متعدد، گونه‌های بسیاری را برای جذب به وجود می‌آورند. روابط زیر تعدادی از واکنش-های Fe^0را نشان می‌دهد.

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + 2OH$$

$$4Fe^{2+} + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} 4OH$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$

$$6Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 6H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow FeOOH + H_2O$$

سینتیک جذب

مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بیان کمی سینتیک جذب بکار می‌روند .مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می باشد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکا نهای اشغال نشده در سطح جاذب است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت زیر است:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1t$$

در معادله بالا Q_e ظرفیت جذب یون آرسنیک در حالت تعادل، Q_tظرفیت جذب یون آرسنیک در زمان t و k_1 ثابت

سرعت شبه مرتبه اول می‌باشد. برای به دست آوردن Q از رابطه زیر استفاده می‌شود.

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m$$

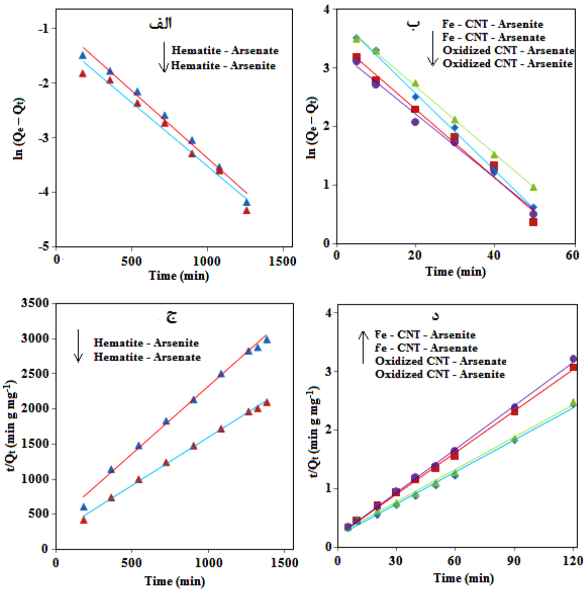
در رابطه بالا C_0 غلظت اولیه، C_e غلظت نهایی، V حجم محلول و m جرم جاذب می‌باشد.

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می کند و بر مبنای جذب فاز جامد می باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکا ن‌های اشغال نشده است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$t/Q_t = 1/ (K_2\, Qe_2) + (1/Q_e)\, t$$

در معادله بالا Q_e ظرفیت جذب یون آرسنیک در حالت تعادل، Q_t ظرفیت جذب یون آرسنیک در زمان t و k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه اول می‌باشد.

نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای حذف یون‌های آرسنات و آرسنیت با استفاده از جاذب‌های هماتیت، نانولوله دارای کاتالیست اکسید نشده و اکسید شده در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- سینتیک شبه مرتبه اول الف) هماتیت ب) نانولوله دارای کاتالیست اکسید نشده و اکسید شده. سینتیک شبه مرتبه دوم ج) هماتیت د) نانولوله دارای کاتالیست اکسید نشده و اکسید شده

با توجه به شکل ۸ الف و ب مشخص است که جاذب دارای کاتالیست‌های اکسید نشده دارای عرض از مبدا بیشتری نسبت به دو جاذب دیگر است که این نشان دهنده بیشتر بودن ظرفیت جذب این جاذب می‌باشد. علت این امر را نیز می‌توان به تمایل بیشتر آهن اکسید نشده نسبت به آهن اکسید شده برای جذب یون‌های آرسنیک نسبت داد.

با توجه به شکل ۸ ج و د می‌توان دریافت که جاذب دارای کاتالیست اکسید نشده به دلیل بیشتر بودن ظرفیت جذب دارای عرض از مبدا کمتری نسبت به دو جاذب دارای کاتالیست اکسید شده و هماتیت می‌باشد.

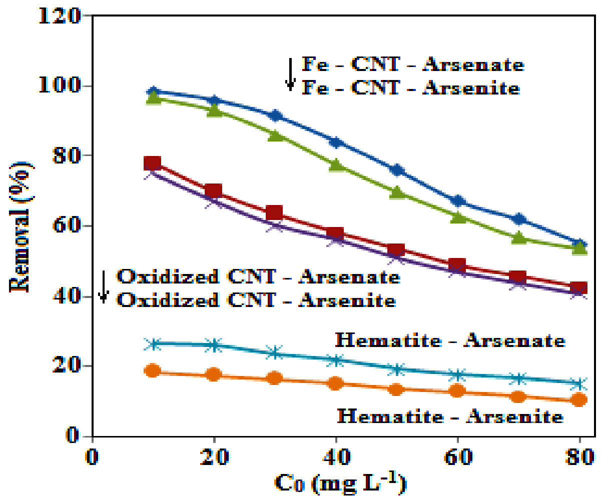
جدول ۱- داده‌های سینتیکی

AS^{+5}	First order	Scond order
	R^2	R^2
Hematite	0.98	0.99
Fe–MWCNT	0.99	0.99
Oxidized–MWCNT	0.98	0.99
AS^{+3}	First order	Scond order
	R^2	R^2
Hematite	0.97	0.98
Fe–MWCNT	0.99	0.99
Oxidized–MWCNT	0.98	0.98

با توجه به شکل و داده‌های جدول مشخص است که میزان R^2 نمودارها بسیار خوب است اما مقدار آن برای واکنش‌های شبه مرتبه دوم بیشتر است که این می‌تواند نشان دهنده همخوانی بیشتر داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم باشد.

مطالعه ایزوترم

برای مطالعه ایزوترم‌ها از هشت غلظت اولیه ۸۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر آرسنات و آرسنیت استفاده شده است. شکل ۹ درصد حذف کروم را در غلظت‌های اولیه مختلف نشان می‌دهد.

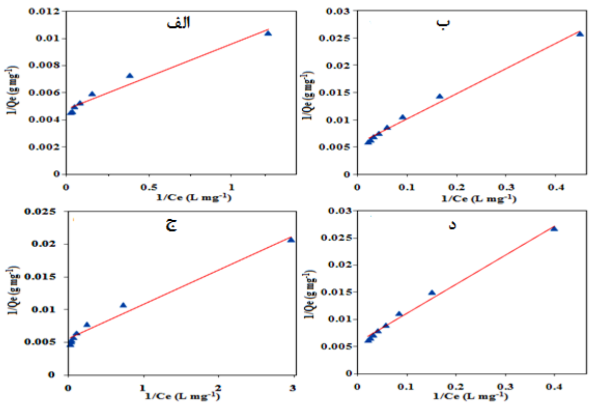


شکل ۹- تاثیر غلظت اولیه یون آرسنات و آرسنیت بر درصد حذف

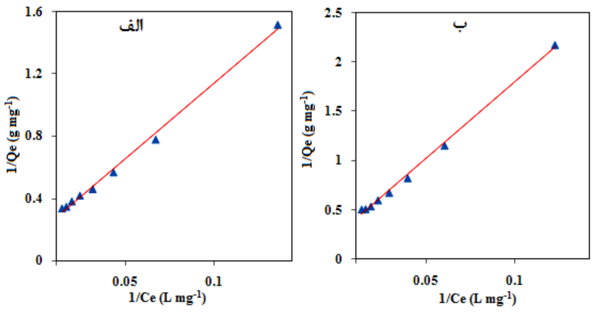
با توجه به شکل ۹ مشخص است با افزایش غلظت اولیه میزان جذب کاهش می‌یابد. درصد حذف یون‌های آرسنیک به وسیله جاذب دارای کاتالیست‌های اکسید نشده از جاذب اکسید شده بیشتر است که نشان دهنده کارایی بیشتر Fe^0 در حذف یون‌های آرسنیک نسبت به اکسید آهن می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود جاذب نانولوله دارای کاتالیست اکسید شده بسیار کارامدتر از جاذب هماتیت عمل می کند که هم به دلیل حضور Fe^0 است و هم می‌تواند نشان دهنده این باشد که اکسیدهای آهن موجود در این نمونه از تجمع کمتری نسبت به اکسیدهای آهن هماتیت رنج می‌برند.

مکانیسم جذب یون فلزی به طور ویژه بستگی به غلظت اولیه یون فلزی دارد. در غلظت‌های کم یون فلزی روی سایت-های مشخصی جذب می شود، با افزایش غلظت یون فلزی این سایت‌ها اشباع می‌شوند و بازده جذب کاهش می‌یابد.

نمودار خطی مدل ایزوترم جذب لانگمویر در محدوده غلظتی ۸۰-۱۰ میلی گرم از یون‌های آرسنیک در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است.



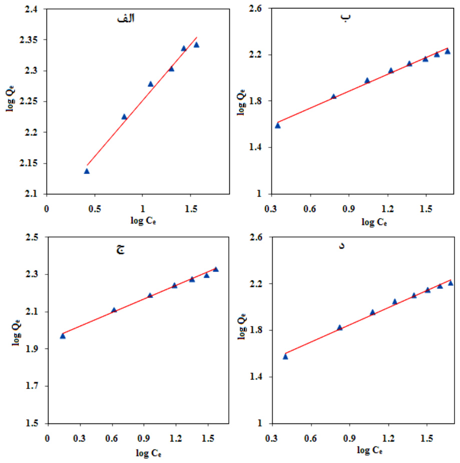
شکل ۱۰- ایزوترم جذب لانگمویر الف) آرسنات با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید نشده ب) آرسنات با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده ج) آرسنیت با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید نشده د) آرسنیت با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده



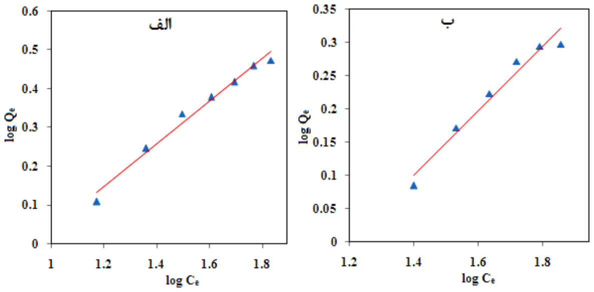
شکل ۱۱- ایزوترم جذب لانگمویر با جاذب هماتیت الف) یون آرسنات ب) یون آرسنیت

در مدل لانگمویر عرض از مبدا برابر معکوس ماکزیمم ظرفیت جذب می‌باشد. با توجه به شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشخص است که جاذب دارای کاتالیست‌های اکسید نشده به دلیل بیشتر بودن تمایل آهن اکسید نشده به یون‌های آرسنیک درای عرض از مبدا کمتری نسبت به دو جاذب دیگر می‌باشد و ماکزیمم ظرفیت جذب در آن بیشتر می‌باشد.

نمودار خطی مدل ایزوترم جذب فرندلیچ در محدوده غلظتی ۸۰-۱۰ میلی گرم از یون‌های آرسنیک در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۲- ایزوترم جذب لانگمویر الف) آرسنات با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید نشده ب) آرسنات با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده ج) آرسنیت با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید نشده د) آرسنیت با نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید شده



شکل ۱۳- ایزوترم جذب لانگمویر با جاذب هماتیت الف) یون آرسنات ب) یون آرسنیت

با استفاده از شکل‌های ۱۲ و ۱۳ مقدار K_f برای هر جاذب از روی عرض از مبدا به دست آمد. این پارامتر برای سه جاذب Hematie، CNT-COOH و Fe - CNT برای یون‌های آرسنات برابر ۰/۳، ۲۸/۱۸ و ۱۱۷/۷۶ و برای یون‌های آرسنیت برابر ۰/۱۲، ۲۵/۲۳ و ۸۸/۵۱ به دست آمد. با توجه به اینکه مقدار K_f نشان دهنده ماکزیمم ظرفیت جذب است مشخص است که جاذب Fe - CNT دارای بیشترین ظرفیت جذب می‌باشد.

جدول ۲- داده‌های ایزوترم‌های جذب

AS^{+5}	Langmuir		Freundlich	
	R^2	Q_{max}	K_f	R^2
Hematite	0.99	5.98	0.3	0.98
Fe–MWCNT	0.96	250	117.76	0.98
Oxidized–MWCNT	0.99	200	28.18	0.99

AS+3	Langmuir		Freundlich	
	R^2	Q_{max}	K_f	R^2
Hematite	0.99	4.23	0.12	0.97
Fe–MWCNT	0.97	200	88.51	0.99
Oxidized–MWCNT	0.99	200	25.23	0.99

با توجه به نتایج جدول ۲ مشخص است که مقدار R^2 برای مدل لانگمویر زمانی که از جاذب هماتیت استفاده می‌شود بیشتر از مدل فرندلیچ است. برای نانولوله‌های دارای کاتالیست اکسید نشده هم مقدار R^2 برای مدل فرندلیچ بیشتر است. زمانی که از جاذب اکسید شده استفاده شود مقدار R^2 برای مدل لانگمویر هنگام جذب آرسنات بیشتر بوده در حالی که مقدار R^2 برای مدل فرندلیچ در جذب آرسنیت بیشتر است. مقدار ماکزیمم ظرفیت جذب برای آرسنات و آرسنیت به ترتیب برابر mg/g ۵/۹۸ و ۴/۲۳ mg/g است در صورتی که این مقدار برای جاذب اکسید نشده و اکسید شده به ترتیب برابر ۲۰۰ mg/g برای آرسنیت و ۲۵۰ mg/g و ۲۰۰ mg/g برای آرسنات می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از یک روش تک مرحله‌ای دوپ کردن آهن فلزی در ماتریکس نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش CVD جهت تهیه جاذی برای حذف یون‌های آرسنیک بهره گرفته شد. برای ساخت نانولوله‌های کربنی از هماتیت طبیعی به عنوان کاتالیست استفاده شد. نانوکامپوزیت تهیه شده کارایی مناسبی را برای حذف آرسنیت و آرسنات با ظرفیت جذب خوب و زمان تعادل پایین نشان داد. تأثیر تغییر فاز آهن بر بازده حذف نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که نانوهیبرید خام نسبت به هماتیت و جاذب اکسید شده در هوا دارای راندمان بالاتری است. مطالعه سینتکی نشان داد که فرآیند جذب آرسنیک از مدل مرتبه دوم بر روی هماتیت و جاذب اکسید شده پیروی می کند، اما مدل مرتبه اول برای MWCNT دوپ شده با آهن صادق است. علاوه بر این، مطالعه

ترمودینامیکی ثابت کرد که جذب بر جاذب خام و اکسید شده خود به خودی است و بر روی هماتیت غیر خود به هودی است.

منابع

[1] Chaudhary S. K., Singh K.K., Complex Phenomenal Growth of Multi-walled Carbon Nanotubes in Conventional Arc Discharge Process, *Sci. Rep. 74:* 2043-2048(2021).

[2] Raid I., Mayyadah H.M., Abdulrahman K.A., Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application, *Phys. E., 119:* 113997 (2020).

[3] Greef D.N., Zhang L., Magrez A., Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers, *Diam. Relat. Mater., 51:* 39–48 (2015).

[4] Vemna B., Sewani H., Balomajumder C., Synthesis of carbon nanotubes via chemical vapor deposition: an advanced application in the Management of Electroplating Effluent, E*nviron. Sci. Poll. Res. 27:*14007–14018 (2020).

[5] Krasnovskii A.N., Kishchuk P.S., Effect of catalyst mass on CVD synthesis of carbon nanotubes, *Catal. 90:* 721-725 (2017).

[6] Su M., Zheng B., Liu J., A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, *Chem. phys. Lett., 322(5):* 321-326 (2000).

[7] Delzeit L., Chen B., Cassell A., Stevens R., Nguyen C., Meyyappan M. Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. *Chem. phys. Lett., 348(5):* 368-374 (2001).

[8] Susana A. N., Somenath M. Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube–zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, *J. Colloid Interface Sci. 375(7):* 154–159 (2012).

[9] Naghizadeh A., Yari A.R., Tashauoei H.R., Mahdavi M., Carbon Nanotubes Technology for Removal of Arsenic from Water, *Arch. Hyg. Sci., 1(1):* 6-11 (2012).

[10] Tawabini B., Al-Khaldi S., Atieh M., Khaled M., Removal of mercury from water by multi-walled carbon nanotubes, *Water Sci. Technol., 61(3):* 591-598 (2010).

[11] Ahmadpour A., Eftekhari N., Ayati A., Performance of MWCNTs and a low-cost adsorbent for Chromium (VI) ion removal, *J. Nanostruct. Chem., 4(1):* 171–178 (2014).

[12] Adra A., Morin G., Ona-Nguema G., Brest J., Arsenate and arsenite adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for arsenic immobilization after neutralization of acid mine drainage, *Appl. Geochem., 64:* 2-9 (2016).

[13] Alijani H., Hossein Beyki M.., Shariatinia Z., Bayat M., Shemirani F. A new approach for one step synthesis of magnetic carbon nanotubes/diatomite earth composite by chemical vapor deposition method: application for removal of lead ions, *Chem. Eng. J., 253:* 456–463 (2014).

[14] Hossein Beyki M., Alijani H., Ghasemi M., H. Melamine-anchored magnetic multiwall carbon nanotubes: tailoring functional groups reactivity for efficient adsorption of anionic dye, *Desalin. Water Treat. 57(43):* 20565–20573 (2016).

[15] Yuan S., Zhou Z., Li G., Structural evolution from mesoporous a-Fe_2O_3 to Fe_3O_4@C and g-Fe_2O_3 nanospheres and their lithium storage performances, *Cryst. Eng. Comm., 13(14):* 4709-4713 (2011).

Removal of Arsenic Ions using in Situ Zero Valent Iron Doped MWCNT in CVD Method with Natural α-Fe_2O_3 as a Precursor

Hassan Alijani_*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

This research presents an efficient system for removing aqua's arsenic, based on in situ zero valent iron doping onto multiwallcarbon nanotube (MWCNT) through MWCNT growth onto the natural α-Fe_2O_3 surface in chemical vapor deposition (CVD) reactor. As synthesized magnetic nanohybrid was characterized with XRD, VSM, SEM, and TEM techniques. The result for XRD analysis revealed that MWCNT has been successfully generated on the surface of zero valent iron. Moreover, the materials showed good superparamagnetic characteristic to be employed as a magnetic adsorbent. The hematite, nanohybrid and its air oxidized form havebeen used for removing aqua's arsenite and arsenate however, nonoxidized material exhibited more efficiency for the analyte's uptake. Equilibrium time was 60 and 90 min for arsenate and arsenite adsorption using nanohybrid and oxidized sorbent. However, the equilibrium time was 1320 min using hematite. The adsorption efficiency of hematite and oxidized sorbent was 18, 74 and 26, 77% for arsenite and arsenate at initial concentration of 10 mg L^{-1}. The adsorption efficiency of nanohybrid sorbent was 96 and 98.5% for arsenite and arsenate adsorption. Thermodynamic study was also performed and results indicate that arsenic adsorption onto nanohybrid and oxidized sorbent is spontaneous.

Keywords: Arsenic; Chemical vapor deposition; Multi wall carbon nanotube; Hematite

*Corresponding author: h.alijani@scu.ac.ir

مقاله ۱۱۷۶

بررسی خواص ساختاری و مورفولوژیکی نانوکاغذهای سلولز و کیتوزان حاوی نانوذرات اکسید آهن و آلومینا

سما جوادزاده[۱]، هادی الماسی[*۲]، محمد علیزاده خالدآباد[۳]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه
۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه
۳- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده: *در این مطالعه، اثرات افزودن نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) در حالت های منفرد و ترکیبی به بستر نانوفیبر سلولز باکتریایی (CNF) و نانوفیبر کیتوزان (CHNF) به عنوان پلیمرهای طبیعی و زیست تخریب مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور مطالعه ی ویژگی‌های نانوکاغذهای حاصله، آزمون‌های میکروسکوپ پویش الکترونی نشر میدانی (FE-SEM)، آزمون پراش پرتوی X (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) انجام گرفتند. نتایج حاصله نشان دادند که CHNF-Fe_3O_4/Al_2O_3 از لحاظ مورفولوژی مناسب‌ترین اختلاط را باهم داشتند و بدون توده ای شدن دیده شدند. الگوی XRD تشکیل پیوندهای قوی‌تر و کریستالیزاسیون بیشتر را در نانوکاغذهای حاوی Al_2O_3 / Fe_3O_4 برای هر دو نانوفیبر سلولز باکتریایی و کیتوزان، تایید می‌کند. طیف سنجی FT-IR نیز بیشترین تعامل و سازگاری را برای نانوکاغذهای حاوی نانوذرات مخلوط Fe_3O_4/Al_2O_3، خصوصا در نانوکاغذ CNF تایید می‌کند.*

واژه های کلیدی: *نانوفیبر سلولز، نانوفیبر کیتوزان، نانوذرات اکسید آهن، نانوذرات اکسید آلومینیوم، نانوکاغذ*

مقدمه

با افزایش آلودگی های زیست محیطی در اثر استفاده از پلیمرهای سنتزی جهت کاربردهای مختلف، توجه به استفاده از ترکیبات طبیعی و زیست تخریب پذیر روز به روز در حال گسترش می‌باشد. از بیوپلیمرهای طبیعی حاصل از منابع تجدیدپذیر، به شکل‌های مختلف در بسته بندی مواد غذایی و سایر صنایع مانند داروسازی، مهندسی پزشکی، صنایع الکترونیک وغیره استفاده می‌شود. یکی از جدیدترین دستاوردها در زمینه استفاده از بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر، استفاده از آنها به عنوان بستر جهت تثبیت نانوذرات و تولید نانوهیبریدهای آلی-معدنی می‌باشد. نانوهیبرید آلی – معدنی ترکیب دوگانه‌ای متشکل از یک بستر آلی و زیست تخریب پذیر مانند سلولز، کیتین، کیتوزان، نشاسته و مواردی از این قبیل است که نانوذرات معدنی مختلف بر روی آن و یا در داخل بافت آن تثبیت شده‌اند. امروزه به کارگیری این دسته از ترکیبات هیبریدی در تمام صنایع روز به روز در حال گسترش می باشد. یک بستر آلی جذاب برای تهیه نانوهیبریدها، نانوفیبر سلولز باکتریایی (CNF) است. تبلور بالا، ویژگی های مکانیکی مطلوب، شکل سه بعدی و ساختار متخلخل از ویژگی‌های خوب نانوسلولز برای استفاده به عنوان بستر است. ساختار متخلخل و گروه‌های هیدروکسیل آزاد ، CNF اجازه می‌دهد تا مولکول‌های مهمان در فضای داخلی وارد شوند و روی زنجیره‌های آن بی حرکت شوند. تثبیت نانوذرات مختلف مانند اکسید روی [۱]، اکسید سلنیوم [۲]، روتنیوم و اکسید نقره [۳]، و اکسید قلع [۴] بر روی CNF در طی سال‌ها انجام شده است. بستر دیگری که برای تثبیت نانوذرات اکسید فلزی مناسب است نانوفیبر کیتوزان (CHNF) می‌باشد. تبلور خوب، قدرت مکانیکی

*h.almasi@urmia.ac.ir

بالا، تراکم بار سطح، سطح وسیع، تخلخل زیاد و اندازه منافذ کوچک درون الیاف کیتوزان از ویژگی‌های منحصر به فرد کیتوزان می‌باشد [۵-۶]. طی سال‌های گذشته، نانوهیبریدهای کیتوزان با انواع نانوذرات مانند زینک اکساید [۷]، اکسید کاپریک [۸]، اکسید مس [۹و۱۰] انجام شده است. گزارش‌های مختلفی در زمینه تثبیت نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و آلومینا (Al_2O_3) بر روی CNF و CHNF با اهداف متنوع انجام شده است [۱۱-۱۲-۱۳-۱۴-۱۵-۱۶].

فیلم‌های CNF و CHNF به عنوان نانوکاغذها تولید می‌شوند. نانوکاغذها به عنوان یک ورقه فوق نازک شناخته می‌شوند که دارای خصوصیات فیزیکی و مکانیکی بهتری نسبت به کاغذهای معمولی هستند [۱۷]. برای مثال نانوکاغذ CNF بسیار شفاف، دارای مقاومت مکانیکی بسیار بالا، قدرت بالای حائل اکسیژن و ضریب پایین انبساط گرمایی هستند [۱۸و۱۹]. CHNF نیز پتانسیل بالایی برای ساخت نانوکاغذها دارد [۵و۶]. انعطاف پذیری بالا، شفافیت، خصوصیات مکانیکی خوب و سطح مقطع بالای نانوکاغذهای سبک آن‌ها را به عنوان بسترهای احتمالی برای کاربردهای پزشکی، نوری، الکترونیک، بسته بندی مواد غذایی و اهداف تغذیه‌ای تبدیل کرده است. در این مطالعه یک رویکرد جدید برای مطالعه و مقایسه خواص مکانیکی نانوکاغذهای CNF و CHNF که دارای نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 هستند، استفاده شده است. نانوذرات اکسید فلزی به صورت جداگانه و ترکیب شده با یکدیگر به نانوکاغذهای CNF و CHNF اضافه شده است. خصوصیات ساختاری، مورفولوژی و حرارتی نانوکاغذهای هیبریدی مشخص شد.

بخش تجربی

تهیه نانوهیبریدها

برای تهیه فیلم‌های نانوهیبرید، از ژل CNF و CHNF استفاده شد. نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 نیز به صورت آماده خریداری شد. بدین صورت که ۳ گرم از ژل‌ها به صورت جداگانه وزن شده و در ۱۰۰ سی سی آب مقطر پخش شدند. سپس مقدار ۰/۰۲ گرم از نانوذره مورد نظر به آن افزوده شده و سوسپانسیون به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسوند با فرکانس ۴۰ هرتز و توان ۱۰۰ وات قرار گرفت. درادامه با کمک یک صافی پلی استایرنی و دستگاه پمپ خلا، فاز مایع خارج شده و بر روی صافی، نانوکاغذ نانوهیبریدی تشکیل شد. پس از حذف کامل آب، صافی از روی قیف برداشته شد و بر روی سطح فیلم تشکیل شده روی آن یک قطره گلیسیرول اضافه شد و به طور مساوی در همه قسمت‌های فیلم پخش شد. سپس نانوکاغذها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند تا به آرامی خشک شوند و در ادامه نانوهیبرید تولید شده از سطح صافی پلی استایرنی جدا شده و برای کاربردهای بعدی نگهداری شدند. در این پژوهش، تعداد هشت بستر نانوهیبرید با مشخصات زیر تهیه شد: بستر نانوهیبرید سلولز باکتریایی حاوی ۰/۰۲ گرم نانوذرات آلومینا ($CNF-Al_2O_3$)، بستر نانوهیبرید سلولز باکتریایی حاوی ۰/۰۲ گرم نانوذرات اکسید آهن ($CNF-Fe_3O_4$)، بستر نانوهیبرید سلولز باکتریایی حاوی ترکیب ۰/۰۱ گرم نانوذرات آلومینا و ۰/۰۱ گرم نانوذرات اکسید آهن ($CNF-Fe_3O_4/Al_2O_3$)، بستر نانوهیبرید کیتوزان حاوی ۰/۰۲ گرم نانوذرات آلومینا ($CHNF-Al_2O_3$)، بستر نانوهیبرید کیتوزان حاوی ۰/۰۲ گرم نانوذرات اکسید آهن ($CHNF-Fe_3O_4$)، بستر نانوهیبرید کیتوزان حاوی ترکیب ۰/۰۱ گرم نانوذرات آلومینا و ۰/۰۱ گرم نانوذرات اکسید آهن ($CHNF-Fe_3O_4/Al_2O_3$)، بسترهای نانوهیبرید شاهد سلولز باکتریایی (CNF) و کیتوزان (CHNF) که فاقد نانوذرات بودند.

بررسی خواص نانوکاغذها

میکروسکوپ پویش الکترونی نشر میدانی (FE-SEM)

بررسی مورفولوژی نانو ذرات و سطح مقطع نانوهیبرید با استفاده از دستگاه FE-SEM (ZEISS, SIGMA VP, Germany) انجام شد. ابتدا فیلم‌ها به کمک چسب دوطرفه روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. سپس پایه‌ها در یک دستگاه پو شش‌دهنده (coater sputter Mini 7620 SC) به مدت پنج

دقیقه با طلا و پلاتین پوشش‌دهی شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با بزرگنمایی‌های مختلف انجام گرفت.

آزمون پراش X (XRD)

برای انجام آزمون پراش اشعه X از پراش سنج Bruker مدل D8 Advance ساخت شرکت karlsruhe آلمان استفاده شد. برای انجام آزمون XRD ژنراتور تولید اشعه X در ۴۰kV و ۴۰mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X با طول موج ۰/۱۵۴nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابی از نمونه در دمای محیط و در محدوده زاویه 2θ = ۸۰° جمع آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آن‌ها رسم گردید. سرعت انجام آزمون ۱°/min و اندازه گام‌ها ۰/۰۲° بود.

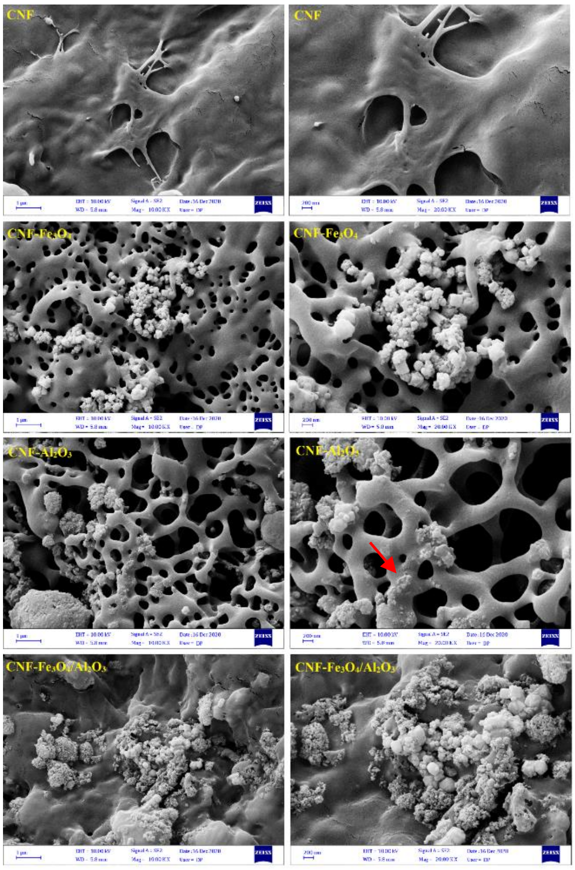
آزمون طیف سنجی (FT-IR)

برای انجام این آزمون از اسپکتروفوتومتر shimadzu 4100 ساخت ژاپن استفاده شد. حدود ۲ میلی گرم از بسترهای نانوهیبرید بصورت دستی آسیاب شده و با نسبت ۱:۱۰۰ با KBr مخلوط شده و توسط پرس به قرصی با ضخامت حدود ۱ میلی‌متر تبدیل شد. در ادامه آزمون طیف سنجی FTIR محدوده ۴۰۰۰ تا ۵۰۰ cm^{-1} و با تفکیک پذیری ۳۲ cm^{-1} انجام گرفت.

نتایج و بحث

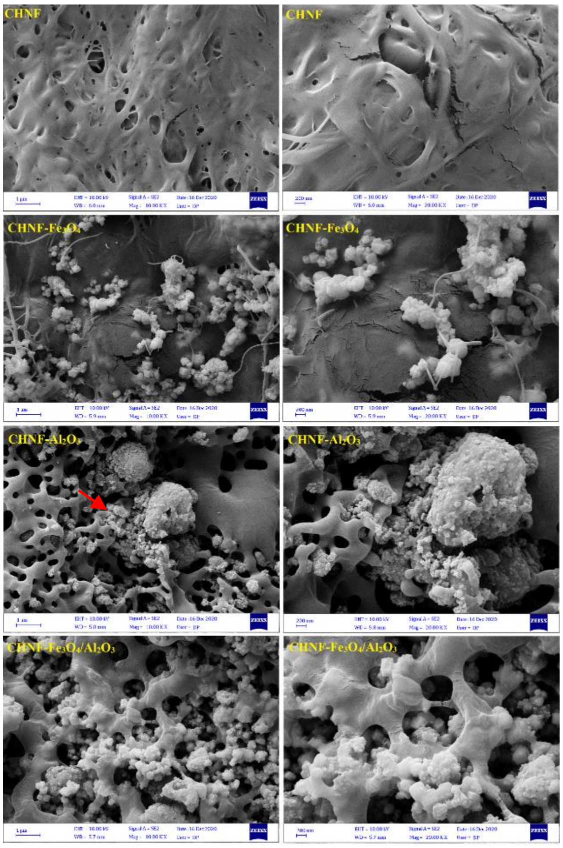
میکروسکوپ پویش الکترونی نشر میدانی (FE-SEM)

مورفولوژی نانوکاغذهای CNF و CHNF با استفاده از SEM بررسی شد و به ترتیب در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. CNF (شکل ۱) به عنوان نانو کاغذ شاهد است و یک ساختار متراکمی و در عین حال نانو الیافی را نشان می‌دهد. قطر این نانو الیاف ۶۸/۵ نانومتر بود. با افزودن نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3، ساختار متخلخل CNF افزایش یافته و باعث ایجاد سطوح اضافی می‌شود. هر دو نانوذره قادر به نفوذ به ساختار CNF بودند و تجمعی اتفاق نیفتاده است. توزیع یکنواخت بالایی در سطح نانوکاغذ وجود داشت و اتصال قوی بین نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 به سطح الیاف و مخصوصا بین نانوذرات Al_2O_3 و CNF بسیار مشهود می‌باشد که با فلش نشان داده شده است. این موضوع با نتایج تحقیقات Sriplai و همکاران (۲۰۲۰) که مورفولوژی آئروژل‌های $BC-Fe_3O_4$ و $CNF-Fe_3O_4$ را بررسی کرده بودند مطابقت داشت [۲۲]. مورفولوژی $CNF-Fe_3O_4/Al_2O_3$ نشان می‌دهد که تخلخل نانوکاغذ و نفوذ نانوذرات به سطوح داخلی الیاف کاهش یافته است. همچنین مخلوط نانوذرات اکسید فلزی، سطح CNF را به صورت توده‌های بزرگی پوشش داده‌اند. این موضوع احتمالا به دلیل تشکیل پیوند نانوذرات بین یکدیگر است که گروه‌های فعال سلولز آزاد باقی می مانند و نیروهای واندروالسی حاصل بین نانوذرات، این توده شدن را افزایش می‌دهد. نانوذره Fe_3O_4 شکل مکعبی دارد و نانوذره Al_2O_3 شکل کروی یا غیر یکنواخت را نشان می‌دهد. در نانوکاغذ تشکیل شده از $CNF-Fe_3O_4/Al_2O_3$ مورفولوژی این نانوذرات مشهود است.



شکل ۱-تصویر FE-SEM نانوکاغذ نانوفیبر سلولز باکتریایی (CNF)

در عکس ۲ مورفولوژی نانوکاغذهای CHNF دیده می‌شود. CHNF به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شده است و نشان دهنده ساختار نانوفیبری و میله‌ای شکل می‌باشد. قطر این نانوفیبریل‌ها ۵۶/۴ نانومتر می‌باشد. در اثر افزودن Fe_3O_4، آن‌ها بیشتر در قسمت سطحی CHNF قرار گرفته و تجمع نانوذرات رخ می‌دهد. تصویر SEM مربوط به $CHNF\text{-}Al_2O_3$، بیانگر ساختار متخلخل تصادفی نانوفیبرها است که نشان دهنده درهم آمیختن CHNF و نانو ذرات Al_2O_3 می‌باشد و با نتایج تحقیقات Moussout و همکاران (۲۰۱۸) که ویژگی‌های نانوکامپوزیت Al_2O_3و CHNF را بررسی کرده بودند مطابقت داشت [۲۰]. شکل منافذ عموما کروی است که با نتایج گزارش شده توسط Mohammadi و همکاران (۲۰۲۰) مطابقت داشتند [۲۱]. تخلخل CHNF مشابه CNF است و نانوذرات Al_2O_3 به داخل منافذ نفوذ کرده‌اند. زمانی که از هر دو نانوذره باهم استفاده شد، کاهش محسوسی در تجمع و تراکم نانوذرات دیده شد و نانوکاغذهای CHNF در مقایسه با نانوکاغذ CNF در اختلاط با ترکیب نانوذره Al_2O_3/Fe_3O_4 ، بهترین نتیجه را داشتند. ساختار متخلخل CHNF و نفوذ نانوذرات به آن، باعث توزیع یکنواخت نانوذرات بدون تجمع و انباشتگی شده است.

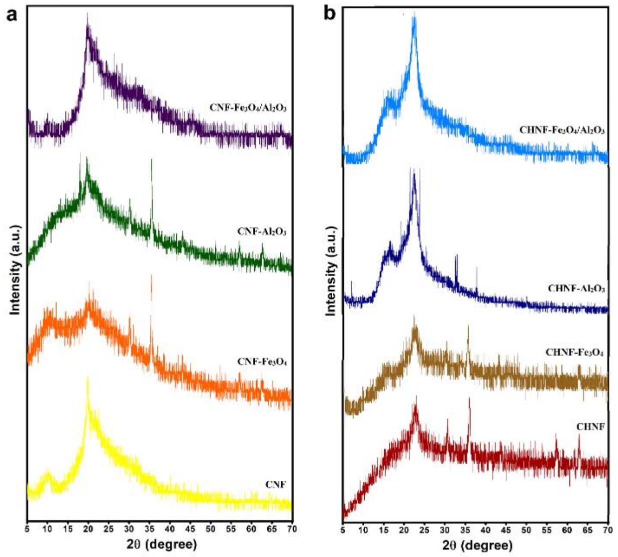


شکل ۲-تصویر FE-SEM نانوکاغذ نانوفیبرکیتوزان (CHNF)

آزمون پراش X (XRD)

ساختار کریستالی نانوکاغذهای CNF و CHNF و سازگاری آن‌ها با نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. شکل ۳، a و b به ترتیب دیفراکتوگرام مربوط به الگوی XRD نانوکاغذهای CNF و CHNF را نشان می‌دهند. پیک‌های واضحی در در ناحیه 2θ = °۱۱/۱ و °۲۱/۹ در نانوفیبر سلولز دیده می‌شوند که مربوط به بازتاب‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ ساختار صفحه کریستالوگرافی CNF می‌باشد که به نظر می‌رسد با گزارش‌های قبلی مطابقت دارد [۲۲و۱۲]. الگوهای XRD ساختار کریستالی بالای نانوکاغذ CNF کنترل را نشان می دهد. افزودن نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 به CNF باعث کاهش درجه کریستالیزاسیون شده است. در نانوکاغذ تشکیل شده از $CNF\text{-}Al_2O_3$، پیک در ناحیه 2θ =°۱۱/۱ ناپدید شده که نشان می‌دهد برخی از فعل و انفعالات رخ داده در بین CNF و نانوذره Fe_3O_4 و Al_2O_3 ، بر روی رفتار کریستالی و تبلور CNF تاثیر

گذاشته است. همچنین می‌تواند بیانگر این موضوع باشد که افزودن نانوذرات Al_2O_3 از تشکیل برخی از پیوندهای داخلی CNF جلوگیری می‌کند. Yu و همکاران (۲۰۲۰) نتایجی مشابهی را در مورد کاهش خاصیت کریستالی حین افزودن نانوذرات Fe_3O_4 به CNF را گزارش کردند [۲۳]. در اثر افزودن هر دو MNPs پیک جدیدی در ناحیه 2θ = °۲۱/۱ ظاهر شده است که مربوط به بازتاب های ۲۰۰ صفحه کریستالوگرافی است و نشان دهنده فاز بلورین اسپینل معکوس نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 می‌باشد. ساختار کریستالی جدید تشکیل شده در نانوکاغذ CNF-Fe_3O_4 با مطالعات Yu و همکاران (۲۰۲۰) هم‌سو می‌باشد [۲۳]. الگوی XRD به‌دست آمده از CHNF در شکل ۳.a نشان داده شده است. پیک‌هایی که در ناحیه 2θ =° ۲۲/۹، ۳۰/۴، ۳۵٫۸، ۵۲٫۲ و °۶۲٫۹ ظاهر شده‌اند، نشان دهنده فعل و انفعالات درون مولکولی کیتوزان است و با تحقیقات Nagahama و همکاران (۲۰۰۹) به خوبی تطابق دارد [۲۴]. گسترش پیک‌ها بعلت ساختار طبیعی آمورف CHNF می‌باشد. زمانی که نانوذرات Fe_3O_4 به CHNF اضافه شد، نسبت شدت پیک‌های CHNF اندکی کاهش یافت که نشان دهنده وجود نانوذرات Fe_3O_4 درون ساختار CHNF می‌باشد. نتایج فوق نشان‌گر کاهش کریستالیزاسیون CHNF است و این به دلیل حضور نانوذرات Fe_3O_4 درون CHNF می‌باشد. این موضوع مطابق با نتایج تحقیقات Beheshti و همکاران (۲۰۱۶) است که کامپوزیتی از CHNF و نانوذرات Fe_3O_4 برای جداسازی کروم از فاز آبی را مورد بررسی قرار داده اند [۲۵]. الگوی XRD نانوکاغذهای CHNF-Al_2O_3 و نانوکاغذ CHNF-Fe_3O_4/Al_2O_3 افزایش میزان تبلور در این دو نانوکاغذ را نشان داده است. دو پیک اول در این نانوکاغذها مربوط به CHNFاست که منجر به جابجایی اندک همراه با افزایشی در شدت پیک شده است. این مشاهدات تشکیل پیوندهای قوی‌تر مربوط به حضور نانوذره Al_2O_3 را تایید می‌کند که با نتایج SEM مطالعه حاضر وتحقیقات Moussout و همکاران (۲۰۱۸) که خواص نانوکامپوزیت CHNF و Al_2O_3 را بررسی کردند هم-خوانی داشت [۲۰]. به طور کلی ، در CHNF ، Al_2O_3 عملکرد بهتری نشان داد.



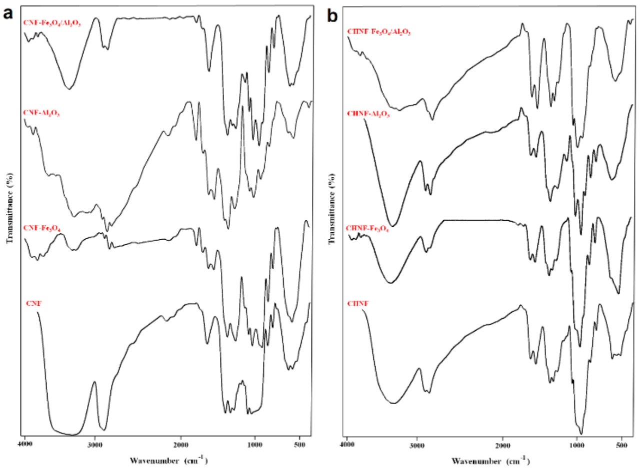
شکل ۳-پراش XRD نانوکاغذ سلولز باکتریایی (a) و نانوکاغذ کیتوزان (b)

آزمون طیف سنجی (FTIR)

طیف مادون قرمز ۸ نانوکاغذ مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. در قسمت a شکل ۴، یک پیک پهن در cm^{-1} ۳۲۷۴ است که به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسید موجود در CNF مربوط می‌باشد. پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۲۸۹۴ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-H-، پیک در cm^{-1} ۱۶۴۸ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C=O- ، پیک در cm^{-1} ۱۳۲۵ مربوط به ارتعاش کششی C-C- و پیک در cm^{-1} ۱۱۶۰ نیز مربوط به ارتعاش کششی C-O-C- می‌باشد. نانوکاغذ تشکیل شده از CNF-Fe_3O_4، تغییر بزرگی پس از افزودن نانوذره Fe_3O_4 نشان داده است. به ویژه افزایش شدت و تیزی و حرکت به سمت تعداد موج‌های بالاتر (cm^{-1} ۳۷۷۴/۳۴ و cm^{-1} ۳۶۶۹/۷۵) که نشان دهنده تعامل گروه‌های نانوذرات Fe_3O_4 با گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. با این حال شدت پیک‌های C=O-، C-C- و C-O-C- افزایش می‌یابد که تشکیل پیوندهای قطبی جدید بین نانوذرات Fe_3O_4 و CNF را تایید می‌کند. همچنین قله مشخصه‌ی مربوط به نانوذره Fe_3O_4 در cm^{-1} ۶۲۲ ظاهر شده است [۲۲،۲۶،۱۲و۲۷]. افزودن نانوذره Al_2O_3 به CNF باعث ظهور

پیک‌هایی در $3775cm^{-1}$ و $3587cm^{-1}$ شد. همچنین پیوندهای هیدروکسیل تغییراتی در شدت پیک‌ها را نشان می‌دهد و نانوکاغذ $CNF-Al_2O_3$، سه پیک در $1419cm^{-1}$ و $1588cm^{-1}$ و $1655cm^{-1}$ شناسایی شده است که می‌تواند به Al_2O_3 نسبت داده شود و به ترتیب ناشی از ویژگی‌های سطحی Al_2O_3 و پیوندهای O-H می‌باشند. . همچنین در مقایسه با نانوفیبرسلولز خالص، یک تغییر شدت بین پیک‌های $1000cm^{-1}$ تا $2000cm^{-1}$ وجو دارد که نشان دهنده برخی از فعل و انفعالات قوی بین نانوفیبرسلولز و آلومینا است. پیک $446cm^{-1}$ مربوط به پیوند Al-O می‌باشد [۲۸]. نانوکاغذ $CNF-Fe_3O_4/Al_2O_3$ در مقایسه با CNF دارای پیک‌-های متفاوتی می‌باشد و این تغییرات با هر دو نوع نانوکاغذ که دارای یکی از نانوذرات هستند در $1000cm^{-1}$ تا $1400cm^{-1}$ متفاوت است. این موضوع نشان می‌دهد که وقتی هر دو نانوذره باهم استفاده می‌شوند، پیوندهای مختلفی ایجاد می‌شود. به طور کلی اتصال شیمیایی نانوذرات به CNF تایید شده است.

در تصویر ۴.b پیک‌های مربوط به نانوکاغذ CHNF نشان داده شده است. پیک‌های موجود در $3302cm^{-1}$، $2880cm^{-1}$، $1651cm^{-1}$ و $1038cm^{-1}$، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌-های OH- ، C-H ، C=O ، C-O-C و C-O، CHNF می‌باشند [۲۹]. نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 تغییرات عمده‌ای در طیف نشان نداده‌اند. . اما مخلوط هر دو نانوذره باعث افزایش شدت پیک‌های مربوط به C=O و C-O-C و کاهش شدت در پیک های مربوط به OH- شده است. می توان گفت در تشکیل پیوند ترکیب این دو باهم اثر سینرژیک داشتند. همچنین پیک کوچکی در محدوده $3700cm^{-1}$ در هر ۳ تیمار وجود دارد که احتمالا مربوط به تاثیر نانوذرات اکسید فلزی بر روی گروه‌های N-H است که نشان دهنده تعامل گروه‌های هیدروکسیل با نانوذرات می‌باشد [۲۱]. پیوندهای شیمیایی سازگاری بین نانوذرات اکسید فلزی و نانو کاغذهای CNFوCHNF را تایید می‌کند اما به نظر می‌رسد که شدت پیوندها با CHNF بیشتر می‌باشد.



شکل ٤-طیف FT-IR نانوکاغذ سلولز باکتریایی (a) و نانوکاغذ کیتوزان (b)

نتیجه گیری

گسترش استفاده از نانوکاغذهای زیست تخریب پذیر، تمرکز پژوهشگران را برروی استفاده بهینه از ترکیبات طبیعی به جای ترکیبات سنتزی، افزایش داده است. به این منظور در مطالعه حاضر از CNF و CHNF به عنوان نانوکاغذهای طبیعی استفاده شده است و تاثیر نانوذرات اکسید فلزی Fe_3O_4 و Al_2O_3 بر روی ویژگی‌های ظاهری و شیمیایی آن‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج نشانگر این بودند که CNF اتصالات قوی و یکنواخت تری را با هر دو نانوذره به صورت جدا تشکیل داد ولی بلورینگی آن به تبع همین پیوندها، کاهش داشت. اما در نانوکاغذ $CNF- Fe_3O_4/Al_2O_3$ که هر دو نانوذره حضور داشتند، توده‌ای شدن مخلوط ذرات در سطح CNF و همچنین افزایش بلورینگی مشاهده شد. در نانوکاغذ CHNF، توده ای شدن نانوذرات Fe_3O_4 در سطح و کاهش بلورینگی گزارش شد اما در نانوکاغذ $CHNF- Fe_3O_4/Al_2O_3$، افزایش بلورینگی و همچنین پخش یکنواخت مخلوط نانوذرات مشاهده شد. در نهایت خصوصیات مورفولیژیکی و شیمیایی و سازگاری نانوکاغذ $CNF- Fe_3O_4/Al_2O_3$ مطلوب تر از CHNF و نانوکاغذهای حاوی یکی از نانوذرات بصورت جدا، گزارش شد.

منابع

[1] Zheng, M., Wang, P. L., Zhao, S. W., Guo, Y. R., Li, L., Yuan, F. L., Pan, Q. J. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction. *Carbohydrate polymers*, *195*: 525-533 (2018).

[2] Ahmadi, A., Ahmadi, P., Sani, M. A., Ehsani, A., Ghanbarzadeh, B. Functional biocompatible nanocomposite films consisting of selenium and zinc oxide nanoparticles embedded in gelatin/cellulose nanofiber matrices. *International Journal of Biological Macromolecules*, *175*: 87-97 (2021).

[3] Gopiraman, M., Bang, H., Yuan, G., Yin, C., Song, K. H., Lee, J. S., Kim, I. S. Noble metal/functionalized cellulose nanofiber composites for catalytic applications. *Carbohydrate polymers*, *132*: 554-564 (2015).

[4] Mwafy, E. A., Mostafa, A. M. Tailored MWCNTs/SnO2 decorated cellulose nanofiber adsorbent for the removal of Cu (II) from waste water. *Radiation Physics and Chemistry*, *177*: 109172 (2020).

[5] Huang, W. Chitin Nanopapers. In *Nanopapers* (pp. 175-200). William Andrew Publishing (2018).

[6] Janesch, J., Jones, M., Bacher, M., Kontturi, E., Bismarck, A., Mautner, A. Mushroom-derived chitosan-glucan nanopaper filters for the treatment of water. *Reactive and Functional Polymers*, *146*: 104428 (2020).

[7] Amjadi, S., Emaminia, S., Davudian, S. H., Pourmohammad, S., Hamishehkar, H., Roufegarinejad, L. Preparation and characterization of gelatin-based nanocomposite containing chitosan nanofiber and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, *216*: 376-384 (2019).

[8] Mallakpour, S., Azadi, E., Hussain, C. M. Environmentally benign production of cupric oxide nanoparticles and various utilizations of their polymeric hybrids in different technologies. *Coordination Chemistry Reviews*, *419*: 213378 (2020).

[9] Mohammadalinejhad, S., Almasi, H., Esmaiili, M. Simultaneous green synthesis and in-situ impregnation of silver nanoparticles into organic nanofibers by Lythrum salicaria extract: Morphological, thermal, antimicrobial and release properties. *Materials Science and Engineering: C*, *105*: 110115 (2019).

[10] lmasi, H., Jafarzadeh, P., Mehryar, L. Fabrication of novel nanohybrids by impregnation of CuO nanoparticles into bacterial cellulose and chitosan nanofibers: Characterization, antimicrobial and release properties. *Carbohydrate polymers*, *186*: 273-281 (2018).

[11] Gao, F., Xiang, M., Liao, R., Xu, Z., Wang, J. (2016, September). The experimental investigation on space charge distribution of cellulose insulation paper modified with alumina nanoparticles. In *2016 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD)* (pp. 757-760). IEEE.

[12] Zheng, Y., Yang, J., Zheng, W., Wang, X., Xiang, C., Tang, L., Wang, H. Synthesis of flexible magnetic nanohybrid based on bacterial cellulose under ultrasonic irradiation. *Materials Science and Engineering: C*, *33*(4): 2407-2412 (2013).

[13] Lu, Q., Zhang, Y., Hu, H., Wang, W., Huang, Z., Chen, D., Liang, J. In situ synthesis of a stable Fe3O4@ cellulose nanocomposite for efficient catalytic degradation of methylene blue. *Nanomaterials*, *9*(2): 275 (2019).

[14] Ma, L., Xu, Z., Zhang, X., Lin, J., Tai, R. Facile and quick formation of cellulose nanopaper with nanoparticles and its characterization. *Carbohydrate polymers*, *221*: 195-201 (2019).

[15] Toloue, E. B., Karbasi, S., Salehi, H., Rafienia, M. Evaluation of mechanical properties and cell viability of poly (3-Hydroxybutyrate)-Chitosan/Al2O3 nanocomposite scaffold for cartilage tissue engineering. *Journal of medical signals and sensors*, *9*(2):111(2019).

[16] Karamipour, A., Parsi, P. K., Zahedi, P., Moosavian, S. M. A. Using Fe3O4-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr (VI), Ni (II) and phenol from aqueous solutions. *International journal of biological macromolecules*, *154*: 1132-1139 (2020).

[17] Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T., Nishino, T. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*, *9*(6): 1579-1585 (2008).

[18] Yang, B., Wang, L., Zhang, M., Lu, Z., Tan, J., Luo, J., Lu, P. Water-resistant, transparent, uvioresistant cellulose nanofiber (CNF)–aramid nanofiber (ANF) hybrid nanopaper. *Materials Letters*, *240*: 165-168 (2019).

[19] Yang, B., Zhang, M., Lu, Z., Tan, J., Luo, J., Song, S., Zhang, Q. Comparative study of aramid nanofiber (ANF) and cellulose nanofiber (CNF). *Carbohydrate polymers*, *208*: 372-381 (2019).

[20] Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., Amechrouq, A. Al2O3/chitosan nanocomposite: Preparation,

characterization and kinetic study of its thermal degradation. *Thermochimica Acta*, *668*: 169-177 (2018).
[21] Mohammadi, M., Mirabzadeh, S., Shahvalizadeh, R., Hamishehkar, H. Development of novel active packaging films based on whey protein isolate incorporated with chitosan nanofiber and nano-formulated cinnamon oil. *International journal of biological macromolecules*, *149*: 11-20 (2020).
[21] Sriplai, N., Mongkolthanaruk, W., Eichhorn, S. J., Pinitsoontorn, S. Magnetic bacterial cellulose and carbon nanofiber aerogel by simple immersion and pyrolysis. *Journal of Materials Science*, *55*(9): 4113-4126 (2020).
[21] Yu, Y., Wang, Y., Deng, P., Zhang, T. Fe3O4@ rGO hybrids intercalated nanocellulose-based aerogels for enhanced ferromagnetic and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *137*(15): 48564 (2020).
[22] Nagahama, H., Maeda, H., Kashiki, T., Jayakumar, R., Furuike, T., Tamura, H. Preparation and characterization of novel chitosan/gelatin membranes using chitosan hydrogel. *Carbohydrate polymers*, *76*(2): 255-260 (2009).
[23] Beheshti, H., Irani, M., Hosseini, L., Rahimi, A., Aliabadi, M. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe3O4 composite nanofibers-batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, *284*: 557-564 (2016).
[24] Yin, R., Yang, S., Li, Q., Zhang, S., Liu, H., Han, J., Shen, C. Flexible conductive Ag nanowire/cellulose nanofibril hybrid nanopaper for strain and temperature sensing applications. *Science Bulletin*, *65*(11): 899-908 (2020).
[25] Abral, H., Chairani, M. K., Rizki, M. D., Mahardika, M., Handayani, D., Sugiarti, E., Ilyas, R. A. Characterization of compressed bacterial cellulose nanopaper film after exposure to dry and humid conditions. *Journal of Materials Research and Technology*, *11*: 896-904 (2021).
[26] Mahdavi, S., Jalali, M., Afkhami, A. Heavy metals removal from aqueous solutions by Al2O3 nanoparticles modified with natural and chemical modifiers. *Clean technologies and environmental policy*, *17*(1): 85-102 (2015).
[27] Yang, H., Zhang, S., Yan, J. Chitosan-Reinforced MFC/NFC Aerogel and Antibacterial Property. *Advances in Polymer Technology* (2020).

Studying of the Structural and Morphological Properties of Cellulose and Chitosan Nanofibers based Nanopapers Containing Iron Oxide and Aluminium Oxide Nanoparticles

Sama Javadadeh, Hadi Almasi *, Mohammad Alizadeh-Khaledabad

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia Iran

Abstract*:*

In this study, the effects of adding iron oxide (Fe_3O_4) and aluminium oxide (Al_2O_3) nanoparticles in the single and mixture form on the substrate of bacterial cellulose (CNF) and chitosan (CHNF) nanofibers as natural and biodegradable polymers have been investigated. In order to study the properties of the resulting nanoparticles, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy were performed. The results showed that CHNF-Fe_3O_4 / Al2O3 had the most suitable morphology and were seen without agglomeration. The XRD pattern confirms the formation of stronger bonds and better crystallization in Al_2O_3 / Fe_3O_4 containing nanoparticles for both bacterial cellulose and chitosan nanofibers. FT-IR spectroscopy also confirms the highest interaction and compatibility for nanoparticles containing mixed Fe_3O_4 / Al_2O_3 nanoparticles, especially in CNF nanopapers.

Keywords: CNF; CHNF; Fe_3O_4; Al_2O_3; Nanopaper

*Corresponding author: h.almasi@urmia.ac.ir

مقاله ۱۱۷۷

خواص فیزیکی، مکانیکی و آنتی اکسیدانی فیلم صمغ دانه بارهنگ حاوی اسانس رازیانه و نانورس

سینا اردبیلچی مرند، محمد علیزاده*، هادی الماسی

گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه ارومیه

چکیده: *فیلم های زیست تخریب پذیر خوراکی بر پایه صمغ دانه بارهنگ حاوی اسانس رازیانه و نانورس تهیه و خواص آن ها بررسی شد. مقادیر اسانس اضافه شده به فیلم ها ۰ تا ۸ و میزان نانورس ۰ تا ۵ درصد وزن پایه پلیمر در نظر گرفته شدند. تاثیر افزودنی ها (اسانس رازیانه و نانورس) بر روی خواص آنتی اکسیدانی و مکانیکی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، ضخامت و جذب رطوبت فیلم ها بررسی گردید. افزایش مقادیر اسانس در ساختار فیلم ها موجب کاهش نفوذپذیری آن ها نسبت به بخار آب و جذب رطوبت گردید. همچنین با افزایش میزان نانورس، جذب رطوبت فیلم ها افزایش پیدا کرده ولی نفوذپذیری در مقابل بخار آب کاهش یافت. فیلم های حاوی مقادیر متوسط اسانس و نانورس، بالاترین خواص آنتی اکسیدانی را نشان دادند. ضخامت فیلم ها نیز با افزایش مقادیر اسانس رازیانه افزایش یافت. هر چند که افزایش مقادیر نانورس تاثیر معنی داری بر روی ضخامت فیلم ها نداشت. خواص مکانیکی فیلم ها نیز با افزایش مقادیر نانورس بهبود یافته اما افزایش اسانس رازیانه اثر تضعیف کننده داشت. با توجه به خواص مناسب سد کنندگی ، آنتی اکسیدانی و مکانیکی این فیلم ها قابلیت استفاده به عنوان بسته بندی فعال در مواد غذایی را دارا می باشند.*

واژه های کلیدی: *فیلم زیست تخریب پذیر، صمغ دانه بارهنگ، اسانس رازیانه، نانورس*

مقدمه

در سال های اخیر، فیلم های خوراکی زیست تخریب پذیر به دلیل دارا بودن قابلیت تجزیه بیولوژیکی، سازگاری زیستی و ویژگی های ممانعت کنندگی خوب در برابر اکسیژن و بخار آب، توجهات زیادی را به خود جلب کرده اند. علاوه بر این، این نوع فیلم توانایی عملکرد به عنوان حامل ترکیبات فعال مانند ترکیبات ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی را دارد. این فیلم های فعال می توانند رشد میکروارگانیسم ها را محدود کرده، از محصولات در برابر فشارهای مکانیکی محافظت کنند و کیفیت و ماندگاری محصولات را افزایش دهند [۱و۲].

یکی از موادی که در دهه اخیر برای ساخت فیلم های خوراکی زیست تخریب پذیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است، صمغ های برگرفته از بخش های مختلف گیاهان هستند [۳]. بارهنگ (*Plantago major L.*) گیاهی دارویی است که در مناطق معتدل در سراسر جهان رشد می کند. این گیاه از خانواده Plantaginaceae بوده و در ادبیات طب سنتی ایرانی، لسان الحمل نیز نامیده می شود. این گیاه قرن ها به عنوان بهبود دهنده زخم، ضد درد ، تقویت کننده سیستم ایمنی بدن، ضد التهاب و

*malizadeh@outlook.com

آنتی اکسیدان محبوب بوده و برای بیماری های پوستی، دستگاه تنفسی و دستگاه گوارش مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیبات فعال بیولوژیکی در بارهنگ عموما شامل فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، پلی ساکاریدها، لیپیدها، مشتقات اسید فنولیک، گلیکوزیدهای ایریدوئید و ترپنوئیدها هستند [۴]. این گیاه علاوه بر خواص مختلف، دانه های ریز فراوانی تولید می کند که در حضور مقادیر مناسب رطوبت و حرارت ایجاد موسیلاژ می کنند. کربوهیدرات های موجود در موسیلاژ تولید شده از دانه های این گیاه شامل زایلوز، آرابینوز، اسید گالاکتورونیک، اسید گلوکورونیک، رامنوز، گالاکتوز و گلوکز می باشند [۵].

علیرغم مزایای استفاده از بیوپلیمرها در تولید مواد بسته بندی که شامل سازگاری با محیط زیست، زیست تخریب پذیر بودن، ارزش تغذیه ای بالا و... می باشند، این مواد دارای ضعف ها و مشکلاتی نیز در مقایسه با مواد پلیمری سنتزی بر پایه مواد نفتی هستند. طبیعت آب دوست، ویژگی های سد کنندگی ضعیف در برابر بخار و خواص مکانیکی نامناسب از عمده مشکلات فیلم های بر پایه مواد بیوپلیمری هستند [۶ و۷]. افزودن نانوذرات مختلف به ساختار فیلم ها یکی از روش هایی است که میتوان از آن ها جهت بهبود خواص مختلف فیلم ها استفاده کرد [۸ و۹]. نانورس نوعی از نانوذرات است که به دلیل کم هزینه بودن و سهولت کار با توجه به پراکندگی زیاد در محلول های پلیمری، کاندید مناسبی برای کاربردهای بسته بندی مواد غذایی است. نانورس علاوه بر تاثیر بر خواص ممانعت کنندگی در مقابل رطوبت به دلیل خواص نانو پرکنندگی، از نظر مکانیکی نیز تاثیرات مثبتی بر روی پلیمرهای مختلف می گذارد [۱۰ و ۱۱].

فیلم های فعال یکی از تکنولوژی های جدیدی هستند که در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته اند. این نوع فیلم ها می توانند دارای ترکیبات فعال مختلف بیولوژیکی و شیمیایی باشند که در نهایت منجر به افزایش ماندگاری محصولات بسته بندی شده به طرق مختلف می شوند [۱۲]. اسانس های گیاهی یکی از ترکیباتی هستند که میتوان از آن ها در تولید فیلم های فعال استفاده کرد. این مواد معمولا دارای خواص آنتی میکروبی و آنتی اکسیدانی هستند که اثرات مقابله کنندگی در برابر عوامل بیماری زای ناشی از غذا و میکروارگانیسم های مولد فساد از خود نشان می دهند [۲ و ۱۳]. رازیانه (*Foeniculum vulgare*) گیاهی است از خانواده Apiaceae که در مناطق معتدل و گرمسیری کشت می شود. اسانس بر گرفته شده از دانه رازیانه به دلیل تنوع ترکیبات فنلی و فلاونوئیدها از خواص آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی خوبی برخوردار است [۱۴].

هدف از پژوهش حاضر تولید فیلم های فعال زیست تخریب پذیر بر پایه صمغ دانه بارهنگ و بررسی خواص آنتی اکسیدانی و سد کنندگی آن ها بود.

بخش تجربی

مواد

دانه های بارهنگ و رازیانه از یک فروشگاه گیاهان دارویی تهیه شدند. اتانول (۹۶٪) از شرکت الکل کیمیا زنجان (ایران) خریداری شد. گلیسرول و α-دی فنیل-β-پیکریلیدرازیل (DPPH) از شرکت سیگما آلدریچ (آلمان) خریداری شد. نانورس از شرکت پیشگامان نانومواد ایرانیان (مشهد، ایران) خریداری شد.

استخراج اسانس رازیانه

از دستگاه کلونجر (Clevenger) برای استخراج اسانس با روش تقطیر آبی استفاده شد. ۲۰۰ گرم از دانه رازیانه خشک در ۲۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بالن ته صاف ریخته شد. تقطیر با آب به مدت ۴ ساعت ادامه یافت و سرانجام اسانس استخراج شده جدا و در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

استخراج صمغ دانه بارهنگ

روش نیکنام و همکاران (۲۰۱۹) [۱۵] برای استخراج صمغ دانه بارهنگ به کمک تیمار فراصوت به کار گرفته شد. ابتدا دانه های بارهنگ با دقت تمیز و در آب مقطر با نسبت ۱ به ۱۵ مخلوط شدند. سپس تیمار فراصوت ۴۰۰ وات به مدت ۳۰دقیقه

در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد انجام شد. سپس این مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای تشکیل موسیلاژ هم زده شد. موسیلاژ حاصل با استفاده از فیلتر های پارچه ای از دانه ها جدا شد. سرانجام، موسیلاژ با اتانول با نسبت ۱ به ۳ مخلوط شد تا صمغ رسوبی حاصل شود. در آخرین مرحله ، صمغ حاصل شسته و در داخل آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸ ساعت خشک شد.

روش تهیه فیلم ها

روش نیکنام و همکاران (۲۰۱۹) [۱۵] با کمی تغییر برای تهیه فیلم ها استفاده شد. ۱/۲ گرم صمغ بارهنگ به ۸۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد هم زده شد تا صمغ کامل حل شود. سپس نانورس (۰ تا ۵ درصد وزنی / وزنی ماده خشک پایه پلیمر) به ۲۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و تیمار اولتراسوند روی محلول انجام شد (۲۰ دقیقه). در مرحله بعد، محلول حاوی نانو رس به محلول صمغ بارهنگ اضافه شد و هم زدن در همان دما به مدت ۱ ساعت ادامه یافت. پس از آن، دمای محلول تا ۴۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته و در این دما نگه داشته شد. برای تهیه فیلم های فعال، اسانس رازیانه (۰ تا ۸ درصد وزنی/ وزنی ماده خشک پایه پلیمر) به محلول اضافه شد. بعد از هم زدن به مدت ۱ ساعت، گلیسرول (۴۰ درصد وزن پایه پلیمر) اضافه شد. سرانجام، ۵۰ میلی لیتر از محلول های فیلم بر روی پلیت های با قطر ۸ سانتی متر ریخته و برای خشک شدن کامل به یک آون (۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸ ساعت) منتقل شد. تمام نمونه های فیلم با توجه به طرح آزمایشی در مقادیر مختلف نانورس و اسانس ساخته شدند (جدول ۱). در آخرین مرحله، فیلم های خشک شده ، از سطح پلیت ها جدا شده و در دمای اتاق و در محیط تاریک برای آنالیز های فیلم ذخیره شدند.

جدول ۱. طرح آماری و متغیر های مورد استفاده در تهیه فیلم های بر پایه صمغ دانه بارهنگ

نمونه ها	متغیرها	
	اسانس رازیانه :A (w/w%)	**نانورس** :B (w/w%)
۱	۰	۰
۲	۴	۲/۵
۳	۱/۱۷	۴/۲۷
۴	۴	۲/۵
۵	۰	۲/۵
۶	۴	۲/۵
۷	۶/۸۳	۴/۲۷
۸	۴	۲/۵
۹	۶/۸۳	۰/۷۳
۱۰	۴	۰
۱۱	۱/۱۷	۰/۷۳
۱۲	۴	۵
۱۳	۸	۲/۵

آزمون های فیلم

ضخامت

ضخامت نمونه های فیلم توسط یک میکرومتر دیجیتال (Fowler، ایالات متحده آمریکا) با دقت ۰/۰۱ میلی متر اندازه گیری شد. اندازه گیری ها در ۵ نقطه تصادفی انجام شده و از میانگین آنها در محاسبات استفاده شده است.

جذب رطوبت

ابتدا فیلم ها به قطعات ۲×۲ (cm^2) برش داده شده و به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی صفر درصد در داخل دسیکاتور حاوی کلسیم سولفات ($CaSO_4$) قرار گرفتند. سپس نمونه ها پس از توزین اولیه (M_1) در دسیکاتور حاوی محلول اشباع کلسیم نیتریت با رطوبت نسبی تقریبی ۵۵ درصد در دمای محیط قرار گرفتند. نمونه ها در فواصل زمانی معین تا رسیدن به وزن ثابت (M_2) در هر نمونه توزین شدند. مقادیر جذب رطوبت در نهایت با استفاده از معادله زیر بدست آمد [۱۶]:

$$\text{جذب رطوبت} = \frac{\left(M_۲ - M_۱\right)}{M_۱} \times ۱۰۰$$

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

نفوذپذیری فیلم ها در مقابل بخار آب با استفاده از روش استاندارد ASTM E96-05 ارزیابی شد [۱۶]. ابتدا کلسیم سولفات (به مقدار ۴ گرم) در هر ویال شیشه ای مورد استفاده در این آزمایش ریخته شد و نمونه های فیلم با دقت در ویال ها مهر و موم شد. سپس، ویال ها به یک دسیکاتور حاوی محلول اشباع پتاسیم سولفات (رطوبت نسبی ۹۷٪) منتقل شدند. تغییرات وزن در فواصل زمانی خاص اندازه گیری و ثبت شد (با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱) و شیب نمودار تغییر وزن در طول زمان با رگرسیون خطی بدست آمد. میزان نرخ انتقال بخار آب (WVTR)، که به عنوان شیب قسمت خطی منحنی (گرم در ساعت) تقسیم بر مساحت ناحیه انتقال بخار آب تعریف می شود، محاسبه شد و از معادلات زیر برای بدست آوردن نفوذپذیری فیلم ها در برابر بخار آب استفاده شد:

$$WVTR = \frac{\Delta m}{A \times \Delta t}$$

$$WVP = \frac{WVTR.X}{P(R_1 - R_2)}$$

در این معادله ها، Δm (g)، Δt (h) و A (m^2) به ترتیب تغییر جرم، زمان و مساحت منطقه انتقال بخار آب فیلم هستند. در معادله دوم، X ضخامت متوسط نمونه های فیلم (متر) است. با توجه به این شرایط، مقدار [P (R1 − R2)] برابر است با ۳۱۱۵/۴۲.

تعیین خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم ها

روش الماسی و همکاران [۱۶] برای ارزیابی خواص آنتی اکسیدانی فیلم ها مورد استفاده قرار گرفت. محلول استاندارد DPPH ابتدا تهیه شد (با افزودن ۰/۰۰۴ گرم DPPH به ۱۰۰ میلی لیتر متانول). سپس ۱۰۰ میلی گرم از هر نمونه فیلم برداشته و با انجام وورتکس به مدت ۲ دقیقه در آب مقطر (۲ میلی لیتر) حل شد. پس از سانتریفیوژ محلول ها، ۱ میلی لیتر از مایع رویی برداشته و ۲/۵ میلی لیتر محلول DPPH به آن افزوده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در یک مکان تاریک و در دمای اتاق قرار گرفت. در آخرین مرحله ، جذب محلول های حاصل در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه گیری شد و درصد ظرفیت مهار رادیکال های آزاد فیلم ها با استفاده از معادله زیر تعیین شد:

$$\text{فعالیت آنتی اکسیداسیونی} = \frac{Abs_c - Abs_s}{Abs_c} \times 100$$

در این فرمول، Abs_s و Abs_c به ترتیب بیانگر مقادیر جذب نمونه مورد آزمون و جذب نمونه شاهد بودند.

آزمون مکانیکی

برای ارزیابی خواص مکانیکی فیلم ها از یک دستگاه تحلیل کششی (Instron 5566، ساخت ایالات متحده امریکا) استفاده شد. مقاومت کششیو افزایش طول در نقطه شکست نمونه های فیلم محاسبه شد. برای این منظور، ابتدا فیلم ها با قالب دمبل شکل (۰/۵ × ۸ سانتی متر مربع) بریده شده و به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵ درصد نگهداری شدند. در این آزمایش سرعت حرکت گیره بالای دستگاه ۰/۱ میلی متر بر ثانیه و فاصله بین دو گیره ۲۰ میلی متر بود.

تجزیه و تحلیل آماری

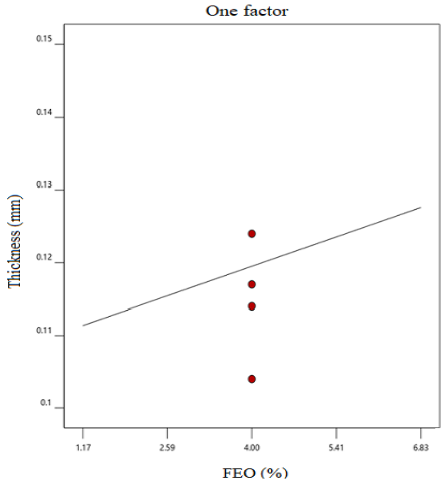
در این مطالعه، در مرحله ساخت فیلم ها از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی برای مطالعه تأثیر دو عامل کمی (غلظت های اسانس رازیانه و نانورس) استفاده شد.

نتایج و بحث

ضخامت

ضخامت نمونه های فیلم که پارامتر مهمی در ارزیابی خصوصیات مختلف فیلم ها مانند کدورت، WVP و خواص مکانیکی است، با استفاده از میکرومتر اندازه گیری شد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، افزایش مقادیر اسانس در فرمولاسیون های فیلم باعث افزایش معنی دار ضخامت فیلم های فعال می شود ($p <$ ۰/۰۵). این افزایش ضخامت فیلم ممکن

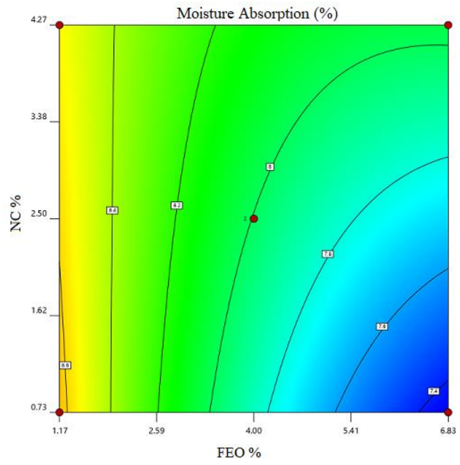
است به دلیل تشکیل فعل و انفعالات درون مولکولی ضعیف بین اجزای اسانس و صمغ دانه بارهنگ باشد. جوکی و همکاران [۱۷] گزارش دادند که افزودن اسانس پونه کوهی به فیلم های بر پایه موسیلاژ دانه به موجب افزایش ضخامت فیلم های فعال می شود که این افزایش احتمالاً به دلیل ساختارها و پیوندهای تشکیل شده مابین ترکیبات شیمیایی اسانس و موسیلاژ می باشد. اثر نانورس بر ضخامت فیلمهای PMSG معنی دار نبود. علیرغم افزایش ماده خشک با افزودن نانو رس، تشکیل ساختار فشرده به دلیل برهم کنش بهتر لایه های رس با زنجیره های پلی ساکارید دلیل تغییرات ناچیز ضخامت پس از افزودن نانو رس است. Memiş و همکاران [۱۸] نتایج مشابهی را در مورد تأثیر تقویت کننده های نانو بر ضخامت فیلم های بر پایه صمغ گزارش داده اند.



شکل ۱. تاثیر افزودن اسانس بر ضخامت فیلم های بر پایه صمغ دانه بارهنگ

جذب رطوبت

جذب رطوبت یکی از پارامترهایی است که برای ارزیابی خصوصیات سد کنندگی رطوبت فیلم ها اندازه گیری می شود. مطابق شکل ۲، افزایش درصد اسانس در فرمولاسیون های فیلم بر میزان جذب رطوبت نمونه های فیلم تأثیر کاهشی داشت. از طرف دیگر، در غلظت های بالاتر اسانس، افزایش محتوای نانورس منجر به افزایش جذب رطوبت فیلم ها شد. کاهش مقادیر جذب رطوبت با افزودن اسانس می تواند به خصوصیات آبگریزی و چربی دوستی اسانس مربوط باشد. همچنین این امر ممکن است مربوط به تشکیل پیوندهای بین اجزای اسانس و صمغ دانه بارهنگ باشد، که می تواند در دسترس بودن گروه های آمین و هیدروکسیل برای ایجاد فعل و انفعالات با آب را کاهش و یا از بین ببرد. علیزاده ثانی و همکاران [۱۹] و همچنین Priyadarshi و همکاران [۲۰] به ترتیب به نتایج مشابهی راجع به فیلم های فعال بر پایه سدیم کازئینات و کیتوزان حاوی اسانس دست یافتند. افزایش جذب رطوبت با افزودن نانو رس ممکن است به لایه های سیلیکات هیدروکسیله موجود در نانو رس نسبت داده شود که می تواند آن را به ماده ای با خواص آب دوستی تبدیل کند. این نتایج با یافته های قنبرزاده و همکاران مطابقت داشت [۱۱].



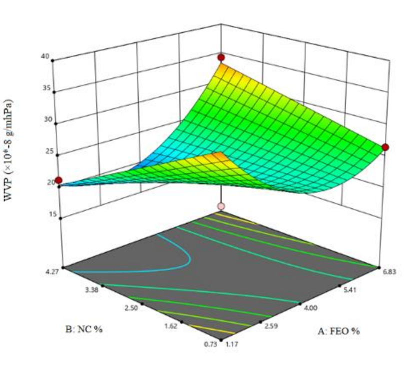
شکل ۲. تغییرات در مقادیر جذب رطوبت فیلم ها با افزودن اسانس رازیانه و نانورس

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

خصوصیات سد کنندگی فیلم ها در مقابل آب و رطوبت در کاربرد آنها به عنوان بسته بندی مواد غذایی نقش مهمی دارد، زیرا رطوبت می تواند بر کیفیت کلی غذا تأثیر منفی بگذارد و باعث ایجاد انواع تغییرات نامناسب میکروبی، فیزیکی و شیمیایی گردد. نتایج ما نشان داد که افزایش نانورس و اسانس رازیانه در ساختار فیلم ها به میزان قابل توجهی نفوذپذیری نانوکامپوزیت های فعال در برابر رطوبت را کاهش داد (شکل۳). از نانورس

معمولاً به عنوان پر کننده منافذ در مقیاس نانو در ساختار فیلم ها استفاده می شود. بنابراین، کاهش نفوذپذیری فیلم ها با افزایش مقادیر نانورس در فرمولاسیون های فیلم ممکن است به دلیل کاهش منافذ فیلم های صمغ دانه بارهنگ باشد. بعلاوه، به دلیل ساختار لایه ای نانو رس، عبور بخار آب از مسیرهای فیلم های حاوی نانورس دشوارتر می شود و در نتیجه، سرعت انتقال بخار آب از طریق فیلم نانوکامپوزیت کمتر می شود. علاوه بر این، کاهش نفوذپذیری را می توان به تشکیل فعل و انفعالات قوی بین لایه های رس و زنجیره های پلیمری صمغ دانه بارهنگ نسبت داد. یافته های تحقیق ما با مطالعات قبلی در مورد فیلم های بر پایه صمغ های مختلف، که اثرات نانورس را روی صمغ دانه شنبلیله (Memiş و همکاران، ۲۰۱۷) [۱۸]، صمغ کاملینا (Qi و همکاران، ۲۰۱۶) [۲۱] و صمغ گوار (Saurabh و همکاران، ۲۰۱۶) [۲۲] را بررسی کرده اند، مطابقت داشت.

افزایش درصد اسانس رازیانه نفوذپذیری فیلم ها در برابر بخار آب را کاهش داد. Ojagh و همکاران (۲۰۱۰) [۲۳] گزارش دادند که افزودن اسانس دارچین به فیلم های کیتوزان باعث کاهش نفوذ پذیری بخار آب در فیلم ها می شود، که احتمالاً به دلیل ماهیت آبگریز اسانس دارچین بوده است. در تحقیق دیگری، مرادی و همکاران (۲۰۱۲) [۲۴] اعلام کردند که فیلم های کیتوزان حاوی اسانس آویشن شیرازی خواص ممانعت کنندگی بهتری از فیلم های کیتوزان خالی در برابر عبور بخار آب را نشان دادند.

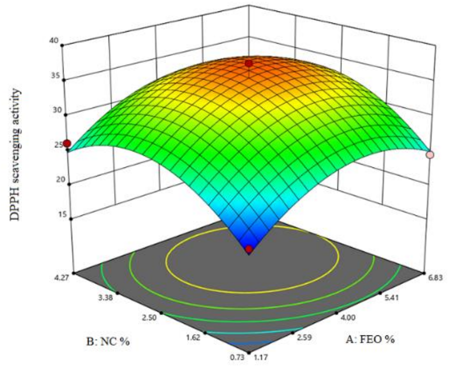


شکل ۳. تغییرات WVP با افزودن اسانس رازیانه و نانورس

خواص آنتی اکسیدانی فیلم ها

فعالیت مهار کنندگی رادیکال های آزاد DPPH ویژگی های آنتی اکسیدانی فیلم ها و پتانسیل آنها را برای استفاده به عنوان بسته بندی فعال در مواد غذایی نشان می دهد. فعالیت آنتی اکسیدانی مواد بسته بندی می تواند واکنش های اکسیداتیو را کند کرده و ماندگاری مواد غذایی بسته بندی شده را افزایش دهد. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم ها با افزایش مقادیر اسانس رازیانه افزایش یافته است. این افزایش خاصیت آنتی اکسیدانی به دلیل وجود ترکیبات زیست فعال مانند Trans Anetole، L-Fenchone، Estragole و L-limonene در اسانس رازیانه که فعالیت آنتی اکسیدانی قوی آنها تأیید شده بود، قابل پیش بینی بود [۱۴و۲۵].

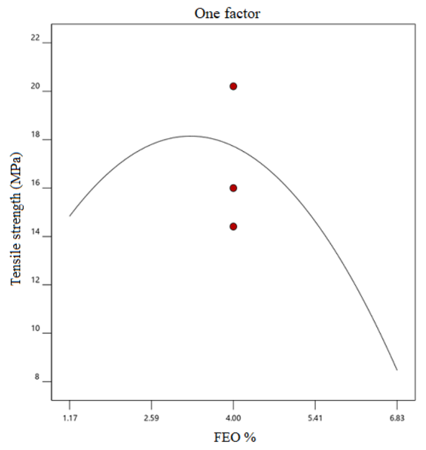
تأثیر نانورس بر فعالیت مهارکنندگی DPPH بستگی به غلظت آن داشت. در غلظت های پایین، نانورس پتانسیل آنتی اکسیدانی اسانس را کاهش داد. این ممکن است به دلیل پراکندگی بهتر نانورس در غلظت های پایین و در نتیجه بی حرکت نگه داشتن ترکیبات فعال زیستی اسانس رازیانه در داخل فضای زمینه لایه های نانورس باشد که از آزاد شدن آنها در طول آنالیز فعالیت آنتی اکسیدانی جلوگیری می کند [۱۶]. در مقدار متوسط نانورس، بالاترین پتانسیل آنتی اکسیدانی اسانس مشاهده شد، اما با افزایش میزان نانورس به ۵٪، دوباره کاهش یافت. ایجاد مسیرهای پر پیچ و خم در حضور مقادیر زیاد نانورس و کاهش میزان استخراج اسانس در طول آزمایش خواص آنتی اکسیدانی دلیل احتمالی کاهش فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم های صمغ دانه بارهنگ در غلظتهای بالای نانورس باشد.



شکل ٤. فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم ها با افزودن مقادیر مختلف متغیر ها

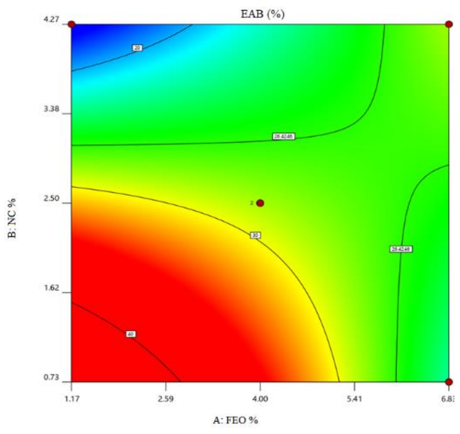
خواص مکانیکی

خواص مکانیکی یکی از پارامترهای متداولی است که برای فیلم ها مورد ارزیابی قرار می گیرد. فیلم ها باید از نظر مکانیکی تقویت شوند تا ویژگی های مورد نیاز برای بسته بندی مواد غذایی را داشته باشند. مقاومت کششی و افزایش طول در نقطه شکست پارامترهای مکانیکی محاسبه شده در مطالعه ما بودند. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، مقادیر مقاومت کششی ابتدا در غلظت های پایین اسانس افزایش یافته و سپس در غلظت های بالاتر به شدت کاهش یافت. Jouki و همکاران (۲۰۱۴) کاهش مقادیر مقاومت کششی با افزودن اسانس پونه کوهی به فیلم های موسیلاژ دانه به را گزارش کرده اند که می تواند به دلیل ساختار ناهمگن فیلم های حاوی اسانس باشد [۲۶]. Grande-Tovarو همکاران (۲۰۱۸) اعلام کرد که آب به عنوان یک نرم کننده غیرقابل کنترل برای فیلم های بر پایه هیدروکلوئیدها عمل می کند که می تواند در ساختار پلیمرها و فیلمها ، به ویژه با پیوندهای هیدروژنی ، تغییراتی ایجاد کند [۲۷]. با توجه به یافته های این مطالعه، افزایش اولیه مقاومت کششی فیلم ها با افزودن اسانس ممکن است به دلیل کاهش میزان جذب رطوبت فیلم ها باشد. سپس، در درصدهای بالاتر اسانس، مقادیر مقاومت کششی به شدت کاهش یافت که می تواند ناشی از خاصیت پلاستیسایزری اسانس باشد که در غلظت بالاتری در ماتریس صمغ دانه بارهنگ قرار دارد.



شکل ٥. مقاومت کششی فیلم ها با افزودن مقادیر مختلف اسانس رازیانه و نانورس

افزایش طول نمونه های فیلم در نقطه شکست با افزایش مقادیر نانورس و اسانس رازیانه کاهش یافت (شکل ۶). با توجه به یافته های Grande-Tovar و همکاران (۲۰۱۸) و حسینی و همکاران (۲۰۰۹)، کاهش افزایش طول نمونه ها در نقطه شکست می تواند ناشی از اثر اتصالات عرضی ناشی از فعل و انفعالات بین صمغ دانه بارهنگ و نانورس باشد که می تواند باعث ایجاد ساختار فشرده ورق مانند شود و مقادیر افزایش طول در نقطه شکست را کاهش دهد [۲۷و۲۸].



شکل ٦. افزایش طول فیلم های بر پایه صمغ دانه بارهنگ

نتیجه گیری

فیلم های فعال نانوکامپوزیتی با ترکیب اسانس رازیانه و نانورس به فیلم های بر پایه صمغ دانه بارهنگ با موفقیت ساخته شد. نتایج نشان داد که افزودن اسانس رازیانه خواص سد کنندگی در برابر آب را بهبود بخشیده اما خواص مکانیکی فیلم های صمغ دانه بارهنگ را تضعیف می کند. ترکیب نانورس اثرات اسانس رازیانه را تعدیل کرده و بر فیلم های فعال حاوی اسانس تأثیر تقویت کننده دارد. فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم های ساخته شده پتانسیل آنها را برای کاربردهای فعال بسته بندی مواد غذایی نشان داد. با توجه به یافته ها و نتایج این مطالعه، فیلم های صمغ دانه بارهنگ حاوی اسانس رازیانه و نانورس قابلیت استفاده به عنوان بسته بندی فعال نانوکمپوزیتی مواد غذایی را دارا هستند.

منابع

[1] Chawla, R., Sivakumar, S., Kaur, H. Antimicrobial edible films in food packaging: Current scenario and recent nanotechnological advancements-a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, *2*: 100024 (2021).

[2] Sani, I. K., Marand, S. A., Alizadeh, M., Amiri, S., Asdagh, A. Thermal, mechanical, microstructural and inhibitory characteristics of sodium caseinate based bioactive films reinforced by ZnONPs/Encapsulated melissa officinalis essential oil. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 31(1):* 261-271 (2021).

[3] Khezerlou, A., Zolfaghari, H., Banihashemi, S. A., Forghani, S., Ehsani, A. Plant gums as the functional compounds for edible films and coatings in the food industry: A review. *Polymers for Advanced Technologies, 32(6):* 2306-2326 (2021).

[4] Anushiravani, M., Azad, F. J., Taghipour, A., Mirsadraee, M., Afshari, J. T., Salari, R., Farshchi, M. K. The effect of Plantago major seed and Almond gum on refractory asthma: A proof-of-concept study. *Journal of Herbal Medicine, 19:* 100297 (2020).

[5] Behbahani, B. A., Shahidi, F., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., Mohebbi, M. Use of Plantago major seed mucilage as a novel edible coating incorporated with Anethum graveolens essential oil on shelf life extension of beef in refrigerated storage. *International Journal of Biological Macromolecules, 94:* 515-526 (2017).

[6] Soofi, M., Alizadeh, A., Hamishehkar, H., Almasi, H., Roufegarinejad, L. Preparation of nanobiocomposite film based on lemon waste containing cellulose nanofiber and savory essential oil: A new biodegradable active packaging system. *International Journal of Biological Macromolecules, 169:* 352-361(2021).

[7] Moradi, Z., Esmaiili, M., Almasi, H. Development and characterization of kefiran-Al2O3 nanocomposite films: Morphological, physical and mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *122:* 603-609 (2019).

[8] Amjadi, S., Almasi, H., Pourfathi, B., Ranjbaryan, S. Gelatin Films Activated by Cinnamon Essential Oil and Reinforced with 1D, 2D and 3D Nanomaterials: Physical and Release Controlling Properties. *Journal of Polymers and the Environment,* 1-11 (2021).

[9] Jahed, E., Khaledabad, M. A., Almasi, H., Hasanzadeh, R. Physicochemical properties of Carum copticum essential oil loaded chitosan films containing organic nanoreinforcements. *Carbohydrate Polymers, 164:* 325-338 (2017).

[10] Pattarasiriroj, K., Kaewprachu, P., Rawdkuen, S. Properties of rice flour-gelatine-nanoclay film with catechin-lysozyme and its use for pork belly wrapping. *Food Hydrocolloids, 107:* 105951 (2020).

[11] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Oleyaei, S. A. A novel modified starch/carboxymethyl cellulose/montmorillonite bionanocomposite film: structural and physical properties. *International Journal of Food Engineering, 10(1):* 121-130 (2013).

[12] Almasi, H., Jahanbakhsh Oskouie, M., Saleh, A. A review on techniques utilized for design of controlled release food active packaging. *Critical reviews in food science and nutrition, 1*-21 (2020).

[13] Amjadi, S., Almasi, H., Ghadertaj, A., Mehryar, L. Whey protein isolate- based films incorporated with nanoemulsions of orange peel (Citrus sinensis) essential oil: Preparation and characterization. *Journal of Food Processing and Preservation, 45(2)*: e15196 (2021).

[14] Roby, M. H. H., Sarhan, M. A., Selim, K. A. H., Khalel, K. I. Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (Foeniculum vulgare

[24] Moradi, M., Tajik, H., Rohani, S. M. R., Oromiehie, A. R., Malekinejad, H., Aliakbarlu, J., Hadian, M. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT-Food Science and Technology, 46(2):* 477–484 (2012).

[25] Diao, W. R., Hu, Q. P., Zhang, H., Xu, J. G. Chemical composition, antibacterial activity and mechanism of action of essential oil from seeds of fennel (Foeniculum vulgare Mill.). Food control, 35(1): 109-116 (2014).

[26] Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., Koocheki, A. Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids, 36:* 9-19 (2014).

[27] Grande-Tovar, C. D., Serio, A., Delgado-Ospina, J., Paparella, A., Rossi, C., Chaves-López, C. Chitosan films incorporated with Thymus capitatus essential oil: Mechanical properties and antimicrobial activity against degradative bacterial species isolated from tuna (Thunnus sp.) and swordfish (Xiphias gladius). *Journal of food science and technology, 55(10):* 4256-4265 (2018).

[28] Hosseini, M. H., Razavi, S. H., Mousavi, M. A. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan- based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. *Journal of Food Processing and Preservation, 33(6):* 727–743 (2009).

L.) and chamomile (Matricaria chamomilla L.). *Industrial crops and products, 44:* 437-445 (2013).

[15] Niknam, R., Ghanbarzadeh, B., Hamishehkar, H. Plantago major seed gum based biodegradable films: Effects of various plant oils on microstructure and physicochemical properties of emulsified films. *Polymer Testing, 77:* 105868 (2019).

[16] Almasi, H., Azizi, S., Amjadi, S. Development and characterization of pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram (Origanum majorana L.) essential oil. *Food Hydrocolloids, 99:* 105338 (2020).

[17] Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., Koocheki, A. Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids, 36:* 9–19 (2014).

[18] Memiş, S., Tornuk, F., Bozkurt, F., Durak, M. Z. Production and characterization of a new biodegradable fenugreek seed gum based active nanocomposite film reinforced with nanoclays. *International Journal of Biological Macromolecules, 103:* 669–675 (2017).

[19] Alizadeh-Sani, M., Kia, E. M., Ghasempour, Z., Ehsani, A. Preparation of active nanocomposite film consisting of sodium caseinate, ZnO nanoparticles and rosemary essential oil for food packaging applications. *Journal of Polymers and the Environment, 1–11* (2020).

[20] Priyadarshi, R., Kumar, B., Deeba, F., Kulshreshtha, A., Negi, Y. S. Chitosan films incorporated with Apricot (Prunus armeniaca) kernel essential oil as active food packaging material. *Food Hydrocolloids, 85:*158–166 (2018).

[21] Qi, G., Li, N., Sun, X. S., Shi, Y., Wang, D. Effects of glycerol and nanoclay on physiochemical properties of camelina gum-based films. *Carbohydrate Polymers, 152:* 747–754 (2016).

[22] Saurabh, C. K., Gupta, S., Variyar, P. S., Sharma, A. Effect of addition of nanoclay, beeswax, tween-80 and glycerol on physicochemical properties of guar gum films. *Industrial Crops and Products, 89:* 109–118 (2016).

[23] Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., Hosseini, S. M. H. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry, 122(1):* 161–166 (2010).

Physical, Mechanical and Antioxidant Properties of *Plantago major* Seed Gum Film Containing Fennel Essential Oil and Nanoclay

Sina Ardebilchi Marand, Mohammad Alizadeh*, Hadi Almasi

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University

Abstract*:*

Biodegradable edible films based on *Plantago major* seed gum containing nanoclay and fennel essential oil were prepared and their properties were investigated. The amounts of essential oil and nanoclay added to the films were 0 to 8 and 0 to 5% of the polymer base weight, respectively. The effects of additives (fennel essential oil and nanoclay) on antioxidant and mechanical properties, water vapour permeability, thickness and moisture absorption of films were investigated. Increasing the amounts of essential oil in the structure of the films reduced their permeability to water vapour and moisture absorption. With increasing the values of nanoclay, the moisture absorption of the films increased but the permeability to water vapour decreased. The films with medium values of nanoclay and fennel essential oil had the highest antioxidant activity. The thickness of the films was also increased by increasing amounts of fennel essential oil. However, increasing the amount of nanoclay did not have a significant effect on thickness. Furthermore, the mechanical properties of the films were improved by increasing the amount of nanoclay, but increasing the fennel essential oil had weakening effect. According to the suitable moisture barrier, antioxidant and mechanical properties, these films are potential to be used as active packaging in food.

Keywords: Biodegradable film; *Plantago major* seed gum; Fennel essential oil; Nanoclay

---

*Corresponding author: malizadeh@outlook.com

مقاله ۱۱۷۸

بررسی حذف فتوکاتالیستی تولوئن از آب به وسیله نانو ذرات $Ag_2O@g\text{-}C_3N_4$ بعنوان جاذب نفت

زهره قاضی طباطبایی*[۱]، مهراد ذریعه[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
۲- گروه مهندسی نفت، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی ، تهران، ایران

چکیده: *هیدروکربن های نفتی نظیر بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن از مهمترین محصولات نفتی هستند که در صنایع شیمیایی به وفور مورد استفاده قرار می گیرند. با توجه به اثرات نامطلوب زیست محیطی و خسارات غیر قابل جبران مواد این ترکیبات حذف موثر و کارآمد این آلاینده ها بیش از پیش مورد توجه بوده است. در تحقیق حاضر نانو لایه های کربن نیترید که یک نیمه هادی در محدوده نورمرئی است به روش تجزیه حرارتی ملامین تهیه شد و بر روی آن، نانو ذرات نقره برای افزایش کارایی فوتوکاتالیستی رسوب گذاری شد، عملکرد این جاذب در حذف تولوئن بعنوان شاخص آلودگی نفتی مورد مطالعه قرار گرفت و اثر پارامترهای مختلف بر میزان جذب از قبیل pH، زمان تماس و غلظت جاذب بررسی شد. نمونه کامپوزیت تولیدی، تولوئن را در محلول آبی تا ۹۱ درصد پس از ۴۰ دقیقه تخریب کرد. با توجه به بررسی های انجام شده کارایی بالای استفاده از این نانوکامپوزیت در حذف تولوئن از محیط های آبی تایید شد و امکان استفاده از آن در حذف آلاینده های نفتی از آب مطرح گردید.*

واژه های کلیدی: *تولوئن، کربن نیترید، اکسید نقره، فتوکاتالیست*

مقدمه

با توجه به حجم پیشرفت تکنولوژی، صنعت و استفاده گسترده از نفت و ترکیبات آن، ورود هیدروکربن های نفتی BTEX، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن، به محیط زیست امری اجتناب ناپذیراست و این آلاینده های نفتی دارای پتانسیل بالایی در آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی می باشند.گسترش آلودگی های نفتی دربخش های مختلف صنعت نفت اعم از پالایشگاه ها، خطوط حمل و نقل، مخازن ذخیره سوخت بروز سوانح، تجهیزات پالایشگاهی در سواحل دریا، سکوهای نفتی داخل آب، تصادف نفتکش ها و اضافه شدن پساب ها و رودخانه های کثیف به دریا از مهم ترین عوامل پخش هیدروکربن های نفتی در آب ها به شمار می رود [۱]. تولوئن جزیی از ترکیبات BTEX بوده که توسط سازمان WHO بعنوان یکی از مهمترین مواد سمی طبقه بندی شده است و بعنوان یک ترکیب با ریسک بالا برای محیط زیست به شمار می رود. اثرات مخرب زیست محیطی ناشی از این ترکیبات سبب گردیده است تا به عنوان یکی از اولویت های حذف آلاینده ها در محیط زیست مطرح گردند .از این رو دستیابی به تکنیک های موثر در حذف این

* z_ghazi_tabatabaei@iau-ahar.ac.ir

ترکیبات از آب یکی از مهم ترین مسایل زیست محیطی می باشد [۲].

واکنش های فتوکاتالیستی با استفاده از نیمه هادی ها و نور خورشید برای انجام واکنش ها، یک فناوری کارآمد است که به دلیل امکان دستیابی به چرخه انرژی بدون آلودگی محیط زیست مورد توجه است. طراحی و توسعه این نیمه هادی ها مبتنی بر نور خورشید بعنوان یک منبع انرژی پاک، بسیار مورد توجه است[۳].کربن نیترید (C_3N_4)، یک فتوکاتالیست موثر است که می تواند در محدوده نور مرئی عملکرد فتوکاتالیستی داشته باشد [۴]. برای افزایش عملکرد فتوکاتالیستی ترکیب این ماده با عناصر فلزی و یا غیر فلزی استفاده می شود[۵]. در این تحقیق نانوذرات نقره بر روی سطح کربن نیترید به منظور حذف تولوئن از آب رسوب داده می شود و درصد حذف تولوئن و شرایط بهینه حذف بررسی می گردد.

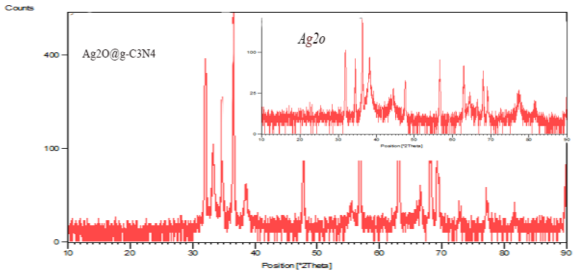
بخش تجربی

مواد بکار رفته شامل پودر ملامین ($C_3H_6N_6$) ، نیترات نقره ($AgNO_3$) با خلوص ۹۹٪ و تولوئن از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

برای سنتزپایه $g\text{-}C_3N_4$، ۱۰ گرم پودر ملامین به عنوان پیش ماده درون بوته ای قرار داده شد و تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت با شیب دمایی ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه در هوای ساکن حرارت داده شد. پس از سرد شدن، پودر زرد رنگی حاصل شد که همان $g\text{-}C_3N_4$ است. پس از سنتز کربن نیترید گرافیتی، ۰،۵ گرم از آن در ۲۰ میلی لیتر آب تحت حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه پخش شد و pH محلول سوسپانسیونی در ۸،۵ تنظیم شد. سپس ۲ مول نیترات نقره قطره قطره به آن اضافه گردید مخلوط در بشری که با فویل پوشانده شده بود به مدت نیم ساعت همزده شد. پس از آن ۰،۵ مول NaOH به آرامی به مخلوط اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای اتاق همزده شد، مخلوط سانتریفوژ و چندین بار با آب شستشو شد[۶]. جهت بررسی نمودن ساختارهای کریستالی فازهای سنتز شده از دستگاه XRD و برای مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه ها از دستگاه FE SEM استفاده شد. برای ارزیابی فتوکاتالیستی ۵۰ میلی گرم از فتوکاتالیست در ۵۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی تولوئن (۳۰۰mg/ L) پراکنده شد. سپس نمونه تحت نور مرئی توسط یک لامپ قوس زنون ۵۰۰ وات قرار گرفت. سوسپانسیون در فواصل زمانی معین خارج و فیلتر شد تا ذرات جامد از ان جدا شود. سپس میزان جذب در ۲۶۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR5000 - 15V از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

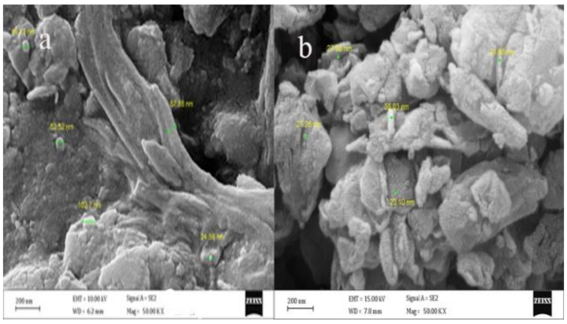
با استفاده از آنالیز XRD، نوع ساختار بلوری موجود در نانو جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس ماده مزبور را در محدوده زاویه پرتودهی (2θ) ۱۰°-۹۰°را نشان می دهد. الگوی XRD مربوط به Ag_2O دارای پیک هایی در زوایای 2θ برابر با ۳۳°، ۳۸، ۵۶،۵ مطابق با استاندارد ۱۱۰۴-۴۱-۰۰ می باشد. الگوی XRD مربوط به $Ag_2O/g\text{-}C_3N_4$ پیک های حدود ۱۳،۱ و ۲۷،۲ درجه مشاهده می شودکه به ترتیب به صفحات(۱۰۰) و (۰۰۲) و به فاز کربن نیترید با ساختار هگزاگونال نسبت داده می شود و پیک های مربوط به الگوی Ag_2O در این الگو نیز دیده می شود که سنتز نانو کامپوزیت را تایید می کند.



شکل ۱- الگوی پراش نمونه Ag_2O , Ag_2O@ $g\text{-}C_3N_4$

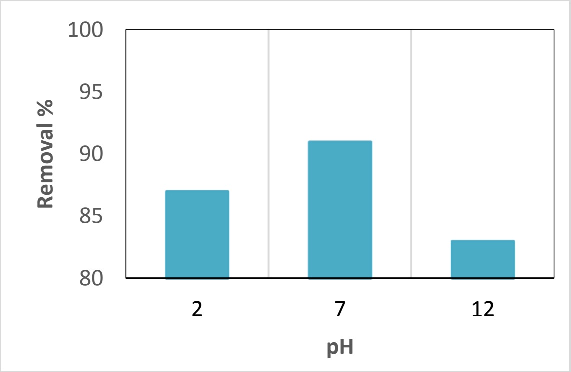
مورفولوژی $g\text{-}C_3N_4$ و $Ag_2O/g\text{-}C_3N_4$ با استفاده از آزمون FE SEM انجام شد (شکل ۲). تصاویر نشان می دهند که ترکیب سنتز شده متخلخل، دارای سطح ناصاف، زبر و پرچین است که این امر سبب بهبود عملکرد کاتالیست شده است. همچنین ، اندازه

ذرات Ag_2O در شکل ۲b در محدوده ۲۰ تا ۴۰ نانومتر رشد کرده اند که از مزایای این کاتالیست به حساب می آید.



شکل ۲- تصاویر نانوکامپوزیت FE SEM ، (a $g\text{-}C_3N_4$ و (b Ag_2O@ $g\text{-}C_3N_4$

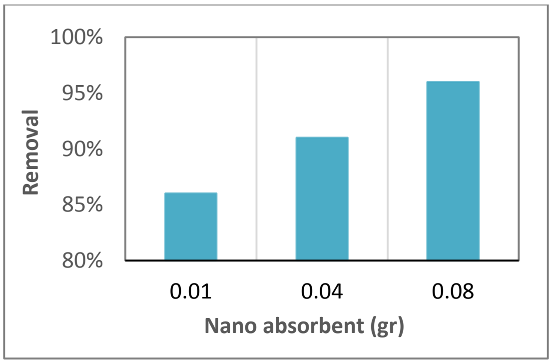
بررسی تأ ثیر pH در حذف آلاینده آلی: به منظور بررسی تأثیر pH در حذف آلاینده آلی در سه ظرف ۵۰ml از محلول ۳۰۰mg/l آلاینده را ریخته و برای تنظیم pH در محدوده اسیدی از اسید هیدروکلریک و در محیط قلیایی از هیدروکسید سدیم استفاده شد. به هرظرف ۰,۰۴ گرم نانوجاذب اضافه گردید و میزان جذب پس از ۴۰ دقیقه همزدن زیر نور uv و صاف کردن اندازه گیری شد. نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل۳- بررسی اثرpH در حذف تولوئن

در نمودار شکل ۳نتایج حاصل از اثر pH بر میزان جذب سطحی $Ag_2O/g\text{-}C_3N_4$ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار ملاحظه شد با افزایش میزان pH ظرفیت جذب سطحی کاهش می یابد. زیرا زمانی که pH افزایش می یابد بار مواد آلی طبیعی منفی شده و یک نیروی دافعه بین جاذب و آلاینده بوجود می آید که به نوبه خود باعث کاهش حذف می شود[۷]. لذا pHمناسب ۷ در نظر گرفته شد.

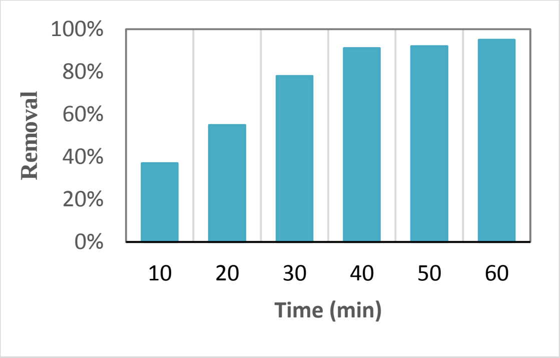
بررسی اثر غلظت نانو جاذب: به منظور بررسی اثر غلظت نانو جاذب در حذف آلاینده، محلولی با غلظت ۳۰۰mg/l ازتولوئن تهیه و مقادیر ۰,۰۱، ۰,۰۴ و ۰,۰۸ گرم از نانو جاذب سنتز شده به آن اضافه شد و پس از ۳۰ دقیقه هم زدن بر روی همزن مغناطیسی و زیر نور uv میزان جذب محلول صاف شده اندازه گیری گردید که نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل٤- بررسی اثر غلظت نانو جاذب در حذف تولوئن

با توجه به نمودارهای شکل ۴ ملاحظه می گردد که میزان حذف (راندمان) با افزایش مقدار نانو جاذب افزایش می یابد. علت این است که با افزایش مقدار جاذب در غلظت ثابت آلاینده، میزان خلل و فرج جهت بدام انداختن هیدروکربن ها افزایش می یابد و راندمان حذف افزایش می یابد.

بررسی زمان ماند: به منظور بررسی زمان تماس نانو جاذب در حذف آلاینده محلولی با غلظت ۳۰۰mg/l از آلاینده تهیه و ۰,۰۴گرم از نانو جاذب در زمان های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده و پس از صاف کردن میزان جذب محلول اندازه گیری شد. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل۵- بررسی زمان ماند در حذف تولوئن

با توجه به نمودار شکل ۵، که تأثیر زمان های تماس مختلف در حذف آلاینده می باشـــد ملاحظه می‌شـــود، با افزایش زمان تماس در صد حذف تا دقیقه ۴۰ کاملا صعودی ا ست ولی از ۴۰ تا ۶۰ افزایش اندک است، لذا بهترین زمان حذف همان ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

نتیجه گیری

در این تحقیق عملکرد فتوکاتالیســتی نانو جاذب-Ag_2O/g-C_3N_4 در حذف تولوئن از محلول های آبی مورد بررســـی قرار گرفت. شـــرایط بهینه جذب آلاینده در ۰،۰۴ گرم نانوجاذب، زمان تماس ۴۰ دقیقه و pHخنثی و میزان حذف در شـــرایط بهینه۹۱،۳ ٪ بود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر به سبب فراهم آوردن امکانات آزمایشگاهی کمال تشکر را دارند.

منابع

[1] Lin C.W., Chen L.H., Yet-Pole I., Lai C.Y. Microbial communities and biodegradation in lab-scale BTEX contaminated groundwater remediation using an oxygen-releasing reactive barrier. *Bioprocess and bio systems engineering*. *33(3):* 383- 391:(2011).

[2] Qin, C.; Huang, X.; Zhao, J.; Huang, J.; Kang, Z.and Dang, X., Removal of toluene by sequential adsorption-plasma oxidation: Mixed support and catalyst deactivation. *Journal of Hazardous Materials*. *334*: pp: 29-38:(2017).

[3] Zhao R., Li X., Su J. and Gao X., Preparation of WO_3/gC_3N_4 composites and their application in oxidative desulfurization, *Applied Surface Science*., *392:* pp. 810-816: (2017).

[4] Caudillo-Flores U., Rodríguez-Padrón D., Muñoz-Batista M.J., Kubacka A., Luque R., Fernández-García M., Facile synthesis of B/gC 3 N 4 composite materials for the continuous-flow selective photoproduction of acetone, *Green Chemistry*, *22*: 4975-4984:(2020).

[5] Borthakur S., Basyach P., Kalita L., Sonowal K., Tiwari A., Chetia P., Saikia L., Sunlight assisted degradation of a pollutant dye in water by a WO_3@ g-C3N4nanocomposite catalyst, *New Journal of Chemistry*, *44:* 2947-2960: (2020).

[6] Ji, Z. Y.; Shen, X. P.; Yang, J. L.; Xu, Y. L.; Zhu, G. X.; Chen, K. M. Graphene Oxide Modified Ag2O Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation. Eur. *J. Inorg. Chem*. *36*: 6119−6125: (2013).

[7] Zahedniya, M., Ghazi Tabatabaei, Z.,Investigation of BTEX removal from aqueous solution by single wall carbon nanotubes decorated with ZnO. *Journal of Water and Wastewater*, *29(2):* 1-11:(2018).

Investigating of Photocatalytic Removal of Toluene from Water by Ag_2O @ g-C_3N_4 Nanoparticles as an Adsorbent for Petroleum

Zohreh Ghazi Tabatabaei[*] [a], Mehrad Zarih [b]

[a] *Department of Applied Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran*
[b] *Department of Oil Engineering, Science and research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

Abstract*:*

Aromatic hydrocarbons such as Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene are the most important petroleum products that are widely used in the chemical industry. Due to the adverse environmental effects and irreparable damage to the materials of these compounds, the effective and efficient removal of these pollutants has received more attention than before. In the present study, carbon nitride nanolayers were prepared by heat decomposition of melamine and then silver nanoparticles were deposited on the surface of carbon nitride. The photocatalytic properties of the synthesized composites for the degradation of the Toluene as a toxic petroleum hydrocarbon from aqueous solution was evaluated. Batch experiments were conducted at room temperature to evaluate the optimum conditions such as the effect of pH, contact time and Ag_2O/g-C_3N_4 concentration. The produced composite samples degraded the Toluene in the water up to 91% after 40 min. This study showed that Ag_2O/g-C_3N_4 nanoparticles could be used as an effective adsorbent for the removal of Toluene from aqueous solution.

Keywords: Toluene; Carbon nitride; Silver oxide; Photocatalyst

*Corresponding author: z_ghazi_tabatabaei@iau-ahar.ac.ir

فیلم فعال زیست تخریب پذیر گلوتن حاوی اسانس گلپر و نانو ذره ی منیزیم اکسید و پلی پیرول: بررسی خواص فیزیکوشیمیایی، آنتی باکتریالی و آنتی اکسیدانی

مقاله ۱۱۷۹

منوچهر فاضلی، محمد علیزاده*، سجاد پیرسا

گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه ارومیه

چکیده: *در این مطالعه فیلم گلوتن گندم تهیه گردید. از اسانس گلپر، نانوذرات اکسید منیزیم و پلی پیرول برای اصلاح ساختار فیلم گلوتن گندم استفاده گردید. از طرح آماری باکس بنکن برای بررسی تاثیر سه فاکتور اسانس گلپر، نانوذرات اکسید منیزیم و پلی پیرول بر روی خواص فیزیکوشیمیایی فیلم استفاده شد. ویژگی های فیزیکوشیمیایی فیلم های تهیه شده مانند ضخامت، انحلال پذیری، توانایی جذب رطوبت، خاصیت آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریالی فیلم ها بررسی شد. طیف های FTIR برهمکنش های الکترواستاتیک بین گلوتن با اسانس و پلی پیرول را تایید کردضخامت، انحلال پذیری، درصد رطوبت و توانایی جذب رطوبت بیشتر تحت تاثیر اسانس بود. خاصیت آنتی باکتریال و آنتی اکسیدانی فیلم در حضور هر سه افزودنی اسانس گلپر، نانوذرات اکسید منیزیم و پلی پیرول به شدت افزایش یافت و فیلم کامپوزیت گلوتن-اسانس-اکسید منیزیم-پلی پیرول بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریال را داشت. فیلم فعال تهیه شده در برابر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس خاصیت آنتی باکتریالی بهتری نسبت به باکتری اشریشیا کلی داشت. فیلم کامپوزیتی و زیست فعال گلوتنی با داشتن خاصیت مهم آنتی باکتریالی و آنتی اکسیدانی پتانسیل استفاده به عنوان فیلم فعال در بسته بندی محصولات غذایی فساد پذیر را دارد.*

واژه های کلیدی: *گلوتن، فیلم فعال، آنتی باکتریال، زیست تخریب پذیر*

مقدمه

امروزه پلیمرهای مصنوعی بر پایه مواد نفتی به دلیل کم هزینه بودن و دسترسی آسان نقش عمده ای در زندگی روزمره فعالیت های انسانی دارند و علی رغم داشتن مزایایی همچون کارایی مکانیکی بالا و قابلیت دوخت حرارتی مناسب، به دلیل عدم تجزیه پذیر بودن باعث نگرانی های زیست محیطی شده اند که برای غلبه بر این مشکل تلاش های قابل توجهی برای تولید بسته بندی زیست تخریب پذیرشده است. پروتئین ها، پلی ساکاریدها و ترکیبات آنها بیوپلیمرهای غیر سمی مورد استفاده برای تولید مواد بسته بندی زیست تخریب پذیر هستند که امنیت غذایی برای انسان را فراهم میکنند[۱-۶]. تولید کپک و واکنشهای میکروبی و اکسیداسیون عامل اصلی فساد مواد غذایی هستند و باعث خسارات اقتصادی و باعث بیماری های جدی می شوند. برای محدود کردن میکروارگانیسم های نامطلوب و واکنش های اکسیداتیو، استفاده مستقیم از مواد ضد

*malizadeh@outlook.com

میکروبی و یا آنتی اکسیدانی در سطح مواد غذایی به دلیل غیرفعال شدن یا تبخیر عوامل فعال و مهاجرت سریع به قسمت عمده ی ماده ی غذایی توصیه نمی شود. بنابراین ارائه یک بسته بندی پایدار حاوی ماده ضد میکروبی و یا آنتی اکسیدانی در مواد بسته بندی زیست تخریب پذیر پیشنهاد می شود [۷-۹]. در سال های اخیر بسته بندی فعال مواد غذایی به دلیل توانایی کنترل فساد میکروبی محصولات غذایی فاسد شدنی گسترش فراوانی یافته است. بسته بندی فعال دارای سیستم های رهایش کنترل شده می باشد که قادر به انتشار طولانی مدت ماده ضد میکروبی یا آنتی اکسیدانی از ماتریکس پلیمری به مواد غذایی برای رسیدن به غلظت از پیش تعیین شده است و می تواند از مواد غذایی به طور مداوم محافظت نماید. تحقیقات گسترده نشان می دهد که فیلم های چند لایه به دلیل قابلیت حفظ عامل فعال در شبکه پلیمری و کنترل ترشح آن به عنوان یکی از پرکاربردترین تکنیک ها شناخته می شود [۱۰-۱۴].

گلوتن گندم به عنوان یک از منابع پروتئینی متعدد که خاصیت سد کنندگی در برابر اکسیژن و ترکیبات معطر دارند برای تهیه فیلم های زیست تخریب پذیر استفاه می شود. پروتئین گلوتن از پروتئین های گیاهی هست که از مونومر های گلیادین و از پلیمرهای گلوتنین که به ترتیب در الکل و محلول های رقیق اسید یا باز حل می شوند تشکیل شده است. گلوتن به عنوان یکی از محصولات صنعت نشاسته گندم به دلیل ویژگیهای جالب ویسکوالاستیک و قدرت تشکیل فیلم های خوب، قابلیت ایجاد اتصالات عرضی در اثر حرارت، حلالیت کم در آب، هزینه کم و در دسترس بودن مورد توجه قرار گرفته است [۱۵-۱۸]. گلوتن گندم به دلیل پیوندهای دی سولفید درون مولکولی و بین مولکولی، ماده مناسبی برای تولید پلیمرهای بسته بندی است. فیلم های گلوتنی با داشتن خاصیت ممانعت عبور از گازها مانند اکسیژن و مقاومت مکانیکی خوب و قابلیت ترکیب شدن مناسب با مواد افزودنی می تواند در بسته بندی فعال مواد غذایی به راحتی استفاده شود [۱۹-۲۲]. با وجود خواص برتر پلیمرهای زیستی آنها محدودیت هایی مثل میل زیاد ترکیبی با رطوبت، پایداری حرارتی کم، خواص مکانیکی و سد کنندگی ضعیف دارند. تحقیقات اخیر نشان می دهد که در میان نانوپرکننده های گسترده، اضافه کردن اکسیدهای فلزی در ماتریکس پلیمر علاوه بر بهبود خواص مکانیکی و سد کنندگی، ویژگی های ضد باکتری را بهبود می بخشد [۲۳]. اکسید منیزیم یک ماده معدنی جامد رطوبت دار سفید است و به عنوان نانو پرکننده برای بهبود خواص مواد استفاده می شود که به دلیل خواص جالب توجه آن از جمله ماهیت غیر سمی، قابلیت تولید مجدد، مناسب بودن برای تولید در مقیاس بزرگ، پایداری حرارتی، هزینه کم و همچنین به علت دارا بودن خواص ضد باکتریایی خوب در صنعت پزشکی و بسته بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار می گیرد [۲۴، ۲۵]. اسانس های روغنی استخراج شده از گیاهان منابع غنی از ترکیبات فعال بیولوژیکی هستند.Heracleum persicum گیاهی گل دهنده و بومی ایران است که دارای خواص آنتی اکسیدانی، ضد باکتری، ضد قارچ و ضد عفونی کننده، ضد درد، ضد تشنج، ضد التهاب، هضم کننده غذا و تنظیم کننده سیستم ایمنی بدن است و به عنوان ماده طعم دهنده در بسیاری از محصولات غذایی استفاده می شود [۲۵-۲۸].

پلیمرهای هادی الکتریسیته مانند پلی پیرول و پلی آنیلین ترکیبات غیر سمی هستند که در آب و سایر حلال های آلی محلول نیستند. این پلیمرها به دلیل داشتن خصوصیاتی مانند رسانایی الکتریکی بالا، فعالیت ضد میکروبی، آنتی اکسیدانی، زیست سازگاری خوب، تهیه و سنتز آسان، پایداری در محیط و مقاومت در برابر گرما در طراحی و ساخت حسگرهای زیستی، استخراج گرها و فیلم های بسته بندی هوشمند استفاده می شوند. با تمام ویژگی های مطلوب، پلی پیرول دارای خواص مکانیکی ضعیف و شکننده است که راه حل ممکن برای غلبه بر این مشکل ، ترکیب آن با یک پلیمر طبیعی است [۲۹-۳۳].

در این مطالعه فیلم زیست تخریب پذیر گلوتن که به اسانس گلپر، نانوذرات اکسید منیزیم و پلی پیرول اصلاح شده است تهیه گردید. فیلم تهیه شده دارای ویژگی مهم آنتی اکسیدانی و

آنتی باکتریالی می باشد و ویژگی های آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریالی باعث می شود فیلم تهیه شده به عنوان فیلم فعال در بسته بندی فعال محصولات غذایی قابلیت کاربرد داشته باشد بنابراین فیلم گلوتن-اسانس-اکسید منیزیم-پلی پیرول با خواص فیزیکوشیمیایی مناسب به عنوان فیلم فعال در این مطالعه تهیه شده و خواص فیزیکوشیمیایی آن مطالعه شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

گلوتن گندم از شرکت چی چست گلوکز استان آذربایجان غربی، واقع در ایران تهیه شد. سویه های میکروبی مورد استفاده شامل اشیرشیاکلی (Escherichia Coli) ATCC13706، استافیلوکوکوس اورئوس (Staphylococcus aureus) ATCC6538 از مرکز کلکسیون میکروارگانیسم های صنعتی تهران و محیط کشت مولر هینتون آگار از شرکت، QUELAB کانادا تهیه شدند. MgO، DPPH، $FeCl_3$ و دیگر ترکیبات شیمیایی از مرک، آلمان تهیه شد. پیرول از فلوکا، سوئیس خریداری و تا قبل استفاده کردن در جای تاریک و در دمای یخچال نگهداری شد.

استخراج اسانس گیاه گلپر

گیاه گلپر (*Heracleum persicum*) از استان گیلان تهیه و خشک شد. نمونه خشک شده دقایقی قبل استخراج اسانس برای افزایش سطح تماس آسیاب شده و در بالون ژوژه ریخته و دو سوم حجم بالون از آب مقطر پر شد و با استفاده از دستگاه کلونجر به روش تقطیر با بخار آب، اسانس گیاه گلپر گرفته شد. در نهایت اسانس بدست آمده با سولفات سدیم بی آب خشک و در ویال شیشه ای ریخته شده با فویل آلومینیوم پوشانده شد و در جای تاریک و دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

تهیه فیلم گلوتن و کامپوزیت گلوتن-اسانس-اکسید منیزیم-پلی پیرول

برای تهیه فیلم گلوتن خالص و کامپوزیت های گلوتن با اسانس-اکسید منیزیم-پلی پیرول از روش زیر استفاده گردید:

محلول گلوتن گندم توسط همزن مغناطیسی با مخلوط کردن ۳۰ گرم پودر گلوتن گندم و ۹،۹ گرم گلیسرول در ۱۳۵ میلی لیتر اتانول تهیه شد و بعد از دستیابی به محلول همگن، ۹۰ میلی لیتر آب دیونیزه به آرامی به محلول اضافه شد و تا رسیدن محلول به pH ۱۱ هیدروکسید سدیم ۰،۱ مولار به محلول اضافه شد. محلول بدست آمده در طی ۲۰ دقیقه تا ۷۵ درجه سانتیگراد گرم و در این شرایط به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول داخل فالکون ریخته و با سرعت rpm ۴۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول شفاف رویی به عنوان پایه فیلم از قسمت غیر محلول جدا شد. سه ترکیب اسانس گلپر (در محدوده غلظتی ۰ تا ۱۲ درصد)، نانوذرات اکسید منیزیم (در محدوده غلظتی ۰ تا ۴ درصد) و مونومر پیرول (در محدوده غلظتی ۰ تا ۰/۲ مولار) مطابق طرح آماری جدول ۱ به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس ۰/۳ میلی لیتر Tween 80 به عنوان یک امولسیون کننده به محلول اضافه شد و از دستگاه هموژنایزر (D9I12 شرکت هیدولف ، آلمان) برای همگن سازی محلول به مدت ۲ دقیقه و در ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. محلول نهایی تهیه شده در داخل پلیت های ۹/۵ سانتی ریخته و به مدت ۱ روز در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت ۵۰ درصد خشک شد. فیلم های حاوی مونومر پیرول به داخل ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار $FeCl_3$ انتقال داده شده و فرایند پلیمریزاسیون پلی پیرول به مدت ۲ ساعت در دمای محیط ادامه یافت (محلول در حین فرایند پلیمریزاسیون توسط شیکر هم زده میشد). درنهایت فیلم گلوتن حاوی پلی پیرول از محلول سنتزی خارج گردیده و در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. تمامی فیلم های تهیه شده در کیسه های پلاستیکی مخصوص زیپ دار تا زمان انجام آزمون های فیزیکوشیمیای در تاریکی و دما ۴ درجه سانتی گراد نگه داری شدند.

آزمون های فیزیکو شیمیایی فیلم

ضخامت

برای اندازه گیری ضخامت از میکرومتر دیجیتالی (Fowler, USA) با دقت اندازه گیری ۰٫۰۱ میلی متر استفاده شد. ضخامت فیلم ها در ۱۰ منطقه مختلف (۸ نقطه در پیرامون و۲ نقطه در مرکز) به صورت تصادفی اندازه گیری شد و میانگین ضخامت محاسبه شد. از ضخامت به دست آمده در محاسبه ی نفوذ پذیری بخار آب و تعیین مقاومت کششی استفاده شد.

انحلال پذیری

برای بدست آوردن انحلال پذیری فیلم ها، ابتدا نمونه-های اولیه فیلم در ابعاد ۲×۲سانتی متر بریده شده و به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۱۰۵□ خشک شدند. سپس قطعات فیلم به مدت ۶ ساعت در □۲۵ و در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شدند. از کاغذ صافی واتمن شماره ۱ برای جدا کردن قطعات فیلم‌های باقی مانده از آب استفاده شد. وزن باقیمانده فیلم به مدت ۲۴ ساعت در دمای □۱۰۵ خشک شد تا وزن آن ثابت شود. تفاوت اولیه و نهایی وزن فیلم ها به عنوان درصد انحلال‌پذیری با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{\mathbf{M_1} - \mathbf{M_2}}{\mathbf{M_1}} \times 100$$

M_1: وزن اولیه نمونه

M_2: وزن نمونه پس از خشک شدن

محتوای رطوبت

برای تعیین محتوای رطوبت فیلم ها، ابتدا فیلم ها در ابعاد ۳×۳ سانتیمترمربع بریده شدند. نمونه ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در داخل دسیکاتور محتوی سیکاژل با رطوبت نسبی ۵۵ ٪ و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. سپس با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ وزن اولیه ی نمونه ها اندازه گیری گردید. سپس نمونه ها در گرمخانه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. سپس مجدداً وزن نهایی نمونه ها اندازه گیری شد. درصد رطوبت فیلم ها از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{Humidity (\%)} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100$$

W_i: وزن اولیه فیلم

W_f: وزن نهایی فیلم

توانایی جذب رطوبت

برای اندازه گیری میزان جذب رطوبت فیلم ها، ابتدا نمونه هایی با ابعاد ۲×۲ سانتی متر از فیلم های خشک شده تهیه شد و سپس به مدت 24 ساعت در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم CaSO4 با RH=0 قرار داده شد. بعد از توزین اولیه، نمونه ها به دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیتریت کلسیم Ca(NO3)2 با RH=55 منتقل شدند و در دمای ۲۰–۲۵ C° مشروط شدند. سپس وزن نمونه ها در فواصل زمانی مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه گیری شد و در نهایت میزان جذب رطوبت نمونه ها با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\textit{Moisture absorption (\%)} = \frac{Wt - W0}{W0} \times 100$$

خواص مکانیکی

پارامترهای مکانیکی، از جمله tensile strength (TS) و elongation at break (EAB) فیلم ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی (Zwick/Roell model FR010, Germany) اندازه گیری شد. ابتدا نمونه ها در رطوبت نسبی RH=55% به مدت 24 ساعت مشروط شدند. سپس از هر کدام از فیلم ها سه نمونه با ابعاد ۱×۸ سانتی متر به صورت دمبلی شکل برش داده شد و در بین دو فک دستگاه قرار داده شد. فاصلهٔ اولیه بین دو فک ۵۰ میلی متر و سرعت حرکت فک بالایی ۵ میلی متر بر دقیقه تعیین و داده های به دست آمده توسط یک کامپیوتر ثبت شد.

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب

تعیین مقدار نفوذپذیری فیلم ها نسبت به بخارآب طبق استاندارد ASTM E96/E96M-14 با کمی تغییرات انجام گرفت [34]. نمونه هایی از فیلم ها در درپوش ویال های شیشه ای حاوی سولفات کلسیم (RH= 0%) با قطر متوسط ۲ سانتی متر و ارتفاع ۴,۵ سانتی متر که قطر قطعه های فیلم ها کمی بزرگتر از قطر ویال ها بود قرار داده شد. درب ویال ها پس از سفت کردن، مهر و موم شدند و همه آنها در داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم (RH= 97%) و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. هر ۲۴ ساعت (تا ۷ روز) ویال ها توزین شدند. منحنی افزایش وزن ویال ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد(Weight vs. Time). آهنگ انتقال بخار آب (WVTR) با تقسیم کردن شیب خط هر ویال به کل سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت محاسبه شد. WVP با تقسیم کردن WVTR به اختلاف فشار بخار در دو طرف فیلم و ضرب آن در ضخامت محاسبه شد و و در نهایت WVP طبق رابطه زیر بدست آمد:

$$WVP = \frac{WVTR \cdot X}{P(R1 - R2)}$$

X: ضخامت فیلم (متر)

P: فشار بخار آب خالص در 25 درجه سانتی گراد

R1: رطوبت نسبی در دسیکاتور(RH= 97%)

R2: رطوبت نسبی در داخل ویال(RH= 0%)

خاصیت آنتی اکسیدانی

برای محاسبه خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم ها، ۲۵ میلی‌گرم از هر فیلم در ۴ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۲ دقیقه حل شد. سپس ۲/۸ میلی‌لیتر از محلول عصاره فیلم با ۰/۲ میلی‌لیتر از محلول‌های متانولی DPPH ۱ میلی‌مولار مخلوط شد. محلول‌ها به مدت ۱ در ورتکس ۲۰۰۰rpm دقیقه حل شده و به مدت ۱ ساعت در مکان تاریک نگهداری شدند. کاهش جذب در ۵۱۷ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر (Model T60 UV,USA) با فرمول زیر محاسبه شد.

$$\text{Antioxidant activity (\%)} = \frac{A_b - A_s}{A_b}$$

Ab: میزان جذب نمونه شاهد (محلول‌های متانولیDPPH ۱ میلی‌مولار)

As: میزان جذب نمونه

خاصیت آنتی باکتریال

برای تعیین خاصیت ضد باکتریایی فیلم ها از روش انتشار آگار استفاده شد. نمونه های مورد نظر به شکل دیسک هایی به قطر۱۵ میلی متر برش داده شدند و سپس بر روی صفحات مولر هینتون آگار حاوی اشیرشیاکلی (Escherichia Coli) ATCC13706، استافیلوکوکوس اورئوس ATCC6538 (Staphylococcus aureus) قرار گرفتند (10^7 CFU/mL). پس از این که پلیت ها در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت انکوبه شدند، شعاع هاله های *عدم رشد باکتری* در اطراف فیلم های آنتی بیوتیکی دیسکی شکل توسط کولیس دقیق اندازه گیری شد و مساحت آن بر حسب میلی متر گزارش شد.

مطالعه طیف های FTIR

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه(FT-IR) برای بررسی ساختار شیمیایی و فعل و انفعالات ساختاری در نمونه های فیلم با دستگاه (Tensor 27, Bruker, FT-IR Germany)استفاده شد. برای تهیه نمونه ها از روش پلیت KBr استفاده شد. طیف نمونه ها در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ و در وضوح $4\ cm^{-1}$ ثبت شد.

مطالعات آماری

در این مطالعه برای بررسی تاثیر سه متغیر درصد اسانس، درصد نانوذرات اکسید منیزیم و غلظت پیرول بر روی برخی ویژگی های فیلم گلوتن-اسانس-اکسید منیزیم-پلی پیرول شامل ضخامت، محتوای رطوبت، انحلال پذیری, خواص مکانیکی و

... از طرح آماری باکس بنکن استفاده گردید (جدول ۱). سطح احتمال ۹۵ درصد در نظر گرفته شد و مقایسه میانگین ها و رسم منحنی های خطی و سه بعدی و برازش مدل های آماری با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت-۱۰ انجام شد.

جدول ۱- لیست آزمون های انجام شده بر اساس طرح آماری باکس بنکن

Run	Factor 1 A: Essence (%)	Factor 2 B: MgO (%)	Factor 3 C: Polypyrrole (M)
1	0	0	0
2	0	0	0.1
3	6	4	0.2
4	0	2	0
5	12	4	0.1
6	6	4	0
7	12	0	0.1
8	0	4	0.1
9	6	0	0
10	6	0	0.2
11	12	2	0
12	12	2	0.2
13	0	2	0.2
14	6	2	0.1
15	6	2	0.1
16	6	2	0.1

نتایج و بحث

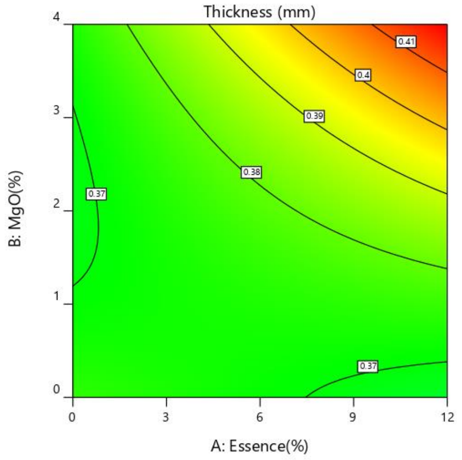
روش سطح پاسخ و مدل سازی

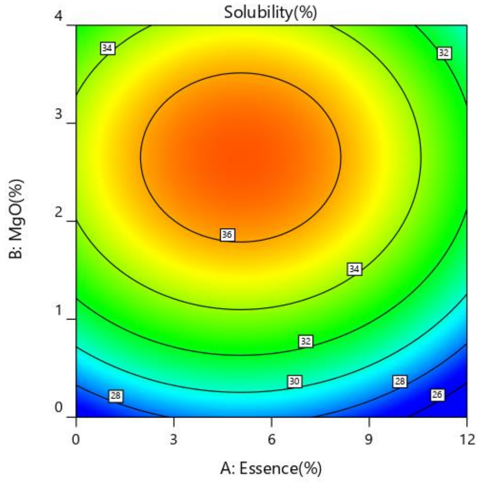
در این مطالعه برای بررسی اثر درصد اسانس، درصد نانوذرات اکسید منیزیم و غلظت پیرول بر روی برخی ویژگی های فیلم گلوتن-اسانس-اکسید منیزیم-پلی پیرول شامل ضخامت، محتوای رطوبت، انحلال پذیری، خواص مکانیکی و ... از روش آماری سطح پاسخ استفاده گردید. روش سطح پاسخ Response Surface Methodology یا به صورت اختصاری RSM ، یک مجموعه از تکنیک های آماری و ریاضیات کاربردی برای ساخت مدل های تجربی است. هدف در طرح های سطح پاسخ ، بهینه سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متأثر از چندین متغیر مستقل (متغیر های ورودی) می باشد. جدول ۳، روابط ریاضی (مدل های ریاضی) بین متغیرهای مستقل (درصد اسانس، درصد نانوذرات اکسید منیزیم و غلظت پیرول) و متغیرهای وابسته (خواص فیزیکوشیمیایی فیلم) را نشان می دهد.

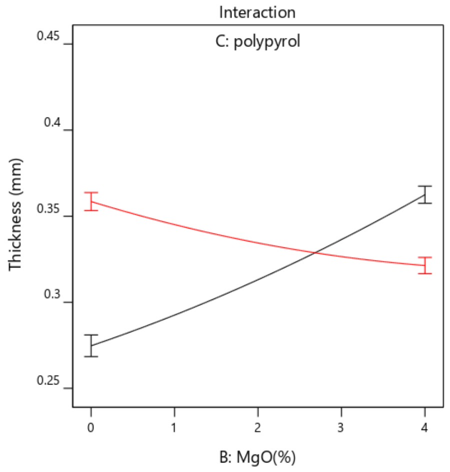
ضخامت، انحلال پذیری، محتوای رطوبت و توانایی جذب رطوبت

در فیلم های پلیمری و فیلم های بسته بندی ضخامت از اهمیت ویژه ای برخوردار است. زیرا این ویژگی فیلم برخی خصوصیات دیگر فیلم مانند انحلال پذیری، محتوای و همچنین خواص مکانیکی فیلم را تحت تاثیر قرار می دهد. در بسته بندی مواد غذایی، محصولاتی که نسبت به بخار آب حساس می باشند ضخامت فیلم بسیار مهم می باشد زیرا ضخامت فیلم نقش تعیین کننده ای در نفوذ بخار آب به داخل بسته مواد غذایی دارد. شکل ۲ منحنی های کانتور و خطی تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی ضخامت، انحلال پذیری، محتوای رطوبت و توانایی جذب رطوبت فیلم گلوتن و کامپوزیت های آن را نشان می دهد.

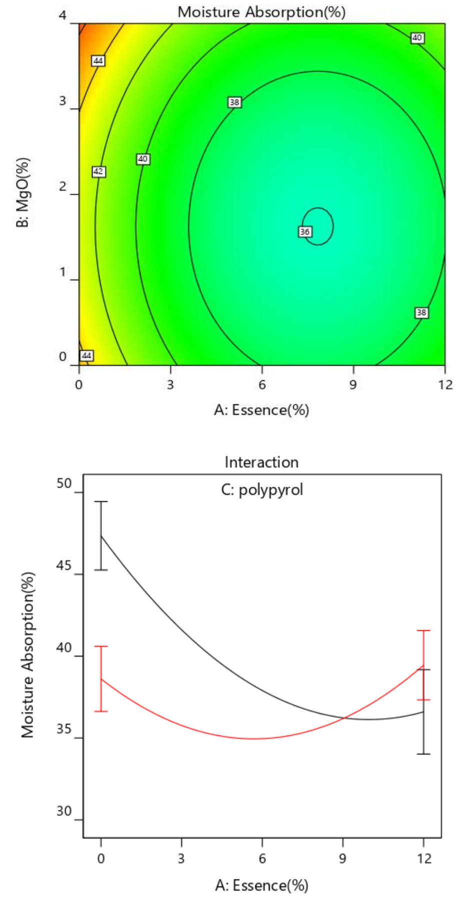
با بررسی منحنی کانتور و خطی تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی ضخامت، مشخص شد که افزودن هر سه ماده اسانس، اکسید منیزیم و پیرول به فیلم، ضخامت آن را افزایش می دهد. افزایش ضخامت فیلم در اثر افزودن هر سه ماده به این خاطر است که ماه خشک فیلم افزایش می یابد و بنابراین ضخامت نیز افزایش می یابد. همچنین نانوذرات میتوانند فضاهای خالی زنجیره های پلیمری گلوتن را پر کرده و ضخامت آن را افزایش دهند. پیرول علاوه بر این که فضاهای خالی گلوتن را پر میکند، در سطح فیلم گلوتن نیز پخش شده و در حین

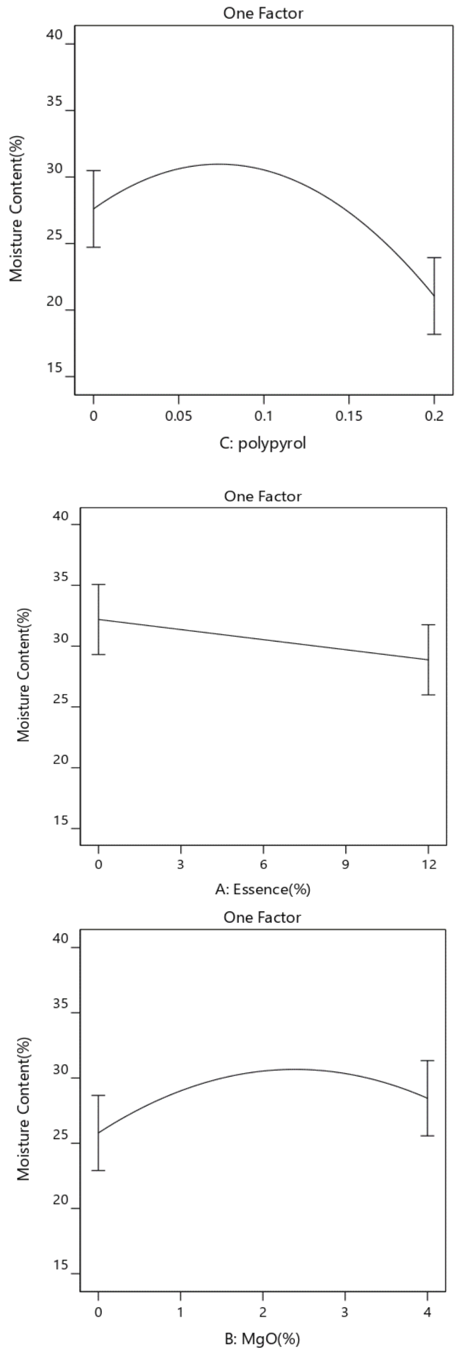






پلیمریزاسیون پلیمرهای تقریبا ضخیم پلی پیرول را در سطح فیلم تشکیل داده و منجر به افزایش ضخامت ان می شوند. بررسی منحنی انحلال پذیری و همچنین مدل ریاضی مربوط به انحلال پذیری (جدول ۲) نشان داد پلی پیرول و اسانس تاثیر معنی داری بر روی انحلال پذیری ندارد ولی اکسید منیزیم تا حدودی باعث افزایش حلالیت فیلم شده است. افزایش انحلال پذیری فیلم در حضور اکسید منیزیم احتمالا به این خاطر می باشد که نانوذرات با قرارگیری در بین زنجیره های پلیمری گلوتن انسجام زنجیره ها را کاهش داده و زمینه را برای ایجاد برهمکنش بین مولکول های گلوتن و مولکول های آب فراهم می کند. منحنی های تک فاکتوره تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی محتوای رطوبت نیز نشان داد، هیچ کدام از این سه ماده تاثیری در محتوای رطوبت فیلم ندارند. در حالیکه اسانس قدرت جذب رطوبت فیلم گلوتن را کاهش می دهد. از آنجایکه اسانس ها خاصیت آبگریزی دارند بنابراین کاهش جذب رطوبت در حضور اسانس مورد انتظار بود. Chavoshizadeh و همکاران (۲۰۲۰) فیلم گلوتن اصلاح شده با رنگدانه کلرو فیل و نانوذرات را تهیه کرده و خواص فیزیکو شیمیایی آن را بررسی کرده اند. نتایج تحقیق حاضر از لحاظ تاثیر ترکیبات آب گریز و افزودنی های نانوذره بر روی ضخامت، انحلال پذیری و محتوای رطوبت با نتایج Chavoshizadeh و همکاران مطابقت نسبی دارد [۳۵]. Guo و همکاران (۲۰۱۲) کامپوزیت های مختلف گلوتن گندم را تهیه کرده و تاثیر افزودنی های مختلف مانند زئین بر روی آن را مطالعه کرده اند که نتایج تحقیق آنها نتایج تحقیق حاضر را تا حدودی تایید می کند [۳۶].





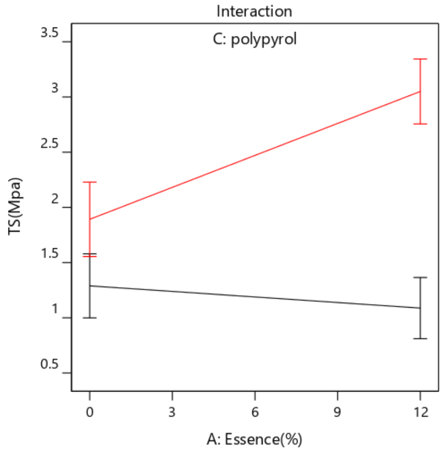
شکل ۲- منحنی های کانتور و خطی تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی ضخامت، انحلال پذیری، محتوای رطوبت و توانایی جذب رطوبت فیلم

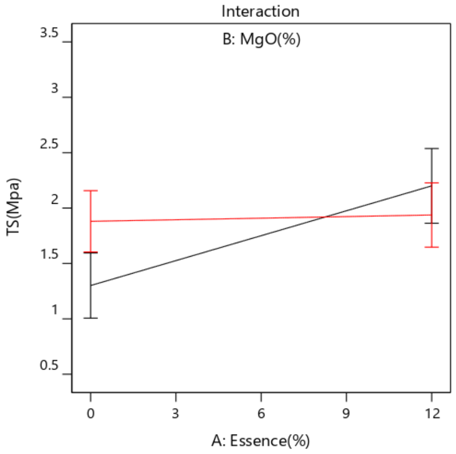
خواص مکانیکی و نفوذ پذیری به بخار آب

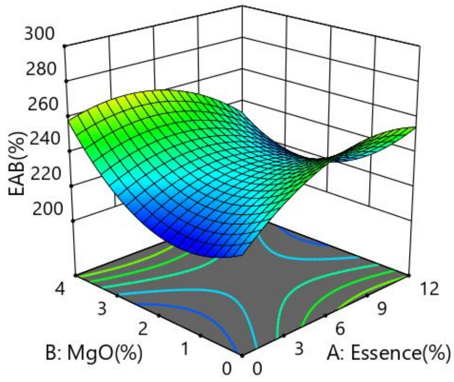
خواص مکانیکی فیلم های زیست تخریب پذیر وابستگی شدیدی به ماهیت پلیمر، شرایط تهیه فیلم و مواد افزودنی آن دارد. خواص مکانیکی مانند مقاومت کششی و کشش پذیری تاثیر بسیار زیادی در استفاده از این فیلم ها در کاربردهای صنعتی دارد. گلوتن از جمله پلیمرهای زیست تخریب پذیر هست که تقریبا خواص مکانیکی مناسبی دارد ولی برای استفاده عملی و کاربردی از این فیلم نیاز هست که به صورت کامپوزیت با سایر مواد مانند نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های تخریب پذیر تحت تاثیر خواص مکانیکی آنها قرار می گیرد. شکل ۳ منحنی های سه بعدی و خطی تاثیر

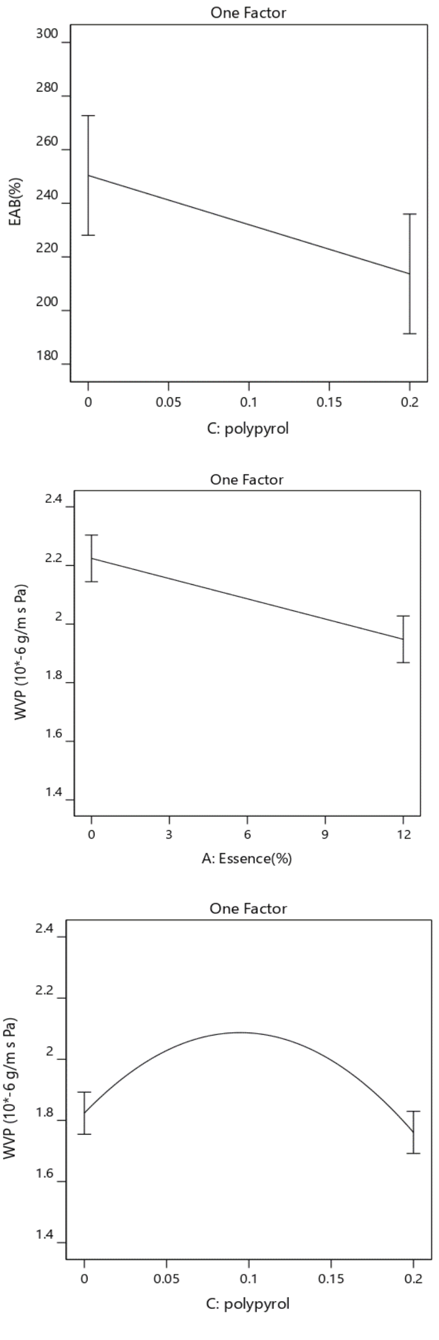
اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی خواص مکانیکی و نفوذ پذیری به بخار آب فیلم گلوتن و کامپوزیت های آن را نشان می دهد. بررسی منحنی های خواص مکانیکی نشان می دهد که افزودنی های اسانس، نانوذره و پلی پیرول تاثیر معنی داری بر روی مقاومت کششی فیلم ندارد ولی کشش پذیری فیلم تاحدودی تحت تاثیر افزودنی های فیلم قرار می گیرد به طوری که اسانس و نانوذرات اکسید منیزیم، کشش پذیری فیلم را به طور معنی داری افزایش می دهند. افزایش کشش پذیری فیلم گلوتن در حضور اسانس احتمالا به این خاطر است که اسانس با ماهیت روغنی خود در زنجیره پلیمری گلوتن نقش پلاستی سایزر را بازی کرده و خاصت کشش پذیری فیلم را افزایش داده است. در مورد اینکه نانوذرات اکسید منیزیم باعث افزایش نسبی کشش پذیری فیلم شده است، می توان گفت که نانوذرات با قرارگیری در بین زنجیره های پلیمری گلوتن انسجام زنجیره ها را کاهش داده و زمینه را برای ایجاد برهمکنش بین مولکول های گلوتن و مولکول های آب فراهم می کند و خود مولکول های آب نقش پلاستی سایزری بازی کرده و کشش پذیری فیلم را افزایش می دهد.

بررسی منحنی های نفوذ پذیری به بخار آب نشان داد که پلی پیرول، اسانس و نانوذره ویژگی نفوذ پذیری به بخار آب فیلم را تحت تاثیر قرار نداده است. بررسی تحقیقات مشابه نشان داده است که نفوذ پذیری به بخار آب فیلم ها تحت تاثیر افزودنی هایی مانند نانوذرات، اسانس ها و عصاره قرار می گیرد. دلیل اینکه نتایج این تحقیق با نتایج تحقیقات مشابه همخوانی ندارد می تواند به ماهیت و نوع گلوتن استفاده شده، نوع نانذرات استفاده شده و همچنین نوع اسانس ارتباط داشته باشد. به عنوان مثال Olabarrieta و همکاران (۲۰۰۶) تاثیر مونت موریلنیت بر روی نفوذ پذیری به بخار آب و خواص مکانیکی فیلم را بررسی کرده و تاثیر نانوذرات بر روی خواص مکانیکی فیلم را تایید کرده اند [۳۷].







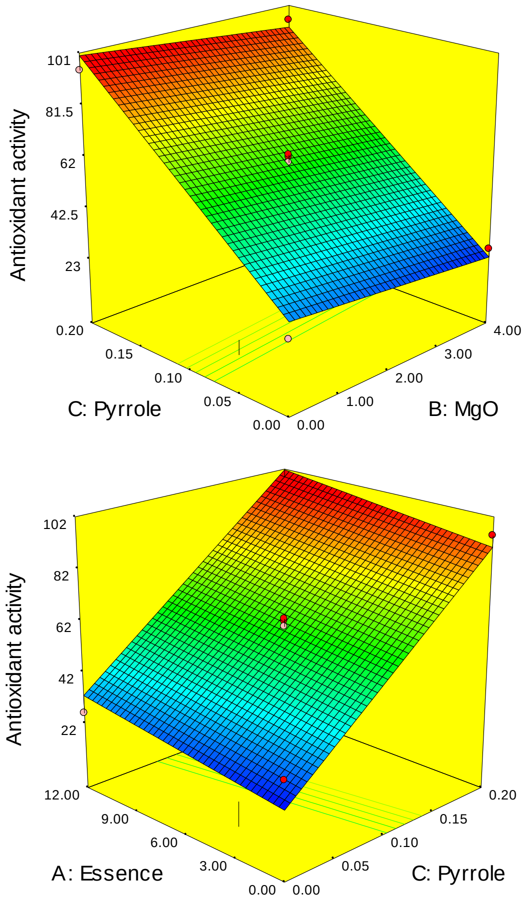


شکل ۳- منحنی های سه بعدی و خطی تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی خواص مکانیکی و نفوذ پذیری به بخار آب فیلم

خاصیت آنتی اکسدانی و آنتی باکتریالی

پلی پیرول از جمله پلیمرهای هادی الکتریسیته هست که قابلیت سازگاری مناسبی با پلیمرهای زیست تخریب پذیر دارد و میتواند خواص فیزیکو شیمیایی، الکتریکی، آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریالی فیلم ها را تغییر دهد. خاصیت آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریالی پلی پیرول در مطالعات پیشین تایید شده است. اسانس ها نیز به خاطر داشتن ترکیبات پلی فنولی خاصیت آنتی اکسیدانی دارند زیرا حلقه های فنلی این ترکیبات توانایی جذب رادیکال های آزاد را دارند و میتوانند رادیکال های آزاد را غیر فعال سازند و به این ترتیب خاصیت آنتی اکسیدنی داشته باشند. شکل ۴ منحنی های سه بعدی تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی خواص آنتی باکتریالی و آنتی اکسیدانی فیلم های گلوتن را نشان می دهد. افزودن پلی پیرول به شدت مقاومت الکتریکی فیلم را کاهش داده است و یا به عبارت دیگر هدایت الکتریکی را افزایش داده است. بررسی منحنی های سه بعدی خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم، نشان داد که نانوذرات اکسید منیزیم تاثیر معنی داری بر روی خاصت آنتی اکسیدانی فیلم ندارد در حالیکه اسانس و پلی پیرول خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم را افزایش می دهند. در مقایسه تاثیر اسانس و پلی پیرول بر روی خاصیت آنتی اکسیدانی مشخص شد که تاثیر پلی پیرول در افزایش خاصیت آنتی اکسیدانی بسیار بیشتر از اسانس می باشد. خاصیت آنتی اکسیدانی پلی پیرول از دو جهت قابل بررسی می باشد، وجود حفرات الکتریکی بار مثبت بر روی زنجیره رنی پلی پیرول توانایی جذب رادیکال های آزاد را دارد که باعث خاموشی رادیکال های آزاد شده و خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم را به شدت افزایش می دهد. همچنین وجود حفرات فیزیکی ریز موجود در ساختار پلی پیرول توانایی جذب فیزیکی رادیکال های آزاد را دارد. تقریبا اکثر اسانس ها به دلیل داشتن حلقه های پلی فنولی تونایی غیر فعال سازی رایکال های آزاد را داشته و باعث ایجاد خاصیت آنتی اکسیدانی در فیلم های حاوی اسانس می شوند. Bideau و همکاران (۲۰۱۷) فیلم کامپوزیت سلولوز/پلی پیرول را سنتز کرده و خاصیت آنتی اکسیدانی آن را بررسی کرده اند. آنها خاصیت آنتی اکسیدانی پلی پیرول را تایید کرده اند که نتایج تحقیق حاضر را تایید می کند [۳۸]. WU و همکاران (۲۰۰۷) در تحقیقی خاصیت آنتی اکسیدانی چند اسانس را بررسی کرده اند آنها گزارش کردند

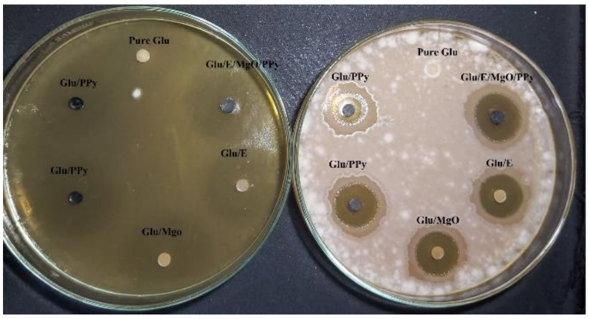
که اکثر اسانس ها خاصیت آنتی اکسیدانی دارن که نتایج تحقیق حاضر را تایید می کند [۳۹].



شکل ٤- منحنی های سه بعدی تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی خواص آنتی اکسیدنی فیلم های گلوتن

یکی از مهمترین ویژگی های فیلم های فعال خاصیت آنتی باکتریالی آنهاست. خاصیت آنتی باکتریالی فیلم های فعال زمانی اهمیت خود را نشان می دهد که در بسته بندی مواد غذایی فساد پذیر استفاده شوند. فیلم های فعال آنتی باکتریال استفاده شده در بسته بندی محصولات غذایی با مهار رشد باکتری ها فساد ماده غذای را به تاخیر انداخته و باعث افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی می شود. شکل ۵ هاله عدم رشد دو نوع باکتری گرم منفی (اشریشیا کلی) و گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس) در حضور فیلم گلوتن و کامپوزیت های آن را نشان می دهد. همانطور که مشخص است فیلم گلوتن خالص خاصیت آنتی باکتریالی خاصی نسبت به هیچ کدام از باکتری ها ندارد. افزودن هر سه ماده اسانس، اکسید منیزیم و پلی پیرول باعث ایجاد خاصیت آنتی باکتریالی در فیلم گلوتن شده است. در مقابل هر دو نوع باکتری خاصیت آنتی باکتریالی پلی پیرول بیشتر از اسانس و آن هم بیشتر از اکسید منیزم می باشد. بیشترین هاله عدم رشد باکتری (بیشترین خاصیت آنتی باکتریالی) در فیلم گلوتن حاوی هر سه ماده اسانس، اکسید منیزیم و پلی پیرول مشاهده می شود که نشان می دهد این سه ماده اثر هم افزایش داشته و اثر همدیگر را تقویت کرده اند. همچنین خاصیت آنتی باکتریالی فیلم های گلوتنی حاوی اسانس، اکسید منیزیم و پلی پیرول در برابر باکتری گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس) بیشتر از باکتری گرم منفی (اشریشیا کلی) بوده است که علت این پدیده به ساختار دیواره سلولی باکتری ها مربوط می باشد. باکتری های گرم مثبت نسبت به باکتری های گرم منفی دیواره سلولی ساده تری دارد. به عبارت دیگر ساختار فیزیکی و شیمیایی باکتری های گرم منفی پیچیده تر می باشد و عوامل آنتی باکتریال توانایی کمتری به نفوذ به داخل سلول باکتری های گرم منفی دارند و بنابراین توانایی کمتری در غیر فعال سازی آنها دارند. در حالیکه باکتری های گرم مثبت دیواده ساده تری درند و عوامل آنتی باکتریال به راحتی نفوذ کرده و باکتری را غیر فعال می سازند. پوشش سلولی گرم منفی‌ها یک ساختمان چندلایه‌ای و بسیار پیچیده است. غشای سیتوپلاسمی که در باکتری‌های گرم منفی، غشای داخلی نامیده می‌شود به وسیله یک ورقه مسطح از پپتیدوگلیکان پوشیده می‌شود که به یک لایه پیچیده به نام غشای خارجی به آن متصل می‌گردد. یک کپسول خارجی یا لایه S نیز ممکن است وجود داشته باشد. فضای بین غشای داخلی و خارجی به نام فضای پری پلاسمیک نامیده می‌شود. در مقایسه با باکتری‌های گرم مثبت، گرم منفی‌ها به خاطر دیواره نفوذ ناپذیرشان به آنتی‌بیوتیک‌ها مقاوم‌ترند. خاصیت آنتی باکتریالی پلی پیرول احتمالا به این خاطر هست که سطح پلی پیرول از بارهای الکتریکی مثبت و منفی و

همچنین حفرات الکتریکی پر شده است که این بارهای الکتریکی میتوانند با بار الکتریکی نسبی سطح باکتری برهمکنش های الکترواستاتیکی برقرار کرده و عملکرد باکتری را مختل سازند. Ramirez و همکارن (۲۰۱۹) خاصیت آنتی باکتریالی پلیمرهای اصلاحشده با پلی پیرول را بررسی کرده اند. آنها گزارش کرده اند که پلی پیرول به شدت خاصیت آنتی باکتریالی دارد که نتایج تحقیق حاضر را تایید می کند [۴۰]. Jin و همکاران (۲۰۱۱) خاصیت آنتی باکتریالی نانوذرات اکسید منیزیم را بررسی کرده اند. نتایج تحقیق حاضر با نتایج Jin و همکاران همخوانی مناسبی دارد [۴۱].

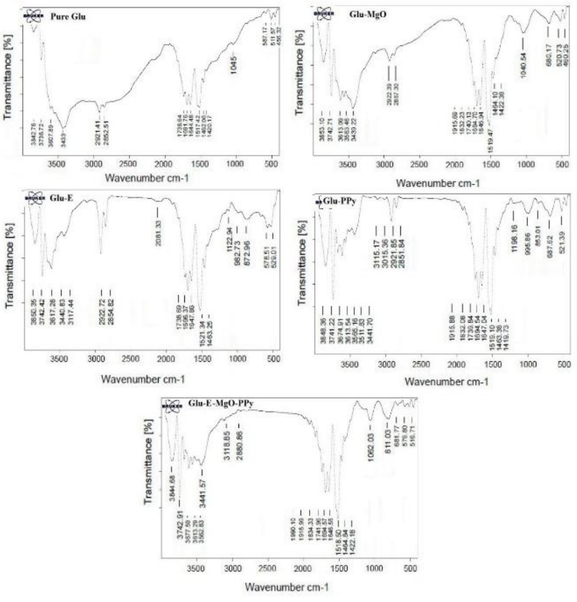


شکل ۵- تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی خاصیت آنتی باکتریال فیلم های گلوتنی

طیف های FTIR فیلم های گلوتنی

برای بررسی ساختار شیمیای فیلم ها، طیف های FTIR فیلم گلوتن و کامپوزیت های آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی طیف FTIR فیلم گلوتن خالص نشان داد، پیک ۳۴۳۳ مربوط به ارتعاشات گروه های OH و NH می باشد. در این طیف پیک ۲۹۲۱ و ۲۸۵۲ مر بوط به ارتعاشات $-CH_2-$ آلکانی می باشد. پیک شارپ ۱۵۱۷ ارتعاشات گروههای N-O و N=O را نشان می دهد. پیک شارپ ۱۶۱۴ نیز ارتعاشات $R-NH_2$ را تایید می کند. پیک ۱۰۴۵ نیز ارتعاشات R_2-NH را نشان می دهد. پیک ۱۷۳۸ نیز ارتعاشات گروههای -R-CO را تایید می کند. بررسی طیف گلوتن-اسانس نشان داد که طیف این فیلم با طیف گلوتن خالص تفاوت چندانی ندارد و فقط پیک های مربوط به گلوتن خالص به عدد های موجی متفاوتی شیف ضعیف داده اند که این مسئله نشان می دهد برهمکنش های الکترواستاتیک خیلی ضعیفی بین گلوتن و اسانس اتفاق افتاده است و برهمکنش اصلی بین گلوتن و اسانس به صورت فیزیکی بوده است. همچنین در طیف فیلم گلوتن-اسانس پیک های جدیدی در ناحیه ۸۸۲ و ۸۷۲ ظاهر شده است که این پیک ها مربوط به ارتعاشات حلقه های پلی فنولی اسانس می باشد که حضور اسانس در ساختار فیلم را تایید می کند. طیف گلوتن-اکسید منیزیم نیز نشان می دهد که طیف این فیلم با طیف گلوتن خالص تفاوت چندانی ندارد و فقط پیک های مربوط به گلوتن خالص به عدد های موجی متفاوتی شیف داده اند که برهمکنش های الکترواستاتیک ضعیف بین گلوتن و اسانس تایید می شود. همچنین در طیف فیلم گلوتن-اکسید منیزیم پیک جدیدی در ناحیه ۶۸۰ ظاهر شده است که این پیک مربوط به ارتعاشات خارج از صفحه $=CH_2$ می باشد که این نوع ارتعاشات احتمالا به خاطر حضور اکسید منیزیم در ساختار فیلم می باشد. طیف گلوتن-پلی پیرول و گلوتن-اسانس-اکسید منیزیم-پلی پیرول نسبت به طیف گلوتن خالص بسیار متفاوت می باشد و پیک های مربوط به گروههای عاملی مختلف در گلوتن خالص به عددهای موجی بسیار متفاوتی در این دو فیلم شیفت داده اند که این مسئله برهمکنش های بسیار قوی الکترواستاتیکی بین گلوتن و پلی پیرول را نشان می دهد. نکته مهمی که در طیف های گلوتن و کامپوزیت های آن وجود دارد این است که معمولا پیک مربوط به OH و NH در محدوده عدد موجی ۳۳۰۰ تا ۳۵۰۰ به صورت یک پیک پهن ظاهر می شود، در حالیکه در طیف های گلوتن و کامپوزیت های آن در ناحیه ۳۳۰۰ تا ۳۵۰۰ پیکهای شارپ زیادی دیده می شود که احتمالا این پیک ها به این خاطر هست که در ساختار گلوتن، اسانس و پلی پیرول و کامپوزیت های آنها انواع مختلف گروهای OH و NH وجود دارد ه باعث میشود چندین پیک در نزدیکی هم ظاهر شوند. Li و همکاران (۲۰۰۶) ساختار شیمیایی گلوتن را با FTIR مورد بررسی قرار داده اند که آنها نتایج تحقیق حاضر را تایید می

کند [۴۲]. Yanping در سال ۲۰۰۶ ساختار شیمیایی کامپوزیت های گلوتن و گلوتن اصلاح شده را بررسی کرده اند. نتایج تحقیق حاضر با نتایج Yanping مطابقت خوبی نشان می دهد [۴۳].



شکل۶. طیف های FTIR

نتیجه گیری

در این مطالعه فیلم گلوتن حاوی اسانس گلپر، نانوذرات اکسید منیزیم و پلی پیرول تهیه گردیده و ویژگی های فیزیکوشیمیایی فیلم های تهیه شده مانند ضخامت، انحلال پذیری، توانایی جذب رطوبت، خاصیت آنتی اکسیدانی، آنتی باکتریالی و خواص مکانیکی فیلم ها مورد بررسی قرار گرفت. طیف های FTIR برهمکنش های الکترواستاتیک بین گلوتن با اسانس و پلی پیرول را تایید کرد. نتایج نشان داد افزودن هر سه ماده اسانس، اکسید منیزیم و پیرول به فیلم، ضخامت آن را افزایش می دهد. پلی پیرول و اسانس تاثیر معنی داری بر روی انحلال پذیری ندارد ولی اکسید منیزیم تا حدودی باعث افزایش حلالیت فیلم شده است. منحنی های تک فاکتوره تاثیر اسانس، اکسید منیزیم و پیرول بر روی محتوای رطوبت نیز نشان داد، هیچ کدام از این سه ماده تاثیری در محتوای رطوبت فیلم ندارند. افزودنی های اسانس، نانوذره و پلی پیرول تاثیر معنی داری بر روی مقاومت کششی فیلم ندارد ولی کشش پذیری فیلم تاحدودی تحت تاثیر افزودنی های فیلم قرار می گیرد به طوری که اسانس و نانوذرات اکسید منیزیم، کشش پذیری فیلم را به طور معنی داری افزایش می دهند. بررسی منحنی های سه بعدی خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم نشان داد که نانوذرات اکسید منیزیم تاثیر معنی داری بر روی خاصت آنتی اکسیدانی فیلم ندارد در حالیکه اسانس و پلی پیرول خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم را افزایش می دهند. در مقایسه تاثیر اسانس و پلی پیرول بر روی خاصیت آنتی اکسیدانی مشخص شد که تاثیر پلی پیرول در افزایش خاصیت آنتی اکسیدانی بسیار بیشتر از اسانس می باشد. فیلم گلوتن خالص خاصیت آنتی باکتریالی خاصی نسبت به هیچ کدام از باکتری ها (گرم مثبت و گرم منفی) ندارد. افزودن هر سه ماده اسانس، اکسید منیزیم و پلی پیرول باعث ایجاد خاصیت آنتی باکتریالی در فیلم گلوتن شده است. در مقابل هر دو نوع باکتری خاصیت آنتی باکتریالی پلی پیرول بیشتر از اسانس و آن هم بیشتر از اکسید منیزم می باشد. بیشترین هاله عدم رشد باکتری (بیشترین خاصیت آنتی باکتریالی) در فیلم گلوتن حاوی هر سه ماده اسانس، اکسید منیزیم و پلی پیرول مشاهده می شود که نشان می دهد اثر آنتی باکتریالی این سه ماده اثر هم افزایش داشته و اثر همدیگر را تقویت می کند.

منابع

[1] Deepika, K., Praveena, P.L., Srisugamathi, G. and Nisha, J.N., Development and evaluation study of polyvinyl alcohol with gluten film. *Materials Today: Proceedings* (2020).

[2] Zheng, K., Xiao, S., Li, W., Wang, W., Chen, H., Yang, F. and Qin, C., Chitosan-acorn starch-eugenol edible film: Physico-chemical, barrier, antimicrobial, antioxidant and structural properties. *International journal of biological macromolecules, 135:* 344-352. (2019).

[3] Pirsa, S., Mohtarami, F. and Kalantari, S., Preparation of biodegradable composite starch/tragacanth gum/nanoclay film and study of its physicochemical and mechanical properties. *Chemical Review and Letters, 3(3):* 98-103 (2020).

[4] Mohammadi, B., Pirsa, S. and Alizadeh, M., Preparing chitosan–polyaniline nanocomposite film and examining its mechanical, electrical, and antimicrobial properties. *Polymers and Polymer Composites, 27(8):* 507-517 (2019).

[5] Pirsa, S., Farshchi, E. and Roufegarinejad, L., Antioxidant/antimicrobial film based on carboxymethyl cellulose/gelatin/TiO2–Ag nano-composite. *Journal of Polymers and the Environment, 28(12):* 3154-3163 (2020).

[6] Pirsa, S., Biodegradable film based on pectin/Nano-clay/methylene blue: Structural and physical properties and sensing ability for measurement of vitamin C. International *Journal of Biological Macromolecules, 163:* 666-675 (2020).

[7] Ansorena, M.R., Zubeldía, F. and Marcovich, N.E., Active wheat gluten films obtained by thermoplastic processing. *LWT-Food Science and Technology, 69:* 47-54 (2016).

[8] Türe, H., Gällstedt, M. and Hedenqvist, M.S., Antimicrobial compression-moulded wheat gluten films containing potassium sorbate. *Food research international, 45(1):* 109-115 (2012).

[9] Pirsa, S. and Aghbolagh Sharifi, K., A review of the applications of bioproteins in the preparation of biodegradable films and polymers. *Journal of Chemistry Letters, 1(2):* 47-58 (2020).

[10] Mastromatteo, M., Barbuzzi, G., Conte, A. and Del Nobile, M.A., Controlled release of thymol from zein based film. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *10*(2): 222-227 (2009).

[11] Ghasemi, S., Bari, M.R., Pirsa, S. and Amiri, S., Use of bacterial cellulose film modified by polypyrrole/TiO2-Ag nanocomposite for detecting and measuring the growth of pathogenic bacteria. *Carbohydrate polymers, 232:* 115801 (2020).

[12] El-Wakil, N.A., Hassan, E.A., Abou-Zeid, R.E. and Dufresne, A., Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate polymers*, *124*: 337-346 (2015).

[13] Chavoshizadeh, S., Pirsa, S. and Mohtarami, F., Sesame oil oxidation control by active and smart packaging system using wheat gluten/chlorophyll film to increase shelf life and detecting expiration date. European Journal of Lipid Science and Technology, 122(3): 1900385 (2020).

[14] Xia, C., Wang, W., Wang, L., Liu, H. and Xiao, J., Multilayer zein/gelatin films with tunable water barrier property and prolonged antioxidant activity. *Food Packaging and Shelf Life*, *19*: 76-85 (2019).

[15] Zubeldía, F., Ansorena, M.R. and Marcovich, N.E., Wheat gluten films obtained by compression molding. *Polymer Testing*, *43*: 68-77 (2015).

[16] Fakhouri, F.M., Martelli, S.M., Caon, T., Velasco, J.I., Buontempo, R.C., Bilck, A.P. and Mei, L.H.I., The effect of fatty acids on the physicochemical properties of edible films composed of gelatin and gluten proteins. *LWT*, *87*: 293-300 (2018).

[17] Rocca-Smith, J.R., Marcuzzo, E., Karbowiak, T., Centa, J., Giacometti, M., Scapin, F., Venir, E., Sensidoni, A. and Debeaufort, F., Effect of lipid incorporation on functional properties of wheat gluten based edible films. *Journal of Cereal Science*, *69*: 275-282 (2016).

[18] Pirsa, S., Asadzadeh, F. and Sani, I.K., Synthesis of Magnetic Gluten/Pectin/Fe 3 O 4 Nano-hydrogel and Its Use to Reduce Environmental Pollutants from Lake Urmia Sediments. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30(8):* 3188-3198 (2020).

[19] Sartori, T., Feltre, G., do Amaral Sobral, P.J., da Cunha, R.L. and Menegalli, F.C., Properties of films produced from blends of pectin and gluten. *Food packaging and shelf life, 18*: 221-229 (2018).

[20] Zhang, Y., Deng, L., Zhong, H., Pan, J., Li, Y. and Zhang, H., Superior water stability and antimicrobial activity of electrospun gluten nanofibrous films

simultaneous determination of alkylamines. *IEEE Sensors Journal, 15(7):* 4130-4136 (2015).

[30] Alizadeh, M., Pirsa, S. and Faraji, N., Determination of lemon juice adulteration by analysis of gas chromatography profile of volatile organic compounds extracted with nano-sized polyester-polyaniline fiber. *Food analytical methods, 10(6):* 2092-2101 (2017).

[31] Alizadeh, N., Ataei, A.A. and Pirsa, S., Nanostructured conducting polypyrrole film prepared by chemical vapor deposition on the interdigital electrodes at room temperature under atmospheric condition and its application as gas sensor. *Journal of the Iranian Chemical Society, 12(9):* 1585-1594 (2015).

[32] Ghasemi, F., Pirsa, S., Alizadeh, M. and Mohtarami, F., Extraction and determination of volatile organic acid concentration in pomegranate, sour cherry, and red grape juices by PPy-Ag nanocomposite fiber for authentication. *Separation Science and Technology, 53(1):* 117-125 (2018).

[33] Pirsa, S., Alizadeh, M. and Ghahremannejad, N., Application of nano sized poly N-phenyl pyrrole coated polyester fiber to headspace (2016).

[34] Sani, I.K., Geshlaghi, S.P., Pirsa, S. and Asdagh, A., Composite film based on potato starch/apple peel pectin/ZrO2 nanoparticles/microencapsulated Zataria multiflora essential oil; investigation of physicochemical properties and use in quail meat packaging. *Food Hydrocolloids, 117:* 106719 (2021).

[35] Chavoshizadeh, S., Pirsa, S. and Mohtarami, F., Conducting/smart color film based on wheat gluten/chlorophyll/polypyrrole nanocomposite. *Food Packaging and Shelf Life, 24*, 100501 (2020).

[36] Guo, X., Lu, Y., Cui, H., Jia, X., Bai, H. and Ma, Y., Factors affecting the physical properties of edible composite film prepared from zein and wheat gluten. *Molecules, 17(4):* 3794-3804 (2012).

[37] Olabarrieta, I., Gällstedt, M., Ispizua, I., Sarasua, J.R. and Hedenqvist, M.S., Properties of aged montmorillonite− wheat gluten composite films. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54(4): 1283-1288 (2006).

[38] Bideau, B., Bras, J., Adoui, N., Loranger, E. and Daneault, C., Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: Barrier and antioxidant characterization. *Food packaging and shelf life, 12:* 1-8 (2017).

incorporated with glycerol monolaurate. *Food Hydrocolloids, 109:* 106116 (2020).

[21] Gutiérrez, T.J., Mendieta, J.R. and Ortega-Toro, R., In-depth study from gluten/PCL-based food packaging films obtained under reactive extrusion conditions using chrome octanoate as a potential food grade catalyst. *Food Hydrocolloids, 111:* 106255 (2021).

[22] Jabraili, A., Pirsa, S., Pirouzifard, M.K. and Amiri, S., Biodegradable nanocomposite film based on gluten/silica/calcium chloride: physicochemical properties and bioactive compounds extraction capacity. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-15 (2021).

[23] Swaroop, C. and Shukla, M., Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications. *International journal of biological macromolecules, 113*: 729-736 (2018).

[24] Mirtalebi, S.S., Almasi, H. and Khaledabad, M.A., Physical, morphological, antimicrobial and release properties of novel MgO-bacterial cellulose nanohybrids prepared by in-situ and ex-situ methods. *International journal of biological macromolecules*, *128*: 848-857 (2019).

[25] Hosseini, S.N., Pirsa, S. and Farzi, J., Biodegradable nano composite film based on modified starch-albumin/MgO; antibacterial, antioxidant and structural properties. *Polymer Testing*, 107182 (2021).

[26] Sanuja, S., Agalya, A. and Umapathy, M.J., Studies on magnesium oxide reinforced chitosan bionanocomposite incorporated with clove oil for active food packaging application. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, *63*(14): 733-740 (2014).

[27] Gharachorloo, M., Honarvar, M. and Mardani, S., Chemical compositions and antioxidant activity of Heracleum persicum essential oil. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, *53*(3) (2017).

[28] Asgarpanah, J., Mehrabani, G.D., Ahmadi, M., Ranjbar, R. and Ardebily, M.S.A., Chemistry, pharmacology and medicinal properties of Heracleum persicum Desf. Ex Fischer: A review. *Journal of Medicinal Plants Research*, *6*(10): 1813-1820 (2012).

[29] Alizadeh, N., Pirsa, S., Mani-Varnosfaderani, A. and Alizadeh, M.S., Design and fabrication of open-tubular array gas sensors based on conducting polypyrrole modified with crown ethers for

[39] WU, X.H., HUANG, Y.F., GAO, Q., SU, J.Q., ZHOU, W. and LI, C.B., 2007. Study on the antioxidant activities of cinnamon essence oil [J]. Food Science and Technology, 4.

[40] Ramirez, D.O.S., Varesano, A., Carletto, R.A., Vineis, C., Perelshtein, I., Natan, M., Perkas, N., Banin, E. and Gedanken, A., Antibacterial properties of polypyrrole-treated fabrics by ultrasound deposition. *Materials Science and Engineering: C, 102:* 164-170 (2019).

[41] Jin, T. and He, Y., Antibacterial activities of magnesium oxide (MgO) nanoparticles against foodborne pathogens. *Journal of Nanoparticle Research, 13(12):* 6877-6885 (2011).

[42] Li, W., Dobraszczyk, B.J., Dias, A. and Gil, A.M., Polymer conformation structure of wheat proteins and gluten subfractions revealed by ATR-FTIR. *Cereal Chemistry, 83(4):* 407-410 (2006).

[43] Yanping, G.Z.Z., Studying the Secondary Structure of Modified Gluten by FTIR. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 3:* (2006).

Biodegradable Active Nanocomposite Film of Gluten/Heracleum Persicum Essence/MgO/Polypyrrole: Investigation of Physicochemical, Antimicrobial and Electrical Properties

Manuchehr Fazeli, Mohammad Alizadeh*, Sajad Pirsa

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University

Abstract*:*

In this study, the wheat gluten film was prepared. *Heracleum persicum* essence, magnesium oxide nanoparticles and polypyrrole were used to modify the structure of the wheat gluten film. Box-Behnken statistical design was used to investigate the effect of the essence, magnesium oxide nanoparticles and polypyrrole on the physicochemical properties of the film. Physicochemical properties of the prepared films such as thickness, solubility, moisture absorption ability, antioxidant properties and antibacterial properties of the films were investigated. FTIR spectra confirmed the electrostatic interactions between gluten and essence and polypyrrole. The results of thermal analysis showed that polypyrrole greatly increased the thermal resistance of the film and the nanoparticles had little effect on the thermal resistance. Thickness, solubility, moisture content and ability to absorb moisture were further affected by the essential oil. The antibacterial and antioxidant effects of the film was greatly increased in the presence of all three additives of essence, magnesium oxide nanoparticles and polypyrrole. The gluten-essence-MgO-PPy (Glu-E-MgO-PPy) composite film had the most antioxidant and antibacterial properties. The active film against *Staphylococcus aureus* had better antibacterial properties than *Escherichia coli*. Gluten-essence-MgO-PPy film with important properties of antibacterial and antioxidant has the potential to be used as an active and intelligent film in the packaging of perishable food products.

Keywords: Gluten; Active film; Antibacterial; Biodegradable

*Corresponding author: malizadeh@outlook.com

مقاله ۱۱۸۱

سنتز، مشخصه یابی و کاربرد نانوساختارهای پلیمری قالب یونی برای طراحی الکترود گزینشگر یون روی

آرزو زارع زاده، حمیدرضا رجبی*

گروه شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ۷۴۸۳۱-۷۵۹۱۸، ایران

چکیده: *در این تحقیق، نانوساختارهای پلیمری قالب یونی روی برای طراحی یک الکترود خمیر کربن انتخابی یون روی مسنتز شد. لیگاند انتخابی برای تشکیل کمپلکس پایدار با یون روی در پلیمر قالب یونی، ۳و۵و۷و'۲و'۴-پنتا هیدروکسی فلاون میباشد. ویژگیهای نانو ذرات پلیمری سنتز شده با روشهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و رنگ سنجی مورد بررسی قرار گرفت و میانگین اندازه این نانو ذرات با توجه به تصاویر میکروسکوپی، حدود ۹۰ نانومتر بدست آمد. تاثیر بر ترکیب خمیر کربن بر پاسخ الکترود مورد مطالعه قرار گرفت که بهترین پاسخ در ترکیب بهینه؛ گرافیت: پارافین: حامل: NaTPB با نسبت ۴۷: ۳۸: ۱۲: ۳ بدست آمد. الکترود طراحی شده دارای دامنه خطی $۱/۰\times۱۰^{-۹}$ تا $۵/۰\times۱۰^{-۱}$ مولار با میانگین شیب نرنستی ۲۹/۸۳ میلی ولت بر دهه غلظت و حد تشخیص پایین برای یون روی می باشد. دامنه گستردهpH، زمان پاسخ کوتاه (۴ ثانیه) و عمر کافی (۲ ماه) از دیگر مزایای این الکترود است. الکترود پتانسیومتری طراحی شده دارای گزینش پذیری خوبی نسبت به یون روی(II) در برابر یونهای دیگر بوده و به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری یون روی در نمونه های حقیقی بکار برده شد.*

واژه های کلیدی: *پلیمر قالب یونی، الکترود خمیرکربن، ، پلیمریزاسیون رسوبی، یون روی، انتخابگری*

مقدمه

پلیمرهای قالب یونی شبیه به پلیمرهای قالب مولکولی می باشند، با این تفاوت که گونه هدف استفاده شده در این روش پلیمریزاسیون یک یون فلزی می باشد، که بر پایه ی تشکیل کمپلکس بین یون فلزی و لیگاند مناسب در فاز مایع قبل از عمل پلیمریزاسیون و سپس انجام فرآیند پلیمریزاسیون در حضور مونومرهای اتصال عرضی و آغازگر استوار است. در نتیجه پلیمر قالب یونی ایجاد شده شناسایی یون های فلزی مورد نظر را بر عهده دارد. فرآیند تولید یک پلیمر قالب یونی در سه مرحله انجام می شود که در ابتدا، گونه فلزی هدف با لگاند مناسب تشکیل کمپلکس می دهد، در مرحله بعد، در نتیجه فرآیند پلیمریزاسیون کمپلکس ایجاد شده درون یک ماتریکس پلیمری قرار می گیرد و در آخرین مرحله، یون های فلزی قالب شده به وسیله شستشو با اسیدهای معدنی از درون شبکه پلیمری شسته و حذف می شوند و پلیمری با خلل و فرج-هایی در ابعاد میکرو یا نانو تولید می شود که به لحاظ اندازه، شکل و خصوصیات شیمیایی، کاملاً شبیه یون فلزی هدف می باشند[1]. این شبکه های ایجاد شده دارای گستره وسیعی از گروه های عاملی دارای جفت الکترون آزاد می باشند. یون فلزی هدف، با استفاده از اوربیتال خالی خود توانایی تشکیل پیوند با این گروه های عاملی

hr.rajabi@gmail.com

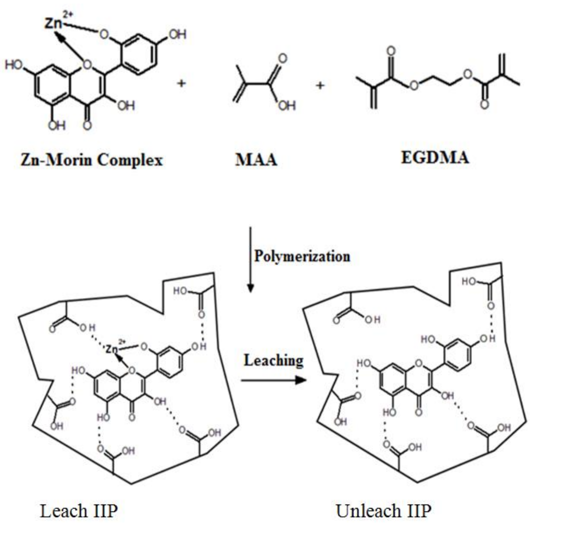
از طریق گرفتن جفت الکترون های آزاد گروه های عاملی درون شبکه را دارد. قدرت این برهمکنش ها که عامل میل ترکیبی پلیمر و گونه هدف می باشند به ماهیت یون فلزی هدف، حالت اکسایش آن و ماهیت لیگاند بستگی دارد. مهم ترین و بارزترین ویژگی پلیمرهای قالب یونی،گزینش پذیری آن ها می باشد که باعث کاربرد روزافزون، آن ها در شیمی تجزیه شده است. وجود روی در بدن برای ساخت کلاژن ، (جهت استحکام پوست و مو) ضروری است. این عنصر با دارا بودن خواص آنتی اکسیدانی از پوست در مقابل اثرات نامطلوب اشعه فرابنفش خورشید محافظت به عمل میآورد. تحقیقات پوست و مو درباره روی نشان داده که این عنصر دارای خواص ضد آکنه و ضد التهابی بوده و باعث تسریع در ترمیم زخم های پوستی میشود. روی در تقویت سیستم ایمنی نقش به سزایی ایفا کرده و در جلوگیری از بروز بیماری ها به ویژه سرماخوردگی بسیار موثر است و در بهبود حس چشایی خصوصا در سالمندان نیز تاثیرگذار است[۲].

تا کنون الکترودهای یون گزین مختلفی براساس اصلاحگرهای متنوعی گزارش شده است. بعنوان مثال بهنیا و همکاران از پلیمر قالب یونی روی (Zn-IIP: Zinc Ion Imprinted polymer) برای طراحی یک حسگر الکتروشیمیایی کربن شیشه و اندازه گیری یون روی با ولتامتری عریانسازی آندی استفاده کردند[۳]. همچنین خاینار و همکاران از Zn-IIP برپایه نانوذرات سیلیکا برای تشخیص یون روی با روش ولتامتری پالس تفاضلی با استفاده از الکترود خمیرکربن استفاده کردند[۴].

در این تحقیق، الکترود گزینش‌گر یون روی با استفاده از پلیمر قالب یونی روی (Zn-IIP) به عنوان حامل در خمیر کربن در حضور سدیم ترا فنیل بورات به عنوان افزودنی کاتیونی تهیه گردید. تاثیر پارامترهای تجربی مختلف مانند مقدار حامل و افزودنی یونی، pH، زمان پاسخ، دما، گزینش پذیری بر پاسخ الکترود بررسی گردید و پس از بهینه‌سازی بافت خمیر کربن، الکترود اصلاح شده برای اندازه‌گیری یون روی در نمونه‌های آبی مختلف به‌کار گرفته شد.

بخش تجربی

نانو ذرات پلیمری قالب یونی روی به وسیله روش پلیمریزاسیون رسوبی تهیه شدند (شکل ۱). ۱/۰ میلی مول لیگاند مورین و ۱/۰ میلی مول $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ، ۰/۴ میلی‌مول از مونومر عاملی متاکریلیک اسید (MAA: Methacrylic acid) درون ۲۳/۰ میلی‌لیتر اتانول-استونیتریل(حجمی/حجمی ، 2:1)به عنوان حلال پلیمریزاسیون حل شدند. محلول حاصل به مدت یک ساعت در این حالت هم زده شد. سپس ۲/۰ میلی‌مول از مونومر اتصال دهنده عرضی اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA: Ethylene glycol dimethacrylate) و ۵۰/۰ میلی گرم از آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN:Azobisisobutyronitrile) به محلول قبلی اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت درون حمام روغن در دمای حدود ۸۰-۷۵ درجه‌سانتی‌گراد قرار داده شد. در ادامه به منظور حذف یون‌های مس قالب شده در درون شبکه پلیمری و ایجاد جایگاه‌ها و حفرات گزینش‌پذیر، ذرات حاصل با اسیدکلریدریک ۶/۰ مولار شسته شدند [۵]. در ادامه فرآیند آماده سازی، با توجه به اسیدی بودن ذرات پلیمری قالب یونی، پلیمر پودر شده حاصل بوسیله آب دوبار تقطیر شسته تا pH آن تقریبا خنثی شود و سپس ذرات بدست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک و برای اصلاح الکترودهای خمیر کربن بکار گرفته شد.



شکل ۱- روش سنتز نانو ذرات پلیمری قالب شده و قالب نشده روی

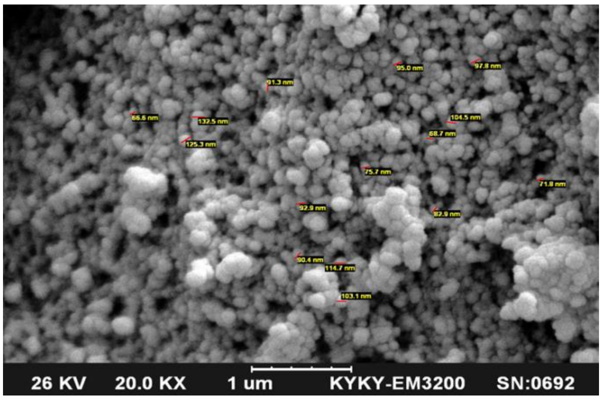
برای تهیه مواد خمیری در هر بار نسبتهای وزنی مختلف (با جرم کل ثابت) از حامل و افزودنی یونی در یک ظرف توزین وزن و به درون یک هاون عقیق ریخته شد. سپس حدود ۲-۳ میلی لیتر حلال کلروفرم به آن اضافه و توسط اسپاتول به هم زده شد تا به خوبی مخلوط شوند. بعد از آن نیز مقدار مناسب از پودر کربن توزین و به محتویات هاون اضافه شد. در مرحله بعد روغن معدنی پارافین به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه و به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه مخلوط گردیده تا زمانی که مواد حالت خمیری یکنواخت به خود بگیرند. پس از تبخیر حلال و ایجاد خمیر یکنواخت، مخلوط را درون یک سرنگ ۱/۰ میلی لیتری ریخته و فشرده گردید. در نهایت یک سیم مسی به منظور برقراری اتصال از انتهای لوله ی شیشه ای درون مواد خمیری وارد می شود. پس از هر بار اندازهگیری پتانسیل، مقداری از ماده خمیر کربنی از انتهای الکترود خارج کرده و با سایش آن بر روی سطح تمیز کاغذ سطح تازهای برای الکترود مهیا گردید.

نتایج و بحث

پس از سنتز نمونه های پلیمری قالب یون شسته نشده، شسته شده و پلیمر قالب نشده یونی Non-Ion Imprinted (NIP:polymer)، تغییرات رنگ نمونه های پودر شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). در فرآیند شویش، یک تغییر واضح در رنگ پلیمر از زرد تیره به زرد روشن نشان دهنده شویش موفقیت آمیز یون روی(II) از بافت پلیمری می باشد.

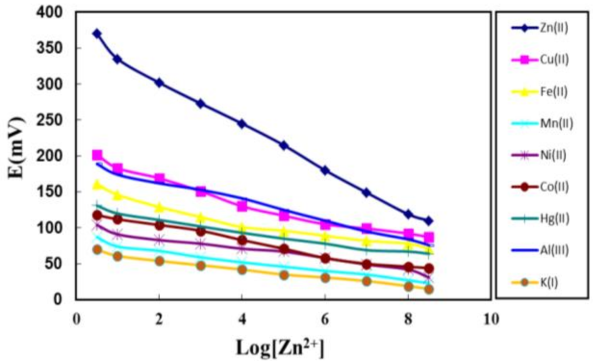
شکل۲-تصاویر پلیمرهای قالب یونی روی قبل و بعد از شستشو و NIP (از چپ به راست)

شکل۳ مورفولوژی و اندازه ذرات پلیمر سنتز شده از طریق پلیمریزاسیون رسوبی را با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: Scanning electron microscope) نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، نانو ذرات پلیمری شسته شده دارای شبکه پلیمری متخلخل و شکل منظم با توزیع همگن می باشند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که اندازه ذرات IIP روی سنتز شده دارای اندازه میانگین زیر ۱۰۰ نانومتر است.



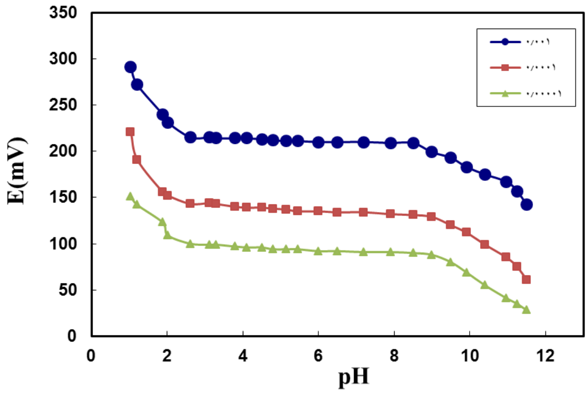
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پلیمرهای قالب یون روی

برای بررسی وجود برهمکنش انتخابی حامل با یون روی پاسخ پتانسیومتری الکترود های یکسان (با ترکیب اجزا سازنده الکترود شامل ۱۲/۰ میلی گرم حامل،۳/۰ میلی گرم افزودنی کاتیونی، ۳۸/۰ میلی گرم پارافین و ۴۷/۰ میلی گرم گرافیت) نسبت به یون های فلزی مختلف در محدوده غلظت $۱/۰×۱۰^{-۹}$ تا ۱-۱۰×۵/۰ مولار بررسی شد. همانطور که مشاهده می شود (شکل ۴) الکترود اصلاح شده، نسبت به یون روی دارای پاسخ نرنستی در محدوده غلظتی وسیع تری در مقایسه با سایر یون ها می باشد.



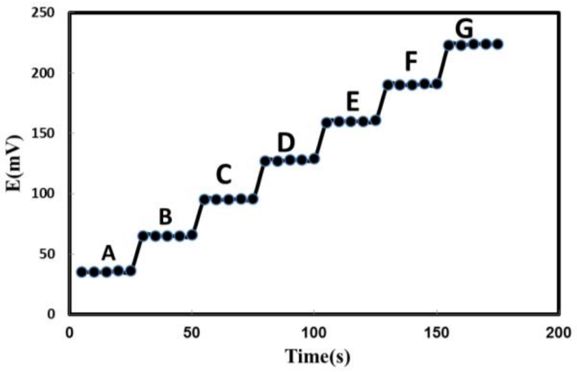
شکل ٤ - بررسی پاسخ پتانسیومتری الکترود خمیر کربن روی نسبت به کاتیون‌های مختلف

اثر pH بر پاسخ پتانسیومتری الکترود خمیر کربن اصلاح شده با IIP در سه غلظت متفاوت از یون در محدوده pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۵ مشاهده می شود که تغییر در پتانسیل با توجه به تغییرات pH در محدوده ۲/۵ تا ۹/۰ بسیار ناچیز است. به همین دلیل این محدوده به عنوان محدوده pH عملی برای الکترود پیشنهادی انتخاب شد. در pH های کمتر از ۲/۵، پتانسیل الکترود به دلیل اتصال یون های هیدروژن به IIP در سطح الکترود خمیر کربن رقابت با یون های روی زیاد می گردد. تغییر شدید در پتانسیل در pH های بیشتر از ۹/۰ می تواند به دلیل آب کافت یون های روی(II) به شکل هیدروکسید روی یا تشکیل کمپلکس های هیدروکسید می باشد و همچنین به دلیل یونی شدن یون پذیر و تراوش به درون محلول میزان طول عمر و حساسیت خمیر کربن کاهش می یابد.



شکل۵- اثر pH بر پاسخ الکترود یون گزین روی(II)

یکی از ویژگی های مهم الکترودهای یون گزین، زمان پاسخ آن ها می باشد. بطور کلی، واکنش سریع یک عامل مهم برای الکترودهای انتخابگر یون می باشد. زمان پاسخ الکترود با اندازه‌گیری پتانسیل یک‌سری محلول‌های روی (II) در محدوده غلظتی ۱ میکرومولار تا نیم مولار بدست می آید. در کل محدوده غلظتی، الکترود در یک زمان خیلی کوتاه به یک پاسخ تعادلی می رسد. شکل (۶) بیانگر این است که در محلول های غلیظتر یون روی (II) تقریبا در حدود ۴ ثانیه الکترود خمیر کربن به پاسخ تعادلی می رسد.



شکل ٦- زمان پاسخ الکترود گزینش گر با غلظت‌های (A) $۱/۰\times۱۰^{-٦}$ مولار، (B) $۱/۰\times۱۰^{-۵}$ مولار، (C) $۱/۰\times۱۰^{-٤}$ مولار، (D) $۱/۰\times۱۰^{-۳}$ مولار، (E) $۱/۰\times۱۰^{-۲}$ مولار، (F) $۱/۰\times۱۰^{-۱}$ مولار و (G) $۵/۰\times۱۰^{-۱}$ مولار از یون روی

برای آزمودن الکترود روی اصلاح شده با IIP در کاربردهای تجزیه ای، الکترود پیشنهادی برای تعیین روی در نمونه های آبی شامل آب شهر یاسوج و آب رودخانه بشار یاسوج مورد استفاده قرار گرفت. پس از مراحل آماده سازی و تنظیم شرایط بهینه، نتایج در جدو ل ۱ ارائه گردید. نتایج نشان داد که مقدار انحراف استاندارد نسبی بسیار مناسب Relative (RSD:standard deviation) کمتر از ۲٪ و محدوده بازیابی قابل قبول بین ۱۰۲-۹۹ درصد می باشد.

جدول ۱- نتایج اندازه گیری پتانسیومتری یون روی در نمونه‌های آب

نمونه	مقدار اضافه شده (مولار)	مقدار یافت شده (مولار)	درصد بازیابی
آب شهر یاسوج	۰/۰	$۷/۰\times۱۰^{-۸}$	-
	$۱/۰\times۱۰^{-۴}$	$۱/۰۲\times۱۰^{-۴}$	۱۰۲/۰
	$۱/۰\times۱۰^{-۵}$	$۹/۹\times۱۰^{-۶}$	۹۹/۰
آب رودخانه بشار	۰/۰	$۹/۲\times۱۰^{-۷}$	-
	$۱/۰\times۱۰^{-۴}$	$۱/۰۱\times۱۰^{-۴}$	۱۰۱/۰
	$۱/۰\times۱۰^{-۵}$	$۱/۰۰۹\times۱۰^{-۵}$	۱۰۰/۹

نتیجه گیری

در این تحقیق از روش پتانسیومتری با استفاده از الکترود گزینشگر خمیر کربن اصلاح شده شیمیایی استفاده شده است. مزیت اصلی این الکترودهای خمیر کربن نسبت به الکترودهای دیگر زمان پاسخ کوتاه تر، طول عمر بیشتر و مقاومت اهمی پایین آن ها می باشد. الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذرات MIP سنتزی جدید، پاسخ مناسبی را برای یون روی نشان می دهد. این الکترود محدوده خطی وسیع، حدتشخیص پایین و زمان پاسخ کوتاه با یک وابستگی جزئی به pH را ارائه می دهد. گزینش پذیری بالای این الکترود به حفره های قالب شده از پلیمر قالب با تمایل زیاد MIP به آنالیت بستگی دارد. نتایج، پایداری حرارتی بالا الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات MIP را نشان می دهد. با توجه به نتایج بدست آمده، CPE می تواند به عنوان یک حسگر پتانسیومتری حساس و انتخابی برای آنالیز سریع ناپروکسن در محصولات دارویی توسعه یابد. به طور خلاصه، عملکرد الکترود پیشنهادی رفتار بهتری در مقایسه با بهترین روشهای گزارش شده قبلی برای تعیین روی در نمونه های حقیقی مختلف را دارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه یاسوج به خاطر حمایت از این پروژه کمال تشکر را دارند.

منابع

[1] Alipour S., Aberoomand Azar P., Waqif Husain S., Rajabi H.R., Determination of Rosmarinic acid in plant extracts using a modified sensor based on magnetic imprinted polymeric nanostructures, *Sens. Actuat. B. Chem. 323: 128668 (2020).*

[2] Shute T., Macfie S.M. Cadmium and zinc accumulation in soybean: A threat to food safety*? Sci. Total Environ., 371: 63-73(2006).*

[3] Behnia N., Asgari M., Feizbakhsh A., Sub-nanomolar detection of zinc on the ion-imprinted polymer modified glassy carbon electrode, *J. Environ. Chem. Eng. 3: 271-276 (2015).*

[4] Khairnar N. A., Jirimali H.D., Patil K. P., Gite V.V., Zinc ion-imprinted polymer based on silica particles modified carbon paste electrodes for highly selective electrochemical determination of zinc ions, *Polym. Plast. Tech. Mat., 59: 1698-1714 (2020).*

[5] Shamsipur M., Rajabi H.R., Pourmortazavi S.M., Roushani M., Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices, *Spectrochim. Acta, Part A, 117: 24-33(2014).*

Synthesis, Characterization and Application of Nanostructured-Ion Imprinted Polymer for Design of Zinc Ion Selective Electrode

Hamid Reza Rajabi *, **Arezoo Zarezadeh**

[a] *Chemistry Department, Yasouj University, Yasouj, 75918-74831, Iran*

Abstract*:*

In the second part of this research, a zinc ion-selective carbon paste electrode based on Zn^{2+} ion imprinted polymers as carrier was prepared. Selective ligand to form a complex with zinc ion in ion imprinted polymer, was 3, 5, 7,2',4'-penta-hydroxy-flavones. Properties of synthesized polymeric nanoparticles were conducted by techniques Scanning electron microscopy (SEM) and colorimetry and the size average of the nanoparticles according to the pictures SEM was conducted about 90 nm. Carbon paste composition parameters include: NaTPB and modifier who was studied by different percentages. Which is the best practice for carbon paste has the following composition. Graphite: Paraffin: Carrier: NaTPB with ratio 47.0: 38.0: 12.0: 3.0 mg. The Designed electrode displays linear range of 1×10-9 to 5×10-1 M with Nernst slope of 29.83 mV per decade and low etection limit for zinc ion. Other advantages of the electrode are the pH range (2.5 – 8.0), short response time (4 seconds) and long enough (2 months). The designed Potentiometric electrode has good selectivity for zinc (II) ion over other ion and applied to measure zinc ion in real samples successfully.

Keywords: Ion imprinted polymer; Carbon paste electrode; Precipitation Polymerization; Zinc ion; Selectivity

---

*Corresponding author: hr.rajabi@gmail.com

مقاله ۱۱۸۲

جداسازی انتخابی آلاینده رنگی متیل رد از محلول های آبی با استفاده از پلیمر قالب مولکولی با ابعاد نانو

محسن رضایی، حمیدرضا رجبی*، زهرا رفیعی

گروه شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ۷۵۹۱۸-۷۴۸۳۱، ایران

چکیده: *در این تحقیق، سنتز نانوذرات پلیمری قالب مولکولی با استفاده از روش پلیمریزاسیون رسوبی برای جداسازی و پیش تغلیظ متیل‌رد از نمونه‌های آبی و اندازه‌گیری آن با روش اسپکتروفوتومتری ارائه شده است. تاثیر پارامترهای تجربی مختلف بر درصد بازیابی متیل‌رد در فرایند استخراج فاز جامد از قبیل اثر pH، زمان جذب و واجذب، نوع حلال شوینده و همچنین حجم اولیه نمونه بر درصد بازیابی بررسی گردید. بر اساس نتایج بدست آمده بیشترین درصد بازیابی در pH=۳/۵ و زمان جذب و واجذب ۵ و ۳ دقیقه ورتکس، مشاهده شد. نانوذرات پلیمری تهیه شده در فرایند استخراج فاز جامد توسط ورتکس برای جداسازی و پیش تغلیظ متیل رد در نمونه های آبی مختلف شامل آب شهر و نمونه سنتزی بطور موفقیت آمیزی به کار گرفته شد. روش ارائه شده در دامنه غلظتی ۲/۰۰-۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر متیل‌رد خطی بوده و دقت نسبی٪ ۳/۴۳ برای ۹ اندازه گیری را دارا می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *پلیمر قالب مولکولی، متیل‌رد، جداسازی، استخراج فاز جامد*

مقدمه

پلیمرهای قالب مولکولی از واکنش کوپلیمریزاسیون بین مونومر عاملی و اتصال دهنده عرضی در حضور یک مولکول قالب، به صورت یک شبکه سه بعدی پلیمری با اتصال عرضی قوی حاصل می‌شوند. پس از تشکیل، مولکول‌های قالب را از ساختار حاصل خارج می‌کنند که نتیجه آن ایجاد مکآنهای پیوندی با شکل و اندازه و گروه‌های عاملی منطبق با قالب می‌باشد. بنابراین این مواد تهیه شده حاوی مکآنهای تشخیص ویژه‌ای هستند که قادرند به صورت بسیار انتخابی با گونه قالب نسبت به سایر ترکیبات با ساختمان مشابه پیوند مجدد برقرار کنند[۱]. پلیمرهای قالب مولکولی عموما در روش‌های تجزیه‌ای که نیاز به انتخابگری بالایی دارند مورد استفاده قرار می‌گیرند. اثر قالب گذاری ذاتاً یک اثر سه بعدی می‌باشد و صرفا بر مبنای انطباق گروه‌های عاملی میان قالب و مونومر عاملی و سازگاری با اتصال دهنده عرضی نمی‌باشد بلکه ساختمان فضایی، شکل و اندازه قالب و نحوه آرایش فضایی اجزاء نیز در تشکیل مکآنهای پیوندی کاملا موثر می‌باشد. بنابراین در خاصیت انتخاب‌گری این مواد همخوانی میان گروه‌های شرکت کننده، اندازه و شکل مولکول‌ها کاملا موثر می‌باشد. به کارگیری موفقیت آمیز این مواد مربوط به شناخت کافی پارامترهای موثر در خصوصیات آنها در طول فرآیند پلیمریزاسیون و تهیه این مواد می‌باشد[۲].

یکی از کاربردهای مهم MIP در استخراج فاز جامد است.

*hr.rajabi@gmail.com

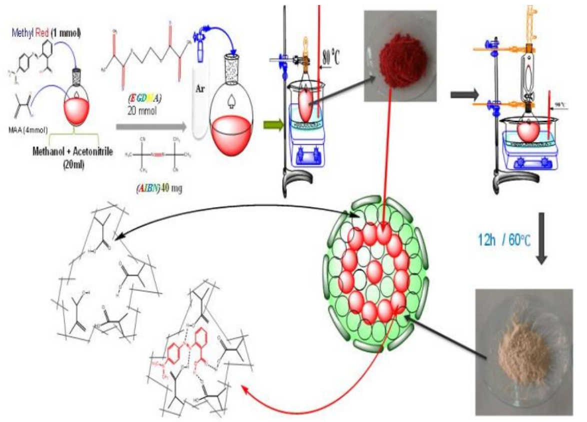
انتخاب‌گری از پیش تعیین شده پلیمرهای قالبی و داشتن انتخاب‌گری بالای جاذب‌ها می‌تواند این سیستم‌ها را بسیار کارا سازد. مواد استخراج فاز جامد قالب مولکولی توانایی خود را برای بهبود حساسیت برای آنالیز نمونه‌های زیست محیطی مقادیر بسیارکم از طریق استخراج حجم‌های بزرگ نمونه نشان داده است. الکتروفورز موئینگی مبتنی بر فاز ساکن قالب مولکولی و رانش فاز متحرک الکترواسمزی نیز بررسی شده‌اند[۳]. این روش پتانسیل عملکردی بهتری نسبت به HPLC داشته و نیز مزیت به حداقل رسانی مصرف مواد شیمیایی به ویژه مولکول الگو را دارد. استفاده از غشاهای پلیمر قالب مولکولی برای انتقال مولکول‌ها زمینه تحقیقات وسیعی است. جداسازی برپایه غشاها دارای کارایی بیشتری نسبت به تکنیک‌های جداسازی رقیب است. کاربردهای بالقوه‌ای در صنایع جداسازی گازها، پتروشیمی و دارویی وجود دارد.

معرف متیل‌رد یک شناساگر pH است که در محدوده بین pH=۶ (زرد) و pH=۴/۴ (قرمز) واکنش نشان می‌دهد. متیل‌رد یکی از منابع آلودگی در آب است که بیش از ۵۰ درصد مصرف جهانی آن در صنعت نساجی و رنگ‌رزی است. دلیل کاربرد عمده آن در صنعت نساجی رنگ درخشان آن ماندگاری مناسب آن و ساده بودن استفاده از آن است. این رنگ باعث حساس شدن پوست و چشم می‌گردد و ناراحتی‌های گوارشی یا دهانی در صورت تنفس یا بلعیدن آن حاصل می‌شود گذشته از این، این رنگ تحت شرایط هوازی به ۲-آمینوبنزئیک اسید و N-N′-دی‌متیل‌پارافنیلن دی‌آمین تجزیه می‌گردد. به همین دلیل امروزه کاربرد آن کم شده است ولی بطور کامل استفاده از آن قطع نگردیده است و بنابراین ضروری است که قبل از تخلیه آن به فاضلاب جداسازی و تخریب گردد[۴].

در این تحقیق، در بخش اول، از پلیمرهای قالب مولکولی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری رنگ متیل‌رد استفاده شد. در این روش ابتدا پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) با استفاده از پلیمریزاسیون رسوبی تهیه شد. سپس مشخصه نگاری MIP با رنگ سنجی، طیف سنجی FT-IR و SEM انجام گرفت.

بخش تجربی

نانوذرات MR-MIP به وسیله روش پلیمریزاسیون رسوبی ساخته شد[۵]. جهت ساخت پلیمر مورد نظر ۱ میلی‌مول از متیل‌رد (۰/۰۶۹۳گرم)، به عنوان الگو، ۴/۰ میلی‌مول (۳۳۷ میکرولیتر) از مونومر عاملی (MAA) درون ۲۳ میلی‌لیتر متانول-استونیتریل (حجمی/حجمی ۲:۱) به‌عنوان حلال پلیمریزاسیون حل شدند. محلول حاصل به مدت یک ساعت هم‌زده شد. سپس ۲۰/۰ میلی‌مول (۳۷۷۰ میکرولیتر) از مونومر اتصال دهنده عرضی (EGDMA) و ۴۰/۰ میلی‌گرم از آغازگر به محلول تهیه شده قبلی اضافه گردید. در نهایت، به منظور انجام فرآیند پلیمریزاسیون محلول حاصل به مدت ۱۶ ساعت درون حمام روغن با دمای ۸۰-۷۵ درجه‌سانتی‌گراد قرارداده شد.



شکل ۱- روش سنتز نانو ذرات پلیمری قالب شده و قالب نشده متیل رد

در ادامه به منظور حذف متیل‌رد قالب شده از درون شبکه پلیمری و ایجاد جایگاه‌ها و حفرات گزینش‌پذیر، ذرات پلیمری حاصل با سیستم سوکسله و مخلوط متانول-اسید استیک به نسبت (حجمی/حجمی ۱:۹) ۲۰۰ میلی لیتر شسته شدند(شکل ۱). سنتز پلیمرقالب نشده متیل‌رد (NIP) به وسیله روش پلیمریزاسیون رسوبی، مشابه روش بالا و در غیاب رنگ متیل رد انجام شد.

برای جداسازی و پیش‌تغلیظ متیل‌رد با استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی به روش استخراج فاز جامد و اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری ابتدا محلول‌های آبی ۲ میلی‌گرم بر لیتر از

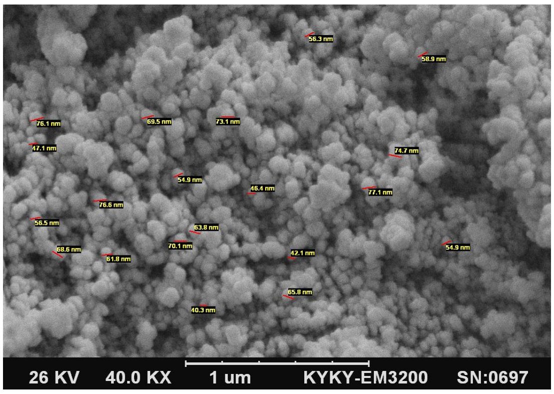
متیل‌رد در pH= ۳/۵ تنظیم و جذب اولیه آنها به عنوان A0 با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis خوانده شد، سپس ۱۰ میلی گرم از MIP، جاذب را وزن کرده و به لوله سانتریفیوژ منتقل شد سپس ۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام از محلول‌های آبی ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل‌رد به آنها اضافه کرده و به مدت ۵ دقیقه در دستگاه ورتکس قرار داده پس از آن، محلول ها به همراه جاذب به وسیله سانتریفیوژ جدا، تا جاذب ته نشین شود سپس محلول صاف شده برداشته و جذب ثانویه (A1) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-Vis طول‌موج (۵۰۰nm) خوانده شد. فاز ته نشین شده غنی از آنالیت که برای جدا کردن آنالیت از حفره های پلیمر، حجم ۲ میلی لیتر از حلال شویش (استون) به جاذب ته‌نشین شده اضافه کرده و سپس به مدت ۳ دقیقه در دستگاه ورتکس قرار داده شد.

نتایج و بحث

پلیمرهای قالب مولکول شسته نشده، پلیمرهای قالب مولکول شسته شده و پلیمرهای قالب نشده (NIP) با تکنیک رنگ‌سنجی و با مقایسه تغییرات رنگ در نمونه‌های پودر شده انجام گرفت. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود رنگ پلیمر قبل از شویش، قرمز رنگ است که بعد از شویش با متانول-اسید استیک (نسبت حجمی/ حجمی 1:9) به رنگ کرمی تغییر می کند که تقریبا بین رنگ پلیمر شسته نشده و پلیمر غیر قالب NIP می باشد. همچنین در هنگام فرایند جذب به علت جذب متیل رد به درون بافت پلیمری تغییر رنگ آنی از کرم به رنگ قرمز مشاهده شد. بر اساس تغییرات واضح در رنگ پلیمر پس از فرآیند شویش و در pH یکسان می‌توان ادعا کرد که مولکول قالب از بافت پلیمری خارج شده است که این امر باعث نزدیک شدن رنگ آن به رنگ NIP می‌شود

شکل۲-تصاویر پلیمرهای قالب متیل رد قبل و بعد از شستشو وNIP (از چپ به راست)

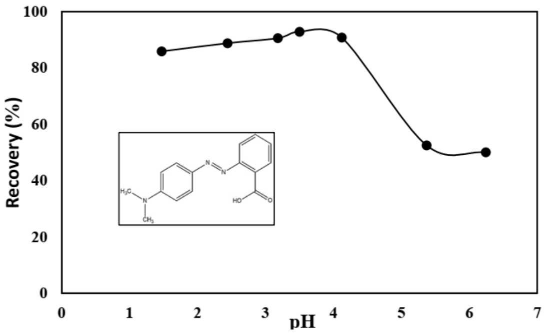
شکل۳ نتایج SEM نمونه MIP را نشان می دهد که می توان از ساختار سطحی و ریخت‌شناسی، توزیع ذرات، نمونه‌ها و اندازه آنها اطلاعات مفیدی را کسب کرد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ظاهری و آرایش ساختاری نانوذره را نشان می‌دهد. این تصویر به وضوح حضور ساختار یکنواخت و ذرات کروی با قطر۵۲ را در نانوذره‌ی MIP نشان می‌دهد.



شکل ۳- تصویر SEM پلیمر شسته‌شده

pH محلول نمونه یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی است که بر تعادل شیمیایی گونه (پروتونه شدن/ دپروتونه شدن)، سرعت جذب و آبگریزی آنالیت، و میزان استخراج از فاز آبی تاثیر بسزایی دارد. به این منظور، یک سری محلول با غلظت ۲/۰ میلی گرم بر لیتر و درpH های مختلف بین ۱۲/۰-۱/۰ تهیه کرده، مورد مطالعه قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود ابتدا با افزایش pHکارایی استخراج افزایش یافته و در pH =۳/۵ به حداکثر خود می رسد. در نهایت با افزایش pH کارآیی استخراج کاهش می‌یابد. با توجه به مقادیر ثابت های

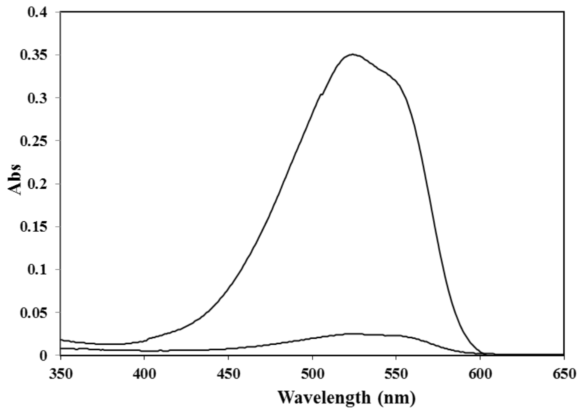
اسیدی برای متیل‌رد pKa = ۵/۰۵ امکان برهم‌کنش به صورت پیوند هیدروژنی در pH =۳/۵ بین جاذب و محلول پیروکسیکام وجود داشته و در pHهای بالاتر از ۴ به دلیل اینکه جاذب و متیل‌رد هر دو پروتون خود را از دست داده‌اند؛ به‌دلیل دافعه الکتروستاتیکی میزان تمایل جاذب و رنگ کاهش می‌یابد. بنابراین pH = ۳/۵ برای آزمایش های بعدی مورد استفاده قرار گرفت و برای تنظیم pH محلول از محلول اسید فسفریک و فسفات استفاده شد.



شکل ٤- اثر pH بر درصد بازیابی متیل رد

در ادامه به منظور مطالعه شویش MR از MR-MIP شوینده‌های مختلف شامل: استونیتریل، استون، استیک‌اسید، اتانول، متانول و مخلوط متانول-استیک اسید انتخاب و توانایی واجذب گونه مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت در میان حلال های انتخابی، شویش سریع و کمی بوسیله استونیتریل به‌دست آمد. استفاده از استونیتریل به‌عنوان حلال شوینده بازیابی MR حدود ۹۵٪ می باشد در حالیکه برای استون ۹۲٪ می باشد اما به دلیل سمیت کمتر و دوست‌دار محیط زیست نبودن استونیتریل، از استون به عنوان حلال شویش استفاده شد (شکل ۵).

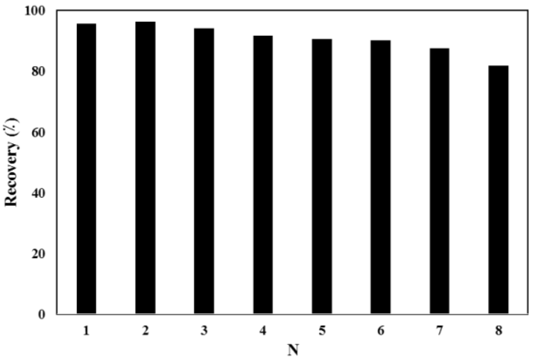
نتایج نشان داد که بازده استخراج آنالیت با افزایش حجم استون پس از مرحله پیش‌تغلیظ و سانتریفوژ MR-MIP افزایش می‌یابد، تا اینکه در ۲ میلی‌لیتر به حداکثر مقدار خود می‌رسد و با افزایش بیشتر حلال (استون) کاهش تدریجی در بازیابی مشاهده گردید.



شکل۵- طیف جذبی متیل رد قبل و بعد از پیش تغلیظ

وابستگی زمان جذب آنالیت بر روی ذرات پلیمر قالب مولکولی در گستره زمانی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده زمان جذب ۵ دقیقه برای آزمایشات بعدی انتخاب شد. همچنین آنالیت جذب شده بر روی نانوذرات پلیمری با استون در زمان های مختلف همزدن (۱ تا ۴ دقیقه) واجذب شد. نتایج نمایش داد که آنالیت در مدت زمان کوتاهی (۳ دقیقه) شسته می‌شوند.

پلیمرهای قالب مولکولی مورد نظر دارای قابلیت استفاده مکرر و مناسبی دارد، به نحوی که این نانوذرات پلیمری حداقل ۶ بارقابل استفاده هستند بدون اینکه کارایی این مواد جاذب در اندازه‌گیری رنگ متیل‌رد بطور معنی داری کاهش یابد. برای بررسی استفاده مجدد از پلیمرهای سنتز شده جهت استخراج چند بار MR از محلول آبی، ۱۰ میلی‌گرم از MIP را وزن کرده و پس از انجام چرخه‌های جذب و واجذب، میزان استخراج محاسبه شد. شکل (۶).



شکل ٦ – نتایج مربوط به تاثیر استفاده مکرر پلیمر سنتز شده بر بازیابی رنگ متیل رد

نتیجه گیری

پلیمرهای قالب مولکولی نشان دهنده رده جدیدی از موادی هستند که به صورت مصنوعی تولید شده و دارای جایگاه‌های شناسایی اختصاصی می باشند. به عنوان ابزار انتخابی عملکرد اختصاصی در شناسایی مولکول‌های هدف، راحتی آماده‌سازی و ارزان بودن تهیه پلیمرهای قالب مولکولی موجب استفاده روز افزون آنها در تکنیک‌های جداسازی گردیده است. در این تحقیق، استفاده از نانوساختارهای MIP موجب بهبود راندمان و انتخابگری در استخراج آلاینده متیل رد در زمان کوتاهی از محلول آبی شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه یاسوج به خاطر حمایت از این پروژه کمال تشکر را دارند.

منابع

[1] He C., Long Y., Pan J., Li K., Liu F., Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples, *J. Biochem. Bioph. Methods 70:* 133- 150 (2007).

[2] Ekberg B., Mosbach K., Molecular imprinting: A technique for producing specific separation materials, *Trends Biotechnol. 7:* 92-96 (1989).

[3] Kimaro A., Kelly L.A., Murray G.M., Molecularly imprinted ionically permeable membrane for uranyl ion, *Chem. Commun.* 1282-1283 (2001).

[4] N. Abdullah, Removal of methyl red from aqueous solution using dried water hyacinth (Eichhornia Crassipes), *UMP (2010).*

[5] Rajabi H.R., Razmpour S., Synthesis, characterization and application of ion imprinted polymeric nanobeads for highly selective preconcentration and spectrophotometric determination of Ni^{2+} ion in water samples, *Spectrochim. Acta A 153:* 45-52 (2016).

Selective Separation of Methyl Red Pollutant from Aqueous Solution Using Nano-Sized Molecular Imprinted Polymer

Hamid Reza Rajabi *, **Mohsen Rezaei, Zahra Refiee**

Chemistry Department, Yasouj University, Yasouj, 75918-74831, Iran

Abstract*:*

In this research, synthesis of the imprinted polymeric nanoparticles was carried out using precipitation polymerization for separation and preconcentration of methyl red dye from aqueous samples. After optimizing the extraction conditions, the method was successfully applied for selective extraction of methyl red, prior to spectrophotometric determination. The effect of different experimental parameters on the recovery% of methyl red, such as pH, absorption and desorption time, type of solvent and initial sample volume has been studied. The highest recovery percentage was observed at pH=3.5 after 5 and 3 minutes of the vortex in the adsorption and desorption steps. In the recovery tests, it was found that MR can be uptake from drinking water as well as a synthetic sample, successfully. In the optimum conditions, the presence method provide a concentration range between 0.01 and 2.0 mg/L of MR with an acceptable precision of 3.43%

Keywords: Molecular imprinted polymer, Methyl red, Separation, Solid phase extraction

*Corresponding author: hr.rajabi@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۸۳

بررسی خواص زیستی عصاره گیاه خنجوک حاوی نانوذرات نقره استخراج شده با روش فراصوت

فریده سجادی اصل، حمیدرضا رجبی*، علی میرزایی

۱-گروه شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ۷۵۹۱۸-۷۴۸۳۱، ایران

۲- مرکز تحقیقات گیاهان دارویی، دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده: *در این تحقیق، از عصاره آبی میوه گیاه خنجوک بدست آمده با روش فراصوت برای سنتز زیستی نانوذرات نقره و بررسی اثر آن‌ها بر روند بهبود زخم در موش، استفاده شد. مشخصه‌نگاری نانوذرات نقره سنتز شده با تکنیک‌های مختلفی از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی جذبی ماوراء بنفش-مرئی (UV-Vis) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی شد. تشکیل نانوذرات نقره با ظهور یک نوار جذبی در محدوده ۴۴۰-۳۸۰ نانومتر تایید شد. تصویر SEM نشان دهنده تشکیل نانوذرات نقره کوچک‌تر از ۱۰ نانومتر و نتایج حاصل از XRD ساختار مکعبی نانوذرات نقره را تایید کرد. در ادامه، خاصیت ضدمیکروبی عصاره‌ها و نانوذرات نقره سنتز شده، با روش انتشار درون چاهک مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. عصاره‌های آبی و نانوذرات نقره اثرات ضدمیکروبی بالقوه‌ای علیه ارگانیسم‌های عفونی از جمله باکتری اشرشیاکولی و استافیلوس کوکوس اورئوس نشان دادند. نتایج نشان دادند که فعالیت ضدباکتریایی عصاره آبی گیاه خنجوک حاوی نانوذرات نقره در مقایسه با عصاره آبی گیاه خنجوک بیشتر بوده است. ارزیابی فعالیت آنتی‌اکسیدانی به وسیله رادیکال آزینو بیس تیازولین سولفونیک ($ABTS^+$)، احیاء یون فریک (FRAP)، دی فنیل پیکریل هیدرازیل (DPPH) و نیتریک اکسید (NO) انجام و مقدار فنل تام در عصاره آبی گیاه خنجوک و نانوذرات سنتز شده بررسی و مقایسه شد. با توجه به نتایج به دست آمده عصاره تهیه شده از گیاه در مقایسه با نانوذرات نقره سنتز شده دارای خاصیت آنتی-اکسیدانی کمتر می‌باشد.*

کلمات کلیدی: *خنجوک، ضدمیکروبی، آنتی‌اکسیدانی، استخراج تسهیل شده با فراصوت*

مقدمه

استفاده از نانوذرات نقره یکی از پرکاربرد ترین موارد استفاده از نانو فناوری دارو رسانی می باشد. در فناوری نانو نقره موادی متشکل از یون های نقره به دلیل اندازه کوچک سطح تماس بیشتری با فضای بیرون داشته و تأثیر بیشتری بر محیط می گذارند. این نانوذرات دارای خاصیت ضد باکتریایی، ضدقارچی و ضدویروسی می باشند، این در حالی است که نقره به خودی خود دارای خاصیت کمتر از آن است. این خاصیت دوگانه ذرات نانو در مقایسه با ذرات ماکرو نقره به دلیل اثر افزایش سطح، در نتیجه افزایش واکنش پذیری ماده و پیروی ماده از فیزیک و شیمی کوانتوم در حالت نانو است. از نانوسیلور به عنوان دارو می توان در درمان بیماری های پوستی و انواع جراحات سوختگی ها استفاده نمود. بررسی های انجام گرفته حاکی از آن است که ۵۶ درصد سهم نانوذرات جهان به نانوذرات نقره اختصاص یافته است. لذا این ذرات به صورت گسترده در توسعه و بهبود کیفیت بسیاری از محصولات زیستی و دارویی استفاده می شوند [۱].

سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره گیاهان به طور

*hr.rajabi@gmail.com

گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است. زیست مولکول هایی که در گیاهان یافت می شوند، باعث کاهش یون های Ag نیترات نقره به نانوذرات نقره می شوند. این فرآیند کاهش خارج سلولی و سریع است که منجر به توسعه سنتز زیستی نانوذرات نقره شده است. برخی از مهم ترین ترکیبات فعال موجود در عصاره گیاهان که مسئول کاهش یون های نقره هستند، عوامل آنتی اکسیدانی محلول در آب مانند اسیدآسکوربیک، کربوهیدرات ها، ترکیبات ثانویه همچون کتون ها و آلدئیدها می باشند [۲].

یکی از جدیدترین روشهای عصاره گیری، استفاده از امواج فراصوت است. در این روش با استفاده از دستگاه حمام فراصوت و با طول موج ۲۰ تا ۲۰۰۰ کیلوهرتز عملیات استخراج را انجام می دهند. دمای عصاره‌گیری در این روش باید مدنظر گرفته شود و از افزایش دمای بیهوده جلوگیری شود. طول مدت عصاره‌گیری هم در این روش اهمیت خاصی داشته و افزایش بیش از حد آن موجب تغییر در کیفیت عصاره حاصل خواهد شد. این روش ارزان، ساده و موثر بوده و افزایش بازده عصاره‌گیری و افزایش سرعت واکنش از مهم‌ترین محاسن این روش به شمار می‌رود. در این روش دمای کمتری برای عصاره‌گیری لازم است در نتیجه به ترکیبات حساس به حرارت کمتر آسیب می‌رساند این روش با هر نوع حلالی قابل انجام است. پس از عصاره‌گیری با این روش فیلتراسیون و جدا کردن عصاره حاصله از ماده‌ی گیاهی نیاز است [۳].

در این تحقیق، از روش فراصوت برای تهیه عصاره آبی گیاه خنجوک (شکل ۱) استفاده گردید. عصاره خنجوک به دلیل داشتن ترکیبات فلاونوئیدی، تانن ها و ترپنوئیدها و نقش کاهندگی این ترکیبات، قابلیت بالایی برای سنتز نانوذرات فلزی دارد. وجود طیف وسیعی از ترکیبات ثانویه در عصاره این گیاه باعث شده در سنتز نانوذرات فلزاتی مانند نقره به عنوان یک احیاکننده با عملکرد سریع مورد استفاده قرار گیرد [۴]. سپس از عصاره تهیه شده برای سنتز زیستی نانوذرات نقره استفاده شد. پس از مشخصه یابی، در ادامه، خواص زیستی نانوذرات تهیه شده شامل خواص آنتی باکتریال، آنتی اکسیدان بررسی شد و مقدار فنل تام و فلاونوئید عصاره گیاه نیز تخمین زده شد.

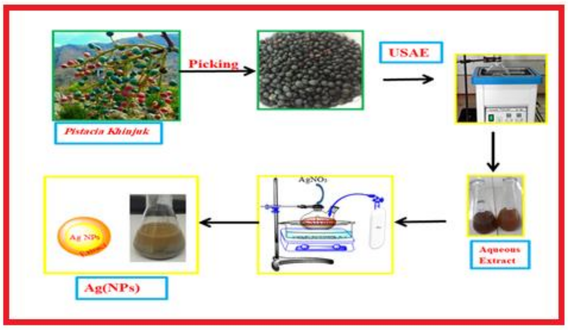
شکل ۱- تصویر میوه و درخت خنجوک در رویشگاه کوه ماغر بهمئی

بخش تجربی

خنجوک با نام علمی Pistacia Khinjuk متعلق به خانواده Anacardiaceae و از جنس پسته می-باشد و به صورت وحشی رشد می کند. میوه درخت خنجوک از کوه های ماغر شهرستان بهمئی واقع در استان کهگیلویه و بویر احمد در آبان ماه ، قبل از طلوع آفتاب جمع آوری شد. در عصاره گیری با روش فراصوت، پس از آماده سازی دستگاه، ۳۰ گرم از پودر میوه خنجوک درون بالن ریخته، ۳۰۰ میلی لیتر حلال (آب دو بار تقطیر) به آن اضافه کرده و خوب تکان داده شد. سپس درون دستگاه فراصوت در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد.

برای سنتز زیستی نانوذرات نقره، عصاره آبی ۱۰ درصد (۳۰گرم پودر گیاه در ۳۰۰ میلی لیتر حلال) خنجوک و محلول آبی نیترات نقره به نسبت ۱ : ۱ با هم مخلوط شدند. ۵۰ میلی لیتر محلول آبی نیترات نقره ۰/۰۵ مولار تهیه و در بورت ریخته و در بالای بالن قرار داده شد. سپس محلول نیترات نقره به صورت قطره قطره به بالن حاوی عصاره، در دمای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد و تحت گاز آرگون افزوده شد. (شکل ۲). پس از

اتمام واکنش، محلول مورد نظر سانتریفیوژ شده و از محلول بالایی طیف UV-Vis گرفته شد. به دلیل حساس بودن نانوذرات نقره به نور، این محلول به یک ظرف تیره منتقل و با ورق آلومینیمی پوشانده شد و برای مطالعات بعدی در یخچال نگهداری شد.

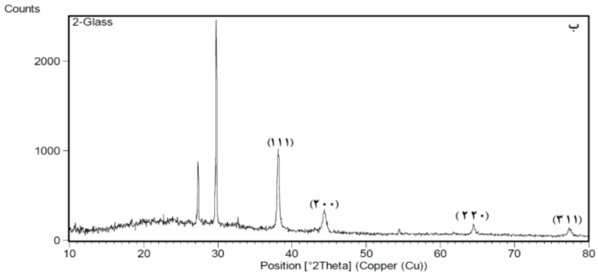


شکل ۲- شمای سنتز نانو ذرات نقره با عصاره گیاه خنجوک

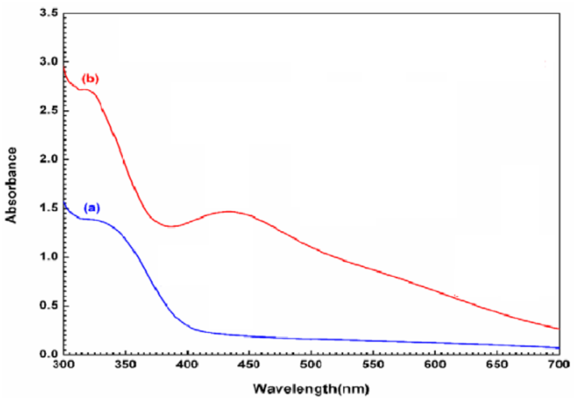
نتایج و بحث

برای اطمینـان از سـنتز نـانوذرات نقـره بـا عصاره خنجـوک گرفته شده با فراصوت، ساختار بلـوری نـانوذرات بـا پـراش پرتـو ایکس مـورد مطالعـه قـرار گرفـت. شـکل ۳ الگـوی پـراش پرتـو ایکس نمونه های سنتزی را نشان می دهد. در طیف هر دو نمونـه که تفاوت چندانی با هم ندارند، حضور پیک های ظاهر شـده در زوایـای ۳۷/۹۰، ۴۴/۵۰، ۶۵ و ۷۸/۴۲ کـه بـه ترتیـب مربـوط بـه فازهای (۱ ۱ ۱)، (۰ ۰ ۲)، (۰ ۲ ۲) و (۱ ۱ ۳) در نمونه¬های سنتز شده، نشان از ساختار کروی متبلور نانوذرات نقره دارد.

در سنتز زیستی نانوذرات نقره با عصاره خنجوک، تغییر رنگ در طی واکنش از زرد به قهوه ای تیره مشاهده شد. این تغییر رنگ نشانگر سنتز نانوذرات نقره است. برای کنترل و اطمینان از تولید نانوذره نقره، پیک جذبی نانوذرات با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش مرئی در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، اندازه گیری شد (شکل ۴). یک پیک قوی و متقارن در طول موج ۴۵۰ نانومتر وجود دارد و همچنین باطیف عصاره به تنهایی تداخلی ندارد که این نتیجه گواهی بر سنتز موفق نانوذرات نقره با استفاده از عصاره میوه خنجوک است. طیف EDS نانوذرات نقره سنتز شده به روش فراصوت در شکل ۵ نشان داده شده است که در آن پیک قوی نقره به خوبی مشاهده می‌شود. همچنین، پیک مربوط به اکسیژن دیده می‌شود که حضور این پیک ممکن است به علت وجود مقدار بسیار جزئی از ترکیبات آلی باقیمانده از عصاره گیاه در سطح نانوذرات باشد.

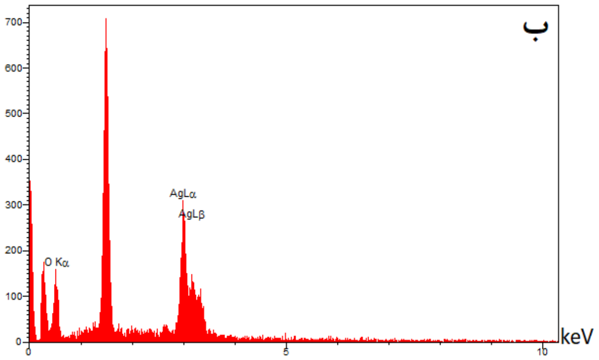


شکل ۳- الگوی XRD مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده

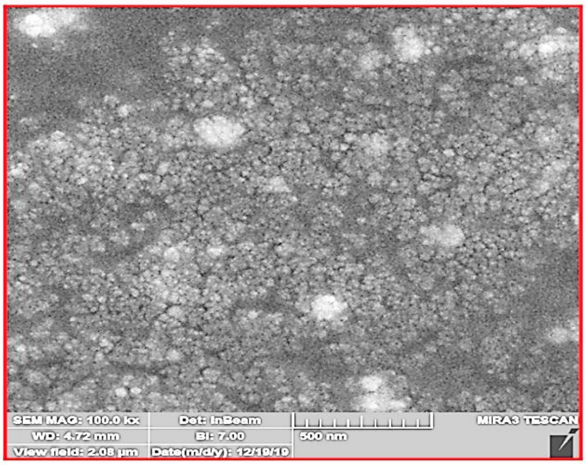


شکل٤- طیف جذبی: a) عصاره گیاه و b) عصاره گیاه حاوی نانوذرات نقره

برای بررسی اندازه، ریخت و یکنواختی توزیع نانوذرات سنتز شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ها در شکل ۶ تهیه شدند. همان طور که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات نقره سنتز شده به روش فراصوت با مقیاس ۵۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود، شکل ذرات نمونه های سنتز شده به طور عمده کروی است با پراکندگی نسبتاً یکنواخت است. تصاویر SEM نشان می دهد که نانوذرات نقره تشکیل شده دارای اندازه تقریبی حدود ۱۰ نانومتر است.



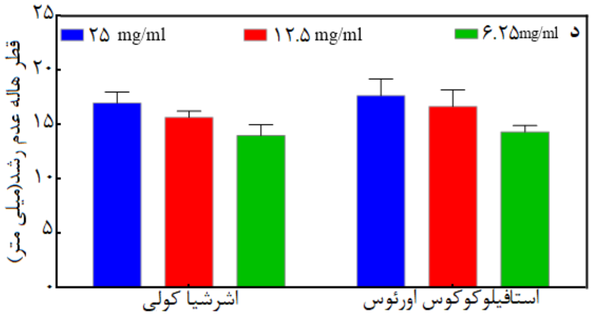
شکل ۵- طیف EDS مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده



شکل ٦- تصویر SEM مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده

نتایج آزمون انتشار درون چاهک به صورت قطر هاله عدم رشد باکتری در اطراف چاهک ایجاد شده در پتری دیش هایی که حاوی ترکیبات مورد نظر است، بر حسب میلی متر در شکل ۷آمده است.

آزمون توتال فنل بر روی عصاره آبی گیاه خنجوک و عصاره تهیه شده با روش فراصوت و همچنین نانوذرات سنتز شده، با افزایش غلظت، میزان باکتری‌کشی افزایش پیدا کرده است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که قطر هاله عدم رشد باکتری توسط نانوذرات سنتز شده در مقایسه با عصاره‌ها بزرگ‌تر می‌باشد زیرا نانوذرات باعث اختلال در غشای باکتری شده و احتمالا با تولید گونه‌های اکسیژن فعال منجر به مرگ باکتری می‌شوند. در واقع، نانوذرات نقره منجر به سایش بیشتری نسبت به عصاره می‌شوند. بزرگ‌ترین قطر هاله عدم رشد ۱۷/۶۷ میلی‌متر، مربوط به نانوذرات نقره حاصله از عصاره تهیه شده به روش فراصوت، بر روی باکتری استافیلوس کوکوس اورئوس در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بود. بطور کلی، تمامی نمونه‌ها خاصیت ضد باکتریایی از خود نشان دادند. اثر نانوذرات بر باکتری‌ها با اختلاف معنی‌داری نسبت به عصاره‌ها بیشتر بوده است.



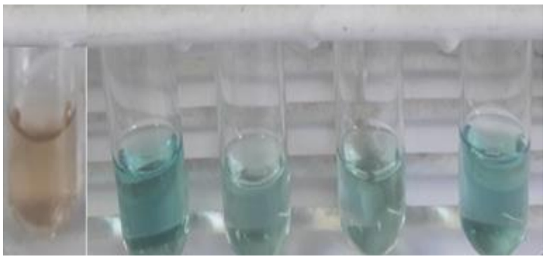
شکل ۷- نمودار قطر هاله عدم رشد باکتری‌های اشریشیا کولی و استافیلوکوکوس اورئوس برای عصاره گیاه خنجوک و نانوذرات نقره

نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از عصاره گیاه تهیه شده با روش فراصوت انجام شد. جذب برای هر نمونه توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۶۵ نانومتر قرائت گردید و در نهایت مقادیر فنل تام در نمونه ها با استفاده از منحنی استاندارد بر اساس میکروگرم گالیک اسید بیان گردید. نتایج حاصل از آزمون فنل تام برای عصاره گیاه خنجوک و نانوذرات سنتز شده نشان داد که عصاره ها نسبت به نانوذرات میزان فنل تام بیشتری داشته و عصاره گیاه خنجوک تهیه شده با روش فراصوت میزان فنل تام (۳۴۰ میکروگرم گالیک اسید) بیشتری نسبت به سایر داشته است. به طور کلی میزان فنل تام در عصاره ها بیشتر از نانوذرات می باشد. آزمون DPPH بر روی عصاره های آبی تهیه شده با روش فراصوت و بر روی نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره گیاه انجام شد. ابتدا جذب نوری نمونه ها قرائت گردید. درصد خاصیت مهارکنندگی (IP) یا درصد فعالیت خنثی‌سازی رادیکالی عصاره (RSA) برای هر نمونه محاسبه گردید. رادیکال دی فنیل پیکریل هیدرازیل یک رادیکال آزاد، آلی نیتروژن دار، پایدار و به رنگ بنفش است که مواد آنتی اکسیدان موجود در گیاهان با این رادیکال واکنش می دهد و هر چه ترکیبات آنتی

اکسیدانی موجود در گیاهان بیشتر باشد شدت رنگ رادیکال کمتر خواهد شد.

نتایج مربوط به جذب رادیکال آزاد در آزمون DPPH برای گیاه خنجوک و نانوذرات نقره نشان داد که درصد خاصیت مهارکنندگی برای عصاره گیاه تهیه شده به روش فراصوت ۵۵/۴۰ است. نانوذرات خاصیت مهارکنندگی بالاتری نسبت به عصاره ها دارند. بیشترین خاصیت مهارکنندگی مربوط به نانوذرات سنتز شده توسط عصاره به روش فراصوت می باشد. در واقع، نانوذرات نقره سنتز شده به روش فراصوت فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتری نسبت به بقیه دارد.

آزمون ABTS برای عصاره ها و برای نانوذرات سنتز شده نشان داد که هم عصاره ها و هم نانوذرات نقره سنتز شده خاصیت مهارکنندگی بالایی داشتند. بیشترین درصد مهارکنندگی مربوط به نانوذرات حاصله از عصاره تهیه شده به روش فراصوت ۹۴/۵۴ بود. بطور کلی نانوذرات خاصیت مهارکنندگی بیشتری نسبت به عصاره ها از خود نشان دادند.



شکل ۸- تغییر رنگ نمونه‌ها در حضور محلول +ABTS

آزمون FRAP بر روی عصاره های آبی تهیه شده به روش فراصوت و همچنین بر روی نانوذرات سنتز شده توسط عصاره های آبی گیاه انجام شد. ابتدا جذب نوری نمونه ها در طول موج ۷۳۴ نانومتر قرائت گردید، سپس فعالیت احیا کنندگی نمونه های عصاره و نانوذرات نقره با استفاده از منحنی استاندارد بر حسب میکرو مول آهن در گرم نمونه (µmol/g) محاسبه شد. نتایج حاصل از آزمون FRAP برای میوه خنجوک و نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره گیاه گزارش شده است. با توجه به نتایج، نانوذرات حاصله از عصاره میوه خنجوک گرفته شده با روش فراصوت بیش ترین میزان احیاءکنندگی (۵۷۰ میکرو مول آهن) دارند. بطور کلی نانوذرات فعالیت احیاکنندگی بیشتری نسبت به عصاره ها از خود نشان دادند.

نتیجه گیری

یک روش ارزان، زیست سازگار، سریع و موثر برای سنتز زیستی نانوذرات نقره با عصاره آبی گیاه خنجوک ارایه گردید. استفاده از روش فراصوت منجر به کاهش زمان عصاره گیری به ۲۰دقیقه گردید. حجم حلال کم و غلظت لالای عصاره و استخراج موثر ترکیبات گیاهی از دیگر مزایای روش فراصوت است. همچنین نانوذرات سنتزی پس از استخراج با فراصوات، خواص زیستی قابل توجهی نسبت به عصاره گیاه از خود بروز دادند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه یاسوج به خاطر حمایت از این پروژه کمال تشکر را دارند.

منابع

[1] Nagal A., Singla R. K., Nanoparticles in different delivery systems: a brief review, *Indo. Global. J. Pharm. Sci.*, *3:* 96-106 (2013).
[2] Lee K.J., Dnallathamby P., XU X.N., In vivo imaging of transport and biocompatibility of single silver nanoparticles in early development of zebrafish embryos, *ACS Nano.*, *2:* 133-143 (2007).
[3] Luque-García J.L., Luque de Castro M.D., Where Is Microwave-Based Analytical Equipment for Solid Simple Pre-Treatment Going? *Trends Anal. Chem. 22:* 90-98 (2003)
[4] Mohammadi B., Maboud H.E., Seyedi S.M., Nutritional value and antioxidant properties of hull and kernel in Pistacia atlantica and Pistacia khinjuk fruits, *J. Food. Sci. Technol.*, *8:* 3571-3578 (2019).

Evaluation of Biological Activities of Pistacia Khinjuk Plant Extract Containing Silver Nanoparticles Extracted by Ultrasonic Method

Farideh Sajadiasl, Hamid Reza Rajabi *, Ali Mirzaei

[a] *Chemistry Department, Yasouj University, Yasouj, 75918-74831, Iran*
[b] *Medicinal Plant Research Center, Yasuj University of Medical Sciences, Yasuj, Iran*

Abstract*:*

In this research, the aqueous extract of Pistacia Khinjuk obtained by ultrasonic and microwave was used for biosynthesis of silver nanoparticles (Ag NPs). The characterization of Ag NPs was done using different techniques such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), UV-Visible absorption and fluorescence spectroscopies. The formation of Ag NPs was confirmed by the presence of an absorbance bands around 380-440 nm. SEM images show the formation of small NPs (<10 nm), with the cubic structure based on XRD patterns. The antibactrial activites of the aqueous extracts and Ag NPs were studied using well diffusion method. The aqueous extracts of the plant and Ag NPs show the potential antimicrobial effects against infectious organisms including Escherichia coli and Staphylococcus aureus. The Ag NPs show the significant inhabitation against the bacterial growth compared to the plant extract. The antioxidant properties of the biosynthesis Ag NPs and plant extract were estimated by different antioxidant assays such as ethylbenzothiazolin -6 sulphonc acid (ABTS+), diphenypicrylhydrazyl (DPPH), ferric reducing antioxidant power (FRAP) and nitric oxide scavenging method. As abtained, the prepared extracts from the plant show less antioxidant activity than the NPs sample.

Keywords: *Pistacia Khinjuk*; Antibacterial; Antioxidant; Ultrasonic-assisted extraction

*Corresponding author: hr.rajabi@gmail.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۸۵

حسگر زیستی الکتروشیمیایی جهت تشخیص هیدروکینون در آب های آشامیدنی با استفاده از پلیمرهای کئوردیناسیونی آلی-فلزی

دعا جلیل عبدالساده[۱]، سهیلا کاشانیان[۱,۲,۳,*]، مریم نظری[۱]، فاطمه پرنیانچی[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
۲- گروه فناوری نانو، دانشکده علوم و فناوری نوآورانه، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
۳- مرکز تحقیقات دارورسانی نانو ، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

چکیده: *حسگر زیستی الکتروشیمیایی حساس به هیدروکینون(HQ) با استفاده از نانوکامپوزیتهای جدید گرافن کربوکسیله (GrCOOH) که در پلیمرهای کئوردیناسیون آلی-فلزی (MOCPs) به عنوان ماتریسی کارآمد جهت تثبیت لاکاز(Lac) تعبیه شده اند، ساخته شد. از نانوصفحات GrCOOH برای پیش جذب سطحی $HAuCl_4$ استفاده شد و به عنوان جایگاه های اتصال عمل کرد. آنها به تشکیل MOCPs و هماهنگی بیشتر بین یون های طلا و لیگاند ۴-آمینوتیوفنول (ATP-۴) کمک می کنند. ساخت GrCOOH-MOCPs که Lac را به دام انداخته بود ، جریانهای اکسیداسیون و کاهش افزایش یافته ای را در مقایسه با MOCPs برای اکسیداسیون و کاهش الکتروشیمیایی HQ و افزایش حساسیت و محدودیت تشخیص پایین (۱/۷۰ میکرومولار) نشان داد. به علاوه، این حسگر زیستی در نمونه های واقعی آزمایش شد و ثبات خوبی را برای یک هفته نشان داد.*

واژه های کلیدی: *لاکاز، سنجش، پلیمرهای کئوردیناسیونی آلی-فلزی، هیدروکینون، گرافن*

مقدمه

ترکیبات فنولی ناشی از فعالیت های صنعتی و شیمیایی به عنوان آلاینده و از طریق پساب صنایع مختلف مانند پترو شیمی، داروسازی، پالایشگاه‌های زغال سنگ، تولید مخمرها، رنگ، پارچه و کارخانه‌های رزین به رودها و دریاها می ریزند [۱, ۲]. برای تشخیص حضور و تعیین غلظت این ترکیبات در محیط پیرامون، از روش های مختلفی می توان استفاده کرد که کروماتوگرافی و اسپکتروسکوپی از قوی‌ترین تکنیک های تشخیصی در این زمینه هستند، اما با پیشرفت تکنولوژی، استفاده از زیست حسگرها در این زمینه جذابیت زیادی پیدا کرده است [۳]. حسگرهای زیستی الکتروشیمیایی دارای مزایایی از جمله سرعت بالا، حساسیت مطلوب و انتخاب پذیری موثر هستند [۴]. آنزیم های خانواده لاکاز قابلیت اکسیداسیون طیف گسترده‌ای از سوبستراهای غیر فنولی را با انتقال یک الکترون به اکسیژن دارند به شکلی که این آنزیم‌ها کاربرد گسترده‌ای در حسگرهای زیستی، بیوراکتورها و سلولهای سوختی زیستی را از خود نشان داده‌اند [۵]. از جمله این بیوکاتالیزورها می‌توان از گلوکز دهیدروژناز ، لاکتات اکسیداز یا Lac به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون که اکسیداسیون آنالیت را تسهیل می کند نام برد. لاکاز به عنوان یک عامل پروتئینی عمل می کند که به صورت مکانیسم غیرمستقیم به آنالیت متصل و اندازه‌گیری فعالیت آنزیم فراهم می شود [۶]. حسگرهای زیستی Lac در ۲۰ سال گذشته مورد مطالعه قرار گرفته اند. مالینوفسکی و همکاران (۲۰۲۰) با استفاده از Corona SPP (پلاریزاسیون پلاسمای نرم) یک حسگر زیستی الکتروشیمیایی مبتنی بر Lac را توسعه دادند. آنها از این حسگر زیستی برای تشخیص ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن مانند کاتکول، هیدروکینون، و رزورسینول در نمونه های آب استفاده کردند [۳]. ژانگ و همکاران ، (۲۰۲۰) یک حسگر

* kashanian_s@yahoo.com

زیستی Lac برای تشخیص کاتکول بر اساس نانوکامپوزیت نانوذرات طلا (AuNPs) و نانورقه های MoS_2 ساختند [۷].

در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت‌های GrCOOH و MOCPs یک ماتریکس موثری در به دام انداختن و تثبیت کردن آنزیم لاکاز ایجاد کرده است که می‌تواند به صورت یک حسگر زیستی الکتروشیمیایی، هیدروکینون را که یکی از ترکیبات فنولی می باشد شناسایی کند.

بخش تجربی

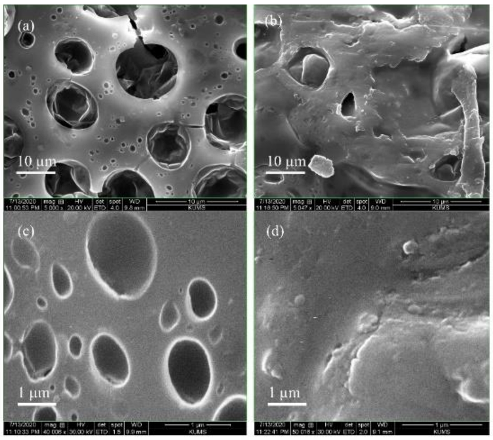
در این مطالعه برای ساخت MOCPs، ۶۰ میکرولیتر محلول نمک طلا $HAuCl_4$ (۰/۰۵ مولار) و ۳۰۰ میکرولیتر GrCOOH (یک میلی گرم بر میلی لیتر) در ۱ میلی لیتر بافر فسفات با pH برابر۶ به صورت سوسپانسیون درآمده و به مدت دو ساعت در محلول همزده شد. سپس با ۲۰۰ میکرولیتر محلول تهیه شده از لاکاز با غلظت ۴ میلی گرم بر میلی لیتر و ATP-4 با غلظت ۱ میلی گرم بر میلی لیتر مخلوط شد تا کامپوزیت MOCP-GrCOOH-Lac بدست آید.

در این مطالعه از الکترود کربن شیشه ای (GCE) استفاده شده است، ابتدا سطح الکترود را با سمباده نرم به همراه آلومینا پولیش داده تا سطح صاف و صیقلی شود سپس با آب دوبار تقطیر به خوبی شسته و با نیتروژن خشک کرده ایم. در مرحله بعد ۷ میکرولیتر MOCP-GrCOOH-Lac/GCE بر روی سطح الکترود چکانده شده و در دمای اتاق خشک شد. زمانی که از حسگر زیستی استفاده نمی شود در دمای ۴ درجه سانتیگراد در یخچال نگهداری می شود.

نتایج و بحث

بررسی مورفولوژی سطوح اصلاح شده

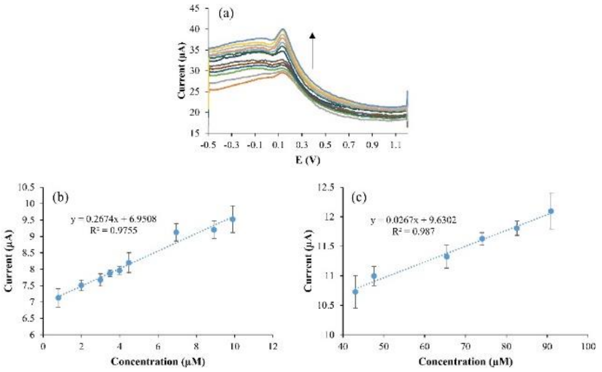
برای اطمینان از اصلاح سطح شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. در شکل ۱ مورفولوژی سطح MOCP-GrCOOH/GCE و MOCP-GrCOOH-Lac/GCE نشان داده شده است. شکل های ۱(a,c) مربوط به MOCP-GrCOOH/GCE می باشد و افزایش حفره ها در روی سطح باعث تسهیل در انتقال الکترون در سطح الکترود می شود. در شکل ۱(b,d) نشان داده شده که با قرارگیری آنزیم لاکاز، حفره‌ها کاهش پیدا کرده و با اشغال فضاها توسط لاکاز، تخلخل کاهش می یابد.



شکل ۱- تصاویر SEM از سطوح الکترود اصلاح شده با MOCP-GrCOOH/GCE (a,c)، MOCP-GrCOOH- (b و d) Lac/GCE.

منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص حسگر زیستی MOCP-GrCOOH-Lac

در شکل ۲a ولتاموگرام های پالس تفاضلی به دست آمده در غلظت های مختلف برای تشخیص هیدروکینون در محلول بافر فسفات با غلظت ۰/۱ مولار با pH برابر ۶ در محدوده پتانسیلی ۱/۲ تا ۰/۵- نشان داده شده است. در شکل b2 و c۲ رابطه بین جریان آندی حسگر زیستی و غلظت های مختلف هیدروکینون توسط تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) نشان داده شده است. مشاهده شد که دو محدوده خطی ۰/۸ تا ۹/۹ میکرومولار و ۴۳/۰۶ تا ۹۰/۹ میکرومولار با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۷۵۵ و ۰/۹۸۷ با دو حد تشخیص به ترتیب ۱/۵۸ و ۷/۳۶ میکرومولار به دست آمد.



شکل ۲- DPV حسگر زیستی MOCP-GrCOOH-Lac/GCE (a) ، منحنی کالیبراسیون HQ برای MOCP-GrCOOH-Lac در غلظت های مختلف HQدر محدوده (b) ۹/۹-۲/۰ میکرو مولار، و(c) ۹/۹۰-۴۳/۰۶ میکرومولار با سرعت اسکن ۰/۱ ولت بر ثانیه

جدول ۱- مقایسه چندین روش تعیین مقدار هیدروکینون

زیست حسگر	حد تشخیص (میکرومولار)	گستره خطی	منبع
MOCP-GrCOOH-Lac/GCE	۱/۵۸	۰/۸-۹/۹ -۹۰/۹ ۴۳/۶	کار ارائه شده در این مقاله
Lac/AuNPs/GNPls/SPCE	۱/۵	۴-۱۳۰	[۸]
Lac/AP-rGOs/Chit/GCE	۲	۳-۲۰۰۰	[۹]
TiO_2/CuCNFs/Lac/GCE	۳/۶۵	۱-۸۹/۹	[۱۰]

نانوصفحات گرافن (GNPls)؛ الکترود کربنی چاپی(SPCE) ؛ گرافن اکسیده احیا شده عاملدار شده با ۱-آمینوپیرن (AP-rGOs)؛ کیتوسان (Chit)؛ نانوفیبرهای کامپوزیت کربن و مس (CuCNFs)؛ تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)

در جدول ۱ می‌توان رفتار حسگر زیستی ارائه شده نسبت به سایر حسگرهای زیستی که بر اساس آنزیم لاکاز گزارش شده است را مشاهده کرد. عملکرد حسگر زیستی تشخیص هیدروکینون با دیگر حسگرهای زیستی قابل مقایسه است. در مقایسه با کارهای دیگری که گزارش شده، کار پیشنهادی ما، حدتشخیص پایین تر و حساسیت بسیار بالاتری دارد. همچنین از گستره ی خطی مناسبی برخوردار است.

تعیین مقدار هیدروکینون در نمونه های آب شرب

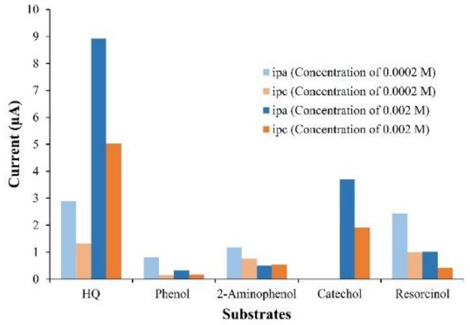
حسگر زیستی پیشنهادی برای تشخیص هیدروکینون در نمونه های طبیعی آب آزمایشگاهی رقیق شده و در pH برابر ۶ اندازه‌گیری شد. مقادیر نامعلوم هیدروکینون از رابطه خطی جریان و غلظت مطابق شکل d۲ و c۲ به دست آمد. درصد مقادیر اندازه گیری شده به مقدار واقعی مطابق جدول ۲ محاسبه شد. نشان داده شده است که میزان بهبودی حسگر زیستی رضایت بخش است و می‌تواند برای اندازه گیری هیدروکینون در نمونه های حقیقی استفاده شود.

جدول ۲- تعیین محتوای هیدروکینون در نمونه های آب آزمایشگاه

نمونه	مقدار واقعی	درصد بازیابی
۱	۴/۹۸	۹۹/۰۸
۲	۲۶/۲۹	۹۱/۱۵
۳	۵۸/۳۸	۹۳/۰۱

بررسی مزاحمت‌ها

شکل ۳ آزمایش مزاحمت ها را برای MOCP-GrCOOH-Lac/GCE نشان می‌دهد. آنالیت هایی با اشکال مشابه و یا دارای گروه های عاملی یکسان به محلول بافر فسفات با pH برابر ۶ اضافه شد و مورد مقایسه قرار گرفت. شکل ۳ نشان می‌دهد الکترود MOCP-GrCOOH-Lac/GCE کاهش چشمگیری در پاسخ به سایر ترکیبات فنولی مشابه هیدروکینون (فنول، ۲-آمینوفنول، کاتکول، رزورسینول) از خود نشان داده که این امر نشان‌دهنده این است که الکترود ساخته شده دارای اثر کاتالیزوری برجسته و عملکرد انتخاب گزین برای هیدروکینون است.



شکل ۳- پاسخ ولتامتری برخی از ترکیبات فنولی با استفاده از MOCP-GrCOOH-Lac در بافر فسفات pH برابر ٦ در غلظت های (۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۰۲ مولار) ؛ در محدوده پتانسیل ۰/۵- تا ۱/۲ ولت

نتیجه گیری

در این مطالعه، نانو کامپوزیت حاصل از GrCOOH و MOCPs یک ماتریکس موثری در به دام انداختن و تثبیت کردن آنزیم لاکاز ایجاد کرده است که می‌تواند به صورت یک حسگر زیستی الکتروشیمیایی، هیدروکینون را که یکی از ترکیبات فنولی می باشد شناسایی کند و دارای حدتشخیص پایین و حساسیت بسیار بالایی می باشد. همچنین از گستره ی خطی مناسبی برخوردار است و دارای اثر کاتالیزوری برجسته و عملکرد انتخاب گزین برای اندازه گیری هیدروکینون است. میزان بهبودی حسگر زیستی رضایت بخش است و می‌تواند برای اندازه گیری هیدروکینون در نمونه های حقیقی استفاده شود.

منابع

[1] O'Hare D., Biosensors and sensor systems. In Body Sensor Networks, *London: Springer*, 55-115 (2014).

[2] Dzah C.S., Duan Y., Zhang H., Wen C., Zhang J., Chen G., Ma H. The effects of ultrasound assisted extraction on yield, antioxidant, anticancer and antimicrobial activity of polyphenol extracts: A review, *Food Biosci.*, *35*: 100547 (2020).

[3] Malinowski S., Wardak C., Jaroszyńska-Wolińska J., Herbert P. A. F., Pietrzak K. New electrochemical laccase-based biosensor for dihydroxybenzene isomers determination in real water samples, *J. Water Process. Eng. 34*: 101150 (2020).

[4] Albayati S.A.R., Kashanian S., Nazari M., Rezaei S., Novel fabrication of a laccase biosensor to detect phenolic compounds using a carboxylated multiwalled carbon nanotube on the electropolymerized support, *Bull. Mater. Sci. 42(4)*: 1-8 (2019).

[5] Biradha K., Ramanan A., Vittal J.J., Coordination polymers versus metal– organic frameworks, *Cryst. Growth Des. 9(7)*: 2969-2970 (2009).

[6] Yang H., Qi X., Wang X., Wang X., Wang Q., Qi P., Wang Z., Xu X., Fu Y., Yao S., Regulating immobilization performance of metal-organic coordination polymers through pre-coordination for biosensing, *Anal. Chim. Acta 1005*: 27-33 (2018).

[7] Zhang Y., Li X., Li D., Wei Q., A laccase-based biosensor on AuNPs-MoS_2 modified glassy carbon electrode for catechol detection, *Colloids Surf. B Biointerfaces 186*: 110683 (2020).

[8] Hu S.-L., Niu K.-Y., Sun J., Yang J., Zhao N.-Q., Du X.-W., One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation, *J. Mater. Chem. 19 (4)*: 484-488 (2009).

[9] Bottini M., Balasubramanian C., Dawson M. I., Bergamaschi A., Bellucci S., Mustelin T., Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. A B 110 (2)*: 831-836 (2006).

[10] Yilmaz Y. Y., Yalcinkaya E. E., Demirkol D. O., Timur S., 4-aminothiophenol-intercalated montmorillonite: Organic-inorganic hybrid material as an immobilization support for biosensors, *Sens. Actuators B Chem. 307*: 127665 (2020).

Electrochemical Biosensor for Detection of Hydroquinone in Drinking Waters Using Metal-Organic Coordination Polymers

Doaa Jalil Abosadeh [a], Soheila Kashanian [a,b,c]*, Maryam Nazari [a], Fatemeh Parnianchi [a]

[a] *Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

[b] *Nanobiotechnology Department, Faculty of Innovative Science and technology, Razi University, Kermanshah, Iran*

[c] *Nano Drug Delivery Research Center, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran*

Abstract*:*

Hydroquinone (HQ) sensitive electrochemical biosensing was performed using new nanocomposites of carboxylated graphene (GrCOOH) embedded in metal-organic coordination polymers (MOCPs) as efficient matrices for laccase (Lac) immobilization. GrCOOH nanosheets were used to pre-adsorbotion of $HAuCl_4$ and acted as anchor sites. They help to form MOCPs and more coordinates between gold ions and 4-aminothiophenol (4-ATP) ligand. The construction of GrCOOH-MOCPs entrapped Lac exhibited enhanced redox currents over MOCPs for HQ electrochemical oxidation and reduction and enhanced sensitivity and low detection limit (1.70 µM). Furthermore, this biosensor was tested in real samples and showed a good stability for one week.

Keywords: Laccase; Sensing; Metal-organic coordination polymers; Hydroquinone; Graphene

*Corresponding author: kashanian_s@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۸۶

شیمی و مفاهیم انتزاعی: واقعیت مجازی در شیمی، یک ناجی فناورانه

الهه کشاورز*[۱]، فاطمه مصلح[۲]، زینب افضل[۳]

۱- استادیار شیمی، گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان
۲- دانشجوی کارشناسی، دانشگاه فرهنگیان
۳- دانشجوی کارشناسی، دانشگاه فرهنگیان

چکیده: *با تکامل جامعه بشری و با پیشرفت فناوری آموزش، جهان به سمت مجازی شدن در حرکت است. در شیمی، آموزشگر نیاز به آن دسته از ابزارِ یادگیری دارد تا فراگیران بتوانند به طور ملموس پدیده‌های انتزاعی شیمی را مشاهده کنند. واقعیت مجازی می‌تواند برای علم شیمی و آموزش فعل و انفعالات پوشیده از چشم انسان مورد استفاده قرار گیرد، به نحوی که آموزشگر حین مشاهده بصری فراگیران با بزرگنماییِ قسمت‌های مورد نظر، توجه فراگیر را به قسمتی خاص معطوف کند. تحقیقات صورت گرفته در این زمینه حاکی از آن است که واقعیت مجازی علاوه بر این‌که درآموزش مفاهیم شیمی موثر است، جایگزینی برای آموزش در آزمایشگاه‌ها نیز می‌تواند باشد. در این مقاله با معرفی مختصرِ اجزای واقعیت مجازی، اهمیت این فناوری در ادراک مفاهیم انتزاعی شیمی بررسی قرار می‌گیرد.*

واژه های کلیدی: *واقعیت مجازی، سطح میکروسکوپی، مفاهیم انتزاعی شیمی*

مقدمه

جهان همواره در حال تغییر و فناوری اطلاعات و ارتباطات نیز در حال گسترش است. برای هماهنگی با این تغییرات باید یادگیرنده مادام‌العمر بود و تمایل طبیعی برای یادگیری به منظور تطبیق با تغییرات و غنی‌سازیِ مهارت‌ها را داشت. افراد باید مهارت‌های لازم برای درک، تفسیر و پردازش اطلاعات مختلف را داشته باشند، بنابراین به آموزش مداوم نیاز دارند [۱، ۲]. با ورود رایانه به زندگی انسان‌ها و همچنین گسترش شبکه اینترنت، بسیاری از تعاریف تغییر یافته و تحول بنیادی کرده است که هر روزه اثر این دگرگونی‌ها در زندگی بیشتر نمایان می‌شود. یکی از بزرگ‌ترین پیامدهای دنیای مجازی که پدیده هزاره سوم تمدن بشری نامیده می‌شود، یادگیری مجازی است. این دوره حاکی از برتری‌های گوناگون این روش نسبت به روش‌های سنتی آموزشی است؛ البته رایانه و روش‌های یادگیری الکترونیکی نمی‌توانند به طور کامل جایگزین آموزش حضوری شوند [۳، ۴]. با پیدایش هر پدیده یا صنعت و فناوری، تعلیم و تربیت متناسب با آن دچار دگرگونی می‌شود [۲، ۵]. در جهان پرشتاب امروزی، بسیاری از روش‌های آموزشی ناکارآمد و کند

*keshavarz@cfu.ac.ir

هستند. بنابراین لازم است از ابزارهای فناوری‌های نوین در این زمینه به نحو احسن استفاده گردد [۶، ۷]. یک جامعه وقتی به توانایی خواهد رسید که زیرساخت مناسبی برای سیستم‌های آموزشی خود انتخاب کند و اقدامات هدفمند آموزشی را با نظر به عناصر متفاوت موجود در یک محیط آموزشی آغاز نماید. بنابراین آموزش‌های مجازی فرصت مناسبی برای دست-اندرکاران امور آموزشی ایجاد کرده است تا هر چه سریع‌تر بتوانند آموزش‌های فراگیر و مبتنی بر آخرین فناوری‌های موجود را در سازمان‌های خود آغاز نمایند [۴، ۸]. البته باید در نظر داشت که انتقال محتوا در آموزش‌های سنتی بر روی صفحات نمایشگر رایانه، می‌تواند پیامدهای منفی و نتایج اشتباهی به دنبال داشته باشد؛ چرا که محتوای دوره‌های آموزش مجازی باید با استفاده از عناصر مربوطه به درستی انتخاب و طراحی شده و در محیط مورد نظر نصب گردند. در واقع ماهیت و نوع ارائه محتوا در آموزش مجازی با آموزش سنتی کاملا مختلف است [۴، ۹]. همچنین یادگیری باید تعاملی، الهام‌بخش و چالش برانگیز باشد [۱۰].

از سوی دیگر، شیمی یک علم دشوار است. یادگیری شیمی به این دلیل دشوار در نظر گرفته می‌شود که در مورد مفاهیم انتزاعی مانند مفهوم اتم‌ها، اعداد اکسیداسیون، معادله شیمیایی و انرژی بحث می‌کند [۱۰، ۱۱]. برخی از علوم به دلیل تعداد مفاهیم و اصطلاحات انتزاعی موجود از بقیه دروس چالش برانگیزتر هستند. ترکیبات شیمیایی در واقعیت وجود دارند، اما نمی‌توان ساختار مولکولی آن‌ها را با چشمان خود دید. این یک مشکل رایج برای علومی چون شیمی است. با این حال، مقالات بسیار کمی وجود دارند که به معرفی واقعیت مجازی برای تصویرسازی ذرات کوچک‌تر از مولکول‌ها، یعنی اتم‌ها و ساختار آن‌ها پرداخته باشند [۱۲، ۱۳].

واقعیت مجازی یا تماشای تصویر متحرک از دریچه یک پنجره یکی از قدیمی‌ترین عادت‌های ذهن بشر را می‌شکنند. در واقعیت مجازی زمانی که هدستِ واقعیت مجازی روی سر قرار می‌گیرد، و هنگامی که سر حرکت می‌کند، آن تصویر نیز تغییر می‌کند گویی که دقیقاً در آن محیط قرار داریم. الیوت هو — او و همکار درسال ۲۰۲۰ در پژوهشی به بررسی این موضوع می‌پردازند که آیا تجربه یادگیری در یک آزمایشگاه شیمی با واقعیت مجازی با تجربه یادگیری در یک آزمایشگاه شیمی واقعی برابر خواهد بود. این مطالعه همچنین تلاش می‌کند تا هر گونه تفاوت در تجربه یادگیری را که ممکن است نتیجه کارآیی محیط‌های یادگیری واقعیت مجازی باشد، شناسایی نماید [۱۴].

در پژوهشی نقش فناوری‌های دیجیتال به عنوان واقعیت مجازی و واقعیت افزوده، برای کشف چگونگی توسعه توانایی فضایی دانشجویان مهندسی بیوتکنولوژی در شیمی آلی مورد بحث قرارگرفته است. پژوهشگران از طریق کارگاه‌های شیمی فضایی به دنبال این بوده‌اند که چگونه فراگیران به طور خاص نمایش‌های مولکولی را تجسم می‌کنند و چگونه استفاده از ابزارهای دیجیتال بر علاقه آنان تاثیر می‌گذارد [۱۵]. در پژوهشی با عنوان "معرفی ساختار اتمی به دانشجویان سال اول دوره کارشناسی شیمی با تجربه واقعیت مجازی" نشان داده شد که اجرای واقعیت مجازی در آزمایشگاه، تجربه یادگیری دانشجویان را افزایش می‌دهد [۱۳]. رضایی‌پور الماسی و همکار در سال ۱۳۹۸ در پژوهشی شبه تجربی به بررسی تأثیر واقعیت مجازی بر یادگیری دانش‌آموزان پایه دهم در درس شیمی پرداختند. یافته‌های پژوهش نشان داد، استفاده از واقعیت مجازی درس شیمی در یادگیری دانش‌آموزان در مبحث مورد نظر تاثیر معناداری ندارد [۲]. ربکا م برویر و همکاران در سال ۲۰۲۰ در پژوهشی نشان دادند که چگونه واقعیت مجازی می‌تواند به عنوان یک رویکرد یادگیری فعال در آزمایشگاه استفاده شود. این پژوهش نتیجه همکاری بین متخصصان شیمی، علوم کامپیوتر و کتابخانه دانشکده بر روی یک مدل آموزشیِ واقعیت مجازی برای آموزش بهداشت دستکش متمرکز بود. این پروژه برای ایجاد یک تجربه آزمایشگاهی واقع گرایانه و تعاملی به فراگیرانی که ممکن است تجربه محدودی در یک محیط آزمایشگاهی داشته باشند، مفید است. پژوهشگران معتقدند که با پیشرفت‌های فناورانه، پتانسیل قابل‌توجهی برای یک محیط آموزشیِ واقعیت مجازی وجود دارد که بهداشت دستکش را

هنگامی که ممکن است دسترسی محدود به آزمایشگاه‌های واقعی وجود داشته باشد، آموزش دهد [۱۶].

شکل ۱. فراگیران از طریق عینک VR (تصویر بالا) و لنز (تصویر پایین) سفر میدانی مجازی را مشاهده می‌کنند [۲۰].

نتایج و بحث

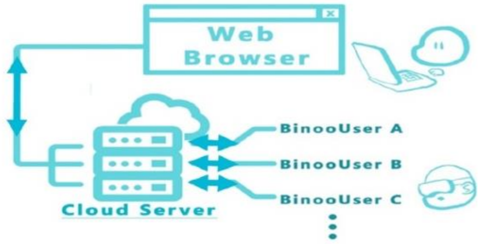
بسیاری از چیزهایی که در آزمایشگاه شیمی معرفی می‌شوند ذاتا ماکروسکوپی هستند. با این وجود، شیمی را نمی‌توان بدون در نظر گرفتن سطح زیرمیکروسکوپی به طور کامل درک کرد. تدریس یک مفهوم در آزمایشگاه شروع می‌شود و سپس در سطح مولکولی بیان می‌شود. استفاده از فناوری واقعیت مجازی برای غلبه بر یکی از مشکلات اصلی در آموزش شیمی که همان اتصال سطوح میکروسکوپی و ماکروسکوپی در یک مفهوم کلی و دیدن این که آن‌ها چگونه به هم مرتبط هستند، مفید است [۱۳]. فناوری واقعیت مجازی، فضایی را برای مخاطبان فراهم می‌سازد که آنان با جزئیاتی روبرو شوند که شاید امکان تجربه فیزیکی آن را نداشته‌اند. واقعیت مجازی یک فناوری است که به کاربر امکان می‌دهد در محیط شبیه‌سازی شده توسط رایانه قرار گیرد. این محیط در درجه اول محیطی بصری است که به وسیله صفحه نمایش رایانه و در برخی موارد تصاویر ویژه‌ای دیگر ایجاد می‌شود. در درجه دوم می‌تواند شامل صداهایی باشد که به وسیله گوشی یا بلندگو به کاربر منتقل می‌شود. در موارد خاص ارتباط از طریق حس لامسه هم امکان پذیر است. در مواردی کاربر می‌تواند از طریق وسایل عادی مانند کلید و ماوس با محیط ارتباط برقرار کند. همچنین کاربر در حین ارتباط با محیط مجازی ممکن است از عینک، گوشی، دستکش و لباس‌های ویژه استفاده کند [۱۷].

یکی از ویژگی‌های مهم واقعیت مجازی این است که فراگیران می‌توانند با اتم‌های مجازی تعامل داشته باشند، آرایش اتمی را کشف و تغییر دهند، آن‌ها را ۳۶۰ درجه بچرخانند و مدارها را همزمان با توزیع الکترون مشاهده کنند. در طول درس جرم اتمی، فراگیران این شانس را دارند که به کوچکی یک یون شوند و از میان ساختارهای بلوری پرواز کنند. از این رو، تجربه واقعیت مجازی فراگیران را در اتصال دنیای واقعی مواد شیمیایی و دنیای زیر میکروسکوپی و همچنین اتصال به زبان نمادین شیمی پشتیبانی می‌کند [۱۳].

آزمایشگاه‌های شبیه‌سازی یادگیری مجازی به عنوان جایگزینی برای آزمایش‌های آزمایشگاهی سنتی، بستری را فراهم می‌کنند که در آن یادگیری فراگیران می‌تواند از طریق استفاده از شبیه‌سازی‌های یادگیری، تصاویر و تظاهرات در فرمت‌های چند رسانه‌ای دو بعدی و سه‌بعدی ارتقا [۱۸، ۱۹]. با این حال واقعیت مجازی چه به عنوان روشی برای یادگیری و چه به عنوان ابزار مورد استفاده برای تدریس، یک فناوری کاربردی و جدید در تدریس است که می‌تواند نواقص موجود در آموزش برخط را به طور نسبی پوشش دهد. با این حال استفاده از این فناوری می‌تواند آموزش را با چالش‌هایی نیز رو به رو کند.

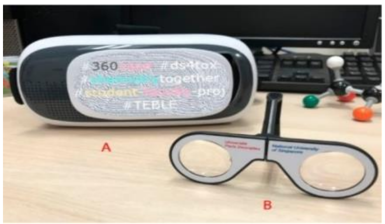
سفرهای میدانی معمولا برای فعالیت‌های مربوط به محیط زیست استفاده می‌شوند. در آموزش مجازی فقدان تعامل بصری با محیط، فراگیرانی را که علاقه‌مند به دیدن صحنه واقعی در محیط هستند، محروم می‌کند و تفکر انتقادی تحریک نمی‌شود. از دیدگاه آموزشی، داشتن واقعیت مجازی مزایایی زیادی دارد. مطالعات موردی نشان داده‌اند که واقعیت مجازی می‌تواند یک محیط مجازی نزدیک به محیط واقعی را آشکار کند که در آن یادگیری درباره محیط واقعی می‌تواند در کسری از هزینه یک دوره میدانی معمولی رخ دهد. لونسفورد و اسلاتری دو سفر میدانی برای دوره علوم زیست‌محیطی خود انجام دادند که هر یک ۳۶ ساعت به طول انجامید. دو گروه مالبرشت و پالن نیز

سفر میدانی را به منظور افزایش یادگیری فراگیران انجام دادند. بازخورد دانشجویان نشان‌دهنده تجربه مثبت از سفر میدانی است .در اینجا، گزارشی از استفاده از یک پلتفرم آنلاین واقعیت مجازی مبتنی بر وب، VR ۲edu برای شبیه‌سازی یک سفر میدانی برای گروهی از دانشجویان سال سوم و چهارم کارشناسی توصیف شده است [۲۰].



شکل۲. محیط ویرایش برای فتوشاپ؛ مربی از طریق مرورگر وب به ویرایشگر واقعیت مجازی دسترسی دارد. چند دانشجو می‌توانند به واقعیت مجازی با یک گوشی هوشمند دسترسی داشته باشند[۲۰].

فن‌آوری واقعیت مجازی دو مولفه دارد: (۱) یک ابزار ویرایش مبتنی بر وب است که به مربیان کمک می‌کند تا کلاس‌های واقعیت مجازی خود را کنترل کنند. در اینجا، مربیان کلاس‌ها را برای گردش‌های مجازی ایجاد و ویرایش می‌کنند. (۲) یک برنامه کاربردی تلفن همراه است. با این برنامه، فراگیران قادر به ورود به کلاس‌های واقعیت مجازی با استفاده از گوشی‌های هوشمند خود هستند. پلتفرم VR ۲edu بر روی یک سرور میزبانی می‌شود، و محتوای واقعیت مجازی از هر جایی در دسترس است. مربی و فراگیر لزوما نباید در یک مکان فیزیکی باشند. محتوای ایجاد شده توسط مربی بر روی سرور ذخیره می‌شود. دانشجویان محتوا را در بینو در حالت واقعیت مجازی یا حالت عادی مشاهده می‌کنند. لنزهای واقعیت مجازی برای گوشی‌های هوشمند در حالت واقعیت مجازی مورد نیاز است. مزیت اصلی سفر میدانیِ واقعیت مجازی ایجاد یک محیط همه‌جانبه برای فراگیر بدون هزینه و زمان بالا است. در طول سفر میدانی هدایت‌شده‌ی واقعیت مجازی، مربی این امکان را دارد که دانشجویان را به سمت خاص هدایت کند تا صحنه‌های مهم را برجسته کند. قبل از سفر میدانی مجازی، باید به فراگیران عینک واقعیت مجازی یا یک لنز واقعیت مجازی کوچک ارائه شود (شکل ۳). پس از بازشدن برنامه، دانشجویان ID ارائه شده توسط مربی را وارد می‌کنند و به محیط واقعیت مجازی وارد می‌شوند [۲۰].



شکل ۳. لوازم واقعیت مجازی: عینک (A) و لنز(B)[۲۰].

نتیجه‌گیری

جهت افزایش یادگیری، در آموزش مفاهیم شیمی با روش سنتی از واقعیت مجازی به عنوان مکمل برای افزایش مهارت-های کاربردی استفاده می‌شود. همچنین می‌توان جهت آشنایی کامل آموزشگران با واقعیت مجازی، دوره آموزشی برگزار شود و بـه مدرسان مقاطع مختلف تحصیلی این روش‌ها آموزش داده شود. البته به دلیل محدودیت ساخت واقعیت مجازیِ آموزشی در درس شیمی نمی‌توان از تعداد زیادی واقعیت مجازی برای آموزش قسمت‌های مختلف در درس شیمی استفاده کرد. اما کاربرد این فناوری را می‌توان به عنوان نسل آینده یادگیری تلفیقی محسوب کرد که ترکیبی از محیط واقعی، مجازی، جذاب و مفرح است.

منابع

[1] Laal M., Salamati P. Lifelong learning; why do we need it? *Procedia Soc. Behav. Sci.31*: 399-403 (2012).

[۲] رضایی پور الماسی، مارال، مقامی، حمیدرضا، تأثیر واقعیت مجازی بر یادگیری و پیشرفت تحصیلی دانش‌آموزان پایه دهم در درس شیمی، *فصلنامه پژوهش در نظامهای آموزشی*، ۱۳(۴۵): ۱۵۷ تا ۱۷۱ (۱۳۹۸).

[۳] نیکنام، مهرداد، مطالعه و آموزش استفاده‌کننده از کتابخانه و اطلاعات، *فصلنامه مطالعات ملی کتابداری و سازماندهی اطلاعات*، ۱۱(۲): ۱۱۱تا ۱۲۵ (۱۳۷۹).

[۴] نوروزی نژاد، محمد، اسماعیلی، نیلوفر، فلسفه و واقعیت مجازی یادگیری الکترونیک و جایگاه آن در تعلیم و تربیت خانواده، *فصلنامه حیات طیبه*، (۲۰)۶ : ۱۱ تا ۲۹ (۱۳۹۶).

[۵] مهر محمدی، محمود، بازاندیشی مفهوم و مدل انقلاب آموزشی در عصر اطلاعات و ارتباطات، *سومین همایش سالانه برنامه درسی در فناوری اطلاعات و ارتباطات*، ۳: (۱۳۸۳).

[6] Nourozi M., Zandi F., Mousavi Madani F. Ranking of IT application in teaching-learning process in schools. *J Educ Innov, 7(26):* 145-56 (2004).

[۷] قربانخانی، مهدی، صالحی، کیوان، بازنمایی چالش‌های آموزش مجازی در نظام آموزش عالی ایران، *فصلنامه فنآوری اطلاعات و ارتباطات در علوم تربیتی*، ۷(۲):۵۲۹ تا ۵۴۱ (۱۳۹۵).

[۸] آقا زمانی، علی محمد، چالش های چند میلیون تومانی- آموزش‌الکترونیکی‌درایران، (۱۳۸۵).

[۹] کردتودشکی، لیلا، مؤسسات متولی استانداردهای آموزش الکترونیکی، *گزارش کامپیوتر*، ۱۶۲: ۴۰ تا ۴۲ (۱۳۸۴).

[10] Suleman M., Sugiyarto K.H., Ikhsan J. Development of Media Three-dimensional (3D) Visualization using Virtual Reality on Chemistry Education. *J. Phys.: Conf. Ser.*1397(1): 012034, IOP Publishing (2019).

[11] Bahar Y.N., Landrieu J., Pere C., Nicolle C. CAD Data Workflow toward the Thermal Simulation and Visualization in Virtual Reality, *Int. Conf. Graph. Engi. 8(4):* 283-292 (2013).

[12] Davis J., Leslie R., Billington S., Slater P. origami: A Versatile Modeling System for Visualising Chemical Structure and Exploring Molecular Function, *Chem. Edu. Res. Pract. 11(1):* 43-47 (2010).

[13] Maksimenk N., Okolzina A., Vlasova A., Tracey CH., Kurushkin M. Introducing Atomic Structure to First-Year Undergraduate Chemistry Students with an Immersive Virtual Reality, *Experience Journal of Chemical Education*., *98(6):* 2104-2108 (2021).

[14] Hu-Au E., Okita S. Exploring Differences in Student Learning and Behavior Between Real-Life and Virtual Reality Chemistry Laboratory Experiments, *ISLS*., *2:* 791-792 (2020).

[15] Broman K., Marell-Olsson E., Johnels D., Andersson C. D., Chorell E., Westerlind U., Bostrom J., Norrby M., Spatial Ability in Organic Chemistry Can Virtual and Augmented Reality be Valuable? In *7:e Utvecklingskonferensen för Sveriges ingenjörsutbildningar 2019, Luleå tekniska universitet, Luleå, 27–28 november, 2019*. Luleå tekniska universitet, 2019.

[16] Broyer R., Miller K., Ramachandran SH., Fu S.H., Howell K., Cutchin S., Using Virtual Reality to Demonstrate Glove Hygiene in Introductory Chemistry Laboratorie, *Am. Chem. Soc. Div. Chem. Edu. 98(1):* 224–229 (2020).

[۱۷] حاتمی، محمد، احمدیان، علیرضا، خانجانی، آتوسا، فدایی، مهناز، اثربخشی آموزش به شیوه شبیه‌سازی واقعیت مجازی موقعیت‌های عملیاتی پیچیده در کاهش استرس شغلی نیروهای پلیس، *فصلنامه پژوهش در نظام‌های آموزشی*، ۸(۲۴): ۱۹۵ تا ۲۱۸ (۱۳۹۳).

[18] Makransky G., Terkildsena T. S., Mayer R.E. Adding immersive virtual reality to a science lab simulation causes more presence but less learning, *Learn. Instr. 13*(4):719735 (2017).

[19] Penn M., Ramnarain U. South African university students' attitudes towards chemistry learning in a virtually simulated learning environment, *Chem. Edu. Res. Pract. 20(4):*699-709 (2019).

[20] Choo W.Y., Ardisara A., Zimmermann C.D., Watts S., Koscielniak T., Blanc E., Coumoul X., Dumke R. Applying a Virtual Reality Platform in Environmental Chemistry Education to Conduct a Field Trip to an Overseas Site Fun Man Fung, *J. Chem. Edu. 96(2):* 382-386 (2019).

Chemistry and Abstract Concepts: The Virtual Reality in Chemistry, A Technological Savior

Elahe Keshavarz [a]*, Fatemeh Mosleh [b], Zeinab Afzal [b]

[a] *Assistant Professor of Chemistry, Department of Basic Sciences, Farhangian University*

[b] *Undergraduate student, Farhangian University*

Abstract*:*

By the evolution of the human society and with the advancement of education technology, the world is moving toward becoming virtual. In chemistry education, teacher requires learning tools so that learners can clearly see the abstract phenomena of chemistry. Virtual reality can be used for the science of chemistry and the training of the human eye in the classroom, so that the teacher will be able to focus only on the specific portion of the matter given by the viewer during their visual observation. The research suggests that virtual reality is in addition to being effective in teaching the concepts of chemistry, can also be an alternative to training in laboratories. In this paper, with a brief introduction to the components of virtual reality, the importance of this technology in understanding the abstract concepts of chemistry is examined in detail.

Keywords: Virtual Reality; Microscopic level; Abstract chemistry concepts

*Corresponding author: keshavarz@cfu.ac.ir

مقاله ۱۱۸۷

بررسی خواص ضدباکتریایی عصاره اتانولی و آبی گیاه کیسه کشیش (*Capsella bursa-pastoris*) از منطقه رینه مازندران

تهمینه ظاهری،[۱] سید محمد وحدت،[*۲] فرهوش کیانی[۳]

۱- کارشناسی ارشد فیتوشیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران
۲- دانشیار شیمی آلی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران
۳- دانشیار شیمی فیزیک، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

چکیده: *در این تحقیق، تأثیر دو حلال بر خواص ضد میکروبی عصاره گیاه کیسه کشیش (Capsella bursa-pastoris) مورد مطالعه قرار گرفت. فعالیت ضد میکروبی عصاره های اتانولی و آبی گیاه در برابر باکتریهای گرم مثبت استافیلوکوک و باسیلوس و باکتریهای گرم منفی اشرشیاکلی و سالمونلا مورد بررسی قرار گرفت. پس از خشک کردن گیاه ، استخراج در حلال های اتانول و آب با استفاده از روش خیساندن (ماسراسیون) انجام شد. نتایج نشان می دهد که استخراج بوسیله حلال اتانول منجر به فعالیت ضد باکتریایی بیشتری در مقایسه با حلال آب می شود. ارتباط مستقیمی بین فعالیت ضد باکتریایی و غلظت عصاره ها مشاهده شد. علاوه بر این، عصاره اتانولی در برابر استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس در مقایسه با اشرشیاکلی و سالمونلا فعال تر عمل کرد. درحالیکه ، عصاره آبی بیشتر در برابر استافیلوکوکوس اورئوس و سالمونلا موثر بود.*

واژه های کلیدی: *کیسه کشیش، خواص ضدباکتریایی، عصاره اتانولی، عصاره آبی.*

مقدمه

گیاه کیسه کشیش از راسته کلم سانان، تیره شب بویان و گونه *C. bursa-pastoris* میباشد. نام علمی آن *Capsella bursa-pastoris* می‌باشد و نام لاتین آن *Shepherd 's purse* (کیسه چوپان) می‌باشد. منشا گیاه در اروپای شرقی و آسیای صغیر است اما در حال حاضر در سراسر جهان توزیع شده است [۱]. در دوره رشد گیاه کیسه کشیش می تواند به سرعت به زمین های گندم کشت شده حمله کرده و برای فضا، رطوبت، مواد مغذی و نور رقابت نماید و در تولید گندم تلفات شدیدی ایجاد کند [۲]. این گیاه یکساله یا دو ساله است و به عنوان سبزیجات محبوب در کشور چین استفاده می شود. وجود گروههای فعال بیولوژیکی در قسمتهای مختلف گیاه کیسه کشیش سبب شده است این گیاه از خواص دارویی ارزشمندی برخوردار باشد از جمله خواص ضد توموری[۳]، خواص ضد التهاب [۴]، خواص آنتی اکسیدانی [۵]، خواص ضد میکروبی [۶] و خواص ضد فشار خون بالا [۷]. همچنین پیشتر تحقیقات فیتوشیمیست ها وجود اسیدهای آمینه [۸]، فلاونوئیدها [۹]، آلکالوئیدها [۱۰] و اسانس ها [۱۱] در این گیاه را ثابت کرده بود. از آنجاییکه در این کار تحقیقاتی خواص ضدباکتریایی عصاره گیاه کیسه کشیش را روی باکتری های گرم مثبت و گرم منفی بررسی کردیم، لذا در ادامه توضیحاتی در خصوص این باکتری ها و خواص ضدباکتریایی این گیاه بیان می شود.

باکتری سالمونلا، باکتری گرم منفی از شاخه پروتئوباکتریا بوده، که معمولاً در جوجه‌ها و تخم مرغ‌ها وجود دارد و عامل یکی ازشایع‌ترین مسمومیت‌های غذایی می‌باشد. همچنین این باکتری از عوامل ایجاد کننده التهاب معدی روده ایی در انسان محسوب

*vahdat_mohammad@yahoo.com

می شود [۱۲]. دیگر باکتری گرم منفی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت، اشریشیا کُلای است که به طور اختصار E. coli نیز نامیده می‌شود[۱۳]. رشد بهینه باکتری در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد است اما تا دمای ۴۹ درجه را نیز تحمل کرده و به رشد خود ادامه می‌دهد [۱۴]. E. coli، هم در شرایط هوازی و هم بی‌هوازی می‌تواند رشد کند. سویه‌ها دارای تاژک هستند و به خاطر همین، متحرک هستند [۱۵]. باکتری استافیلوکوک اورئوس کوکسی گرم مثبت و بی‌هوازی اختیاری است. گاهی اوقات به این باکتری، استافیلوکوک طلایی نیز می‌گویند [۱۶]. این باکتری به دلیل تولید رنگدانه طلایی کارتنوئیدی به نام استافیلوزانتین کلنی‌های زرد رنگی را ایجاد می‌نماید [۱۷]. استافیلوکوک اورئوس، گستره وسیعی از عفونت‌ها از عفونت‌های ساده پوستی (مانندجوشدانه، کورک، کفگیرک، گل مژه و آبسه) گرفته تا بیماری‌های تهدید کننده زندگی (مانند پنومونی، منتژیت، استئومیلیت، اندو کاردیت، سندرم شوک سمی وسپتی سمی) را ایجاد می‌نماید [۱۸]. E. coli یکی از متنوع‌ترین گونه‌های باکتریایی است بطوریکه ۲۰ درصد از ژنوم آن بین سویه‌های مختلف، مشترک است [۱۹]. باسیلوس‌ها باکتری‌های گرم مثبت، هوازی، میله‌ای اسپورزا با گسترش همه جائی می‌باشند باسیلوس سرئوس یک پاتوژن غذا زاد است، که از شایع‌ترین انواع مختلفی توکسین تولید می‌کند، که در میان آنها دو نوع بکرّات با مسمومیّت غذائی همراه هستند [۲۰]. سلول‌های رویشی آن به آسانی به وسیله حرارت غیر فعال می‌شوند، اما اسپورهای آن قادر هستند تحت چنین تیمارهایی باقی مانده و بعد از تکثیر در ماده غذائی سبب مسمومیّت غذایی شوند[۲۱]. باسیلوس سوبتیلیس همچون باسیلوس سرئوس به دلیل اسپورزا بودن تا حدودی دارای مقاومت در برابر فرآیندهای محافظتی مواد غذائی است [۲۲].

بر همین اساس محققین مختلف روی خواص ضد باکتریایی عصاره گیاه کیسه کشیش کار کردند که از جمله آن می توان به تحقیق بیلدریم و همکاران اشاره داشت که فعالیت ضدباکتریایی عصاره گیاه کیسه کشیش را روی ۱۰ باکتری مختلف سنجیدن (۲۳). همینطور کوبینووا و همکارانش ثابت کردند که از عصاره این گیاه می‌توان به عنوان یک ضدباکتریای قوی استفاده نمود [۲۴] همچنین حسن و همکاران خاصیت ضدمیکربی گیاه را در برابر هشت باکتری مختلف بررسی کردند [۲۵].

با توجه به توضیحات فوق، ما در این کار تحقیقاتی قصد داریم خواص ضد میکروبی عصاره های آبی و الکلی (اتانولی) گیاه کیسه کشیش(*Capsella bursa-pastoris*) منطقه رینه را مورد مطالعه قرار دهیم.

بخش تجربی

جمع آوری و آماده سازی گیاه

گیاه کیسه کشیش از منطقه رینه مازندران در اردیبهشت ماه سال ۱۳۹۳تهیه شد. این گیاه بیشتر در حاشیه دیوارها، مسیر رودها وکناره‌های جاده رشد می‌کند. پس از جمع آوری گیاه آنرا در یک محل خشک که در عین حال در گذر جریان هوا می‌باشد به طور یکنواخت پهن کرده و بدون قرار گرفتن در معرض نور مستقیم خورشید خشک شد (نور مستقیم موجب تجزیه ترکیبات شیمیایی گیاه و تغییر ماهیت آن می‌شود) گیاه خشک شده توسط دستگاه آسیاب به طور یکنواخت نرم و جهت عصاره گیری آماده شد.

روش استخراج عصاره اتانولی و آبی از گیاه کیسه کشیش

تهیهٔ عصاره‌ها با روش غوطه‌وری در حلال اتانول انجام شد. بدین منظور ۵۰۰ میلی‌لیترحلال به ۱۰۰گرم از گیاه خشک شده کیسه کشیش در یک ارلن دربسته، افزوده و مخلوط حاصل به مدت ۷۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی محلول هم‌زده شد. پس از مدت زمان فوق عصاره‌های حاصل به وسیلهٔ کاغذ صافی واتمن نمره ۴۲ از بخش جامد جدا شدند. سپس عصاره به وسیلهٔ دستگاه تبخیرکننده مدور تغلیظ و تا زمان استفاده در ویال‌های شیشه‌ای کهربایی در یخچال قرار گرفت [۲۶].

جهت تهیه عصاره آبی کاملا مشابه عصاره اتانولی انجام شد با این تفاوت که بجای اتانول از آب مقطر بعنوان حلال استفاده شد و صاف کردن نمونه هم توسط قیف بوخنر صورت گرفت.

تهیه میکروارگانیسم های فعال

سوش‌های باکتری‌هایی که در این پژوهش استفاده شدند به نامهای باسیلوس سوبتیلیس، استافیلوکوک اورئوس، سالمونلا و اشریشیا کلی هستند. این سوش‌ها از انستیتو پاستور ایران تهیه گردیدند. در (جدول ۱) ATCC این باکتری‌ها نشان داده شد.

جدول ۱: ATCC باکتری‌های استفاده شده در تست میکروبی

نام باکتری	استافیلوکوک اورئوس	سالمونلا	باسیلوس سوبتیلیس	اشریشیا کلی
ATCC	۲۵۹۲۳	۱۸۰۳۴	۶۶۳۳	۲۵۹۲۲

روش انجام تست ضدباکتریایی

برای انجام این تست از روش متداول رقت در لوله استفاده شد تا حداقل غلظت مهارکنندگی رشد (MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC) عصاره های اتانولی و آبی تعیین گردد. در ابتدا باید سوسپانسیون‌های باکتریایی (به‌روش نیم مک فارلند)، محیط کشت مورد استفاده (مولرهینتون آگار)، محلول‌های کنترل مثبت (محیط کشت حاوی باکتری موردنظر)، لوله‌های کنترل منفی (محیط کشت حاوی باکتری مورد نظر و عصاره) و غلظتهای مختلف ازعصاره گیاهی تهیه گردد. رقت‌های مختلف از عصاره به ترتیب (mg/ml) ۰/۳۹، ۰/۷۸، ۱/۵۶، ۳/۱۲۵، ۶/۲۵، ۱۲/۵، ۲۵ و ۵۰ تهیه شد. این محلول‌ها به کمک محیط کشت مولرهینتون آگارتهیه شدند.

در ابتدا برای اینکه میزان MIC در عصاره تعیین شود، به میزان ۰/۰۱ میلی‌لیتر از سوسپانسیون باکتریایی تهیه شده که حاوی (cfu/ml) $۱۰^۸$ از باکتری مورد نظر است و به یکسری لوله آزمایش که قبلاً در آن ۱ میلی‌لیتر محیط کشت مایع و ۱۰۰ میکرولیتر از رقت‌های مختلف عصاره وجود داشت، اضافه شد. لوله‌های کنترل مثبت و لوله‌های کنترل منفی (محیط کشت حاوی باکتری مورد نظر و بدون عصاره) نیز تهیه شدند. سپس لوله‌های تلقیح شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد در انکوباتور قرار گرفتند. پس از مدت زمان ذکر شده، لوله‌ها از نظر کدورت ناشی از رشد باکتری تلقیح شده، بررسی شدند. کمترین رقت از عصاره که در آن کدورتی مشاهده نگردید (عدم رشد)، به عنوان MIC در نظر گرفته شد. برای تعیین MBC از تمامی لوله‌هایی که در آنها عدم رشد مشاهده شده بود، در سطح محیط کشت مولر هینتون آگار کشت داده شد. محیط‌های کشت تلقیح شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد مجدداً در انکوباتور قرار گرفتند. پلیت‌های مربوط به لوله‌ای که حاوی کمترین غلظت عصاره بود و در آن رشد باکتری مشاهده نگردید، به عنوان MBC از غلظت عصاره‌ها در نظر گرفته شد. به منظور تأیید نتایج حاصل، آزمایشات ۳ بار تکرار شدند.

نتایج و بحث

بررسی داده‌ها و ارزیابی خاصیت ضدباکتریایی

اثرات ضدباکتریایی با استفاده از تعیین حداقل غلظت مهاری مورد ارزیابی قرار گرفت و در (جداول ۲ و ۳) نشان داده شده است.

جدول ۲: نتایج ضدباکتریایی عصاره اتانولی گیاه کیسه کشیش

نام باکتری	غلظت (mg/ml)							
	۵۰	۲۵	۱۲/۵	۶/۲۵	۳/۱۲۵	۱/۵۶	۰/۷۸	۰/۳۹
جنتامایسین	-	-	-	-	-	-	-	-
استافیلوکوکوس	-	-	-	+	+	++	++	++
ایکولای	-	+	++	++	++	++	++	++
سالمونلا	-	+	+	+	++	++	++	++
باسیلوس	-	-	-	+	+	+	+	+

جدول۳: نتایج ضدباکتریایی عصاره آبی گیاه کیسه کشیش

نام باکتری	غلظت (mg/ml)							
	۵۰	۲۵	۱۲/۵	۶/۲۵	۳/۱۲۵	۱/۵۶	۰/۷۸	۰/۳۹
جنتامایسین	-	-	-	-	-	-	-	-
استافیلوکوکوس	-	-	+	+	+	++	++	++
ایکولای	++	++	++	++	++	++	++	++
سالمونلا	-	+	+	++	++	++	++	++
باسیلوس	++	++	++	++	++	++	++	++

- عدم رشد، + رشد کم، ++ رشد

بررسی آزمون‌های تست میکربی بر روی گیاه کیسه کشیش نتایج زیر را نشان داده است.

در محیط کشت حاوی باکتری سالمونلا و عصاره اتانولی، در رقت ۵۰ میلی‌گرم در میلی لیتر کدورتی دیده نشد (MBC) و در رقت ۲۵ الی ۶/۲۵ میلی‌گرم در میلی لیتررشد کمی دیده شد (MIC).

در محیط کشت حاوی باکتری ایکولای و عصاره اتانولی، در رقت ۵۰ میلی‌گرم در میلی لیتر در عصاره هیچ رشدی مشاهده نشد ولی در رقت ۲۵ میلی‌گرم در میلی لیتررشد کمی دیده شد.

در محیط کشت حاوی باکتری باسیلوس و عصاره اتانولی، در رقت‌های ۵۰ الی ۱۲/۵ میلی‌گرم در میلی لیتر باکتری رشدی نداشت و از رقت ۶/۲۵ و ۳/۱۲۵ میلی‌گرم در میلی لیتررشد کم دیده شد.

در محیط کشت حاوی باکتری استافیلوکوکوس و عصاره اتانولی، با رقت‌های ۵۰ میلی‌گرم در میلی لیتر الی ۱۲/۵ میلی‌گرم در میلی لیتر باکتری هیچ رشدی نداشت یعنی کدورتی در پلیت‌ها دیده نشد و از رقت ۶/۲۵ و ۳/۱۲۵ میلی‌گرم در میلی لیتر رشد کمی دیده شد. نتایج بررسی شده بر روی عصاره آبی بر روی باکتری‌های نامبرده شده به شرح زیر می‌باشد.

در محیط کشت حاوی باکتری استافیلوکوکوس و عصاره آبی، با رقت‌های ۵۰ و ۲۵ میلی‌گرم در میلی لیتر باکتری هیچ رشدی نداشت و کدورتی در پلیت‌ها دیده نشد و از رقت ۱۲/۵ الی ۳/۱۲۵ میلی‌گرم در میلی لیتر رشد کمی دیده شد و در رقت‌های کمتر که کاملاً رشد نمود.

در محیط کشت حاوی باکتری ایکولای و عصاره آبی، باکتری در همه‌ی رقت‌ها رشد نمود و این بدان معناست که عصاره تأثیری بر روی باکتری ایکولای ندارد.

در محیط کشت حاوی باکتری سالمونلا و عصاره آبی، در رقت ۵۰ میلی‌گرم در میلی لیتر کدورتی دیده نشد و در رقت ۲۵ و ۱۲/۵ میلی‌گرم در میلی لیتررشد کم و در رقت‌های پائینتر باکتری کاملاً رشد کرد.

در محیط کشت حاوی باکتری باسیلوس و عصاره آبی نیز عصاره اثری نداشت و در همه‌ی رقت‌ها باکتری رشد نمود.

در تحقیق حاضر مهمترین مسئله این بود که قدرت ضدباکتریایی عصاره‌ها با افزایش غلظت آنها بیشتر می‌شود و قدرت عصاره اتانولی در برابر باکتری باسیلوس و استافیلوکوکوس آرئوس اهمیت بالایی دارد. همینطور قدرت آنتی‌باکتریایی عصاره آبی گیاه در برابر سالمونلا و استافیلوکوکوس آرئوس این امکان را میدهد تا از آن در مصارف گوناگون استفاده برد.

خوشبختانه نتایج حاصل از این تحقیق در تطابق با پژوهش های انجام شده روی خواص ضدباکتریایی عصاره گیاه کیسه کشیش در مناطق دیگر است. بیلدریم و همکارانشان نیز تایید کردند که عصاره های الکلی (اتانولی و متانولی) به ویژه عصاره های اتانولی فعالیت ضد باکتریایی قویتری را در برابر باکتری های گرم مثبت و گرم منفی نشان می دهند (۲۳). خاصیت ضدمیکربی عصاره های آبی و اتانولی از کیسه کشیش در برابر هشت باکتری مختلف، باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس آرئوس، اینترو کوکوس فاسیلیس) و باکتری‌های گرم منفی (اشریشیا کلی، پروتئوس ولگاریس، سراتیا مارکسکنس، آکینیتو باکتربومانی، کلبسیلا پنومونیا و پسودوموناس آرژینوسا) توسط حسن و همکارانش بررسی شدند. عصاره های آبی و اتانولی از این گیاه تنها در برابر باکتری گرم منفی خاصیت ضدمیکربی از خود نشان دادند. همچنین این عصاره ها خاصیت‌های مختلفی از خود نشان دادند، طوریکه عصاره آبی داغ خاصیتی در همان حد یا حتی بیشتر از عصاره اتانولی از خود نشان داد [۲۵].

نتیجه گیری

براساس تحقیقات صورت گرفته در این پروژه و با توجه به فراوانی گیاه کیسه کشیش در منطقه رینه مازندران و دسترسی آسان و ارزان و مصرف غذائی و داروئی این گیاه، این مطالعه میتواند مقدمه‌ای جهت استفاده علمی از عصاره‌ی گیاه کیسه کشیش بعنوان یک منبع ضدباکتریایی ارگانیک باشد. نتایج بدست آمده از تست ضدمیکروبی ثابت نمود که در مجموع

عصاره اتانولی، MIC و MBC بهتری نسبت به عصاره آبی دارد طوریکه در غلظتهای بالا رشد تمام باکتری‌ها متوقف شده است. از هر دو عصاره اتانولی و آبی میتوان جهت بهره برداری از خاصیت ضدمیکربی آنها استفاده نمود. از طرف دیگر قدرت ضدمیکربی این گیاه در برابر برخی باکتری‌ها در کنار خاصیت‌های مهم دیگر گیاه که جزو شاخص‌هایش می‌باشد، مزیت مهم دیگری برای این گیاه محسوب می شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از امکانات ارائه شده برای انجام این کار تحقیقاتی در آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آیت الله آملی تشکر و قدردانی می نمایند.

منابع

[1] Han T.S., Wu Q., Hou X.H., Li Z.W., Zou Y.P., Ge S., Guo Y.L., Frequent introgressions from diploid species contribute to the adaptation of the tetraploid Shepherd's purse (*Capsella bursa-pastoris*), *Mol. Plant.*, *8*: 427–438 (2015).

[2] Cui H.L., Li X.J., Wang G.Q., Wang J.P., Wei S.H., Cao H.J., Acetolactate synthase proline (197) mutations confer tribenuron-methyl resistance in *Capsella bursapastoris* populations from China, *Pestic. Biochem. Physiol.*, *102*: 229–232 (2012).

[3] Kelko K., Mitsutaro A., Masayoshi K., Komel M., Inhibitory effect of *Capsellabursa-pastoris* extract on growth of ehrlich solid tumor in mice, *Cancer Res.*, *36*:1900–1903 (1976).

[4] Yue X.R., Yuan Y., Zhao Y., Wang S.S., Studies on anti-inflammatory stypticityeffects of *Capsella bursa-pastoris*, *Lishizhen Med. Mater. Med. Res.*, *18*: 871–872 (2007).

[5] Zhang H., Li G.H., Yang Y.J., Nan C.X., Studies on extraction process and free radical scavenging effect of polysaccharide from *Capsella bursa-pastoris*, *Jiangsu Agric. Sci.*, *4*: 225–227 (2008).

[6] Yang Y.J., Liang C.Y., Cui F.S., Studies on the extraction technology and anti-microbial activity of polysaccharide from *Capsella bursa-pastoris*, *Sci. Tech. Food Ind.*, *31*: 146–151 (2010).

[7] Huang X M., Cai J., Zhang H.Y., Biological characteristics and utilization of Capsella bursa-pastoris, *J. Liaoning Coll. TCM.*, *7*: 425–426 (2005).

[8] Xu R.B., Wang M.Y., Shi J.B., Sun X., Studies on extraction condition of mixedamino acids from *Capsella bursa-pastoris*(L), *Food Sci. Tech.*, *31*: 15–18 (2004).

[9] Song N., Wang R.R., Li Z.L., Liu X.Q., Li W., Pei Y.H., Structure determinationof a flavonoid glycoside extracted from *Capsella bursa-pastoris*(L.) Medic. by NMRspectroscopy, *Chin. J. Magn. Reson.*, *26*: 88–94 (2009).

[10] Pan M., Ultrasonic extraction of alkaloids from *Capsella bursa-pastoris*, *Chem.Bioeng.*, *23*: 33–35 (2006).

[11] Gao Y.X., Zhou X.J., Chemical constituents of essential oil from leaves of *Capsella bursa-pastoris*, *Resour. Dev. Market.*, *25*: 1070–1071 (2009).

[12] Su L.H., Chiu C.H., *Salmonella*: clinical importance and evolution of nomenclature, *Chang Gung Med J.*; *30*(3): 209–210 (2007).

[13] Madigan M.T., Martinko J.M. Brock Biology of microorganisms (11th ed.) Pearson. ISBNO-13-196893-9 (2006).

[14] Fotadar U., Zaveloff P., Terracio L., Growth of *Escherichia coli* at Zevated temperatures, *J. Basic Microbiol.*, *45*(5): 403–404 (2005).

[15] Darnton N.C., Turner L., Rojevsky S., Berg H.C., On torque and tumbling in swimming *Escherichia coli*, *J. Bacteriol.*; *189*(5): 1756–1764(2007).

[16] Kluytmans J., Belkum A.V., Verbrugh H., Nasal carriage of *Staphylococcus aureus*: epidemiology, underlying mechanisms, and associated risks, *Clin. Microbiol. Rev.*, *10*(3): 505–520 (1997).

[17] Clauditz A., Resch A., Wieland K P., Peschel A., Götz F., Staphyloxanthin plays a role in the fitness of *Staphylococcus aureus* and its ability to cope with oxidative stress, *Infection and immunity*., *74*(8): 4950–4953 (2006).

[18] Bowersox J. (27 May 1999 Broadly Protective in Animal). Experimental Staph Vaccine Studies. NIH. Archived from the original on 5 May 2007. Retrieved 28 July 2007 .

[19] Lukjancenko O., Wassenaar T.M., Ussery D.W., Comparison of 61 sequenced *Escherichia coli* genomes, *Microb. Ecol.*, *60*(4): 708–720 (2010).

[20] Granum P E. 2007. *Bacillus cereus*. In: Doyle M, Beuchat L, eds. Food Microbiology: Fundaments and Frontiers, 3rd ed. Washington, DC: ASM Press; pp:445-456 .

[21] Choma C., Clavel T., Dominguez H., Razafindramboa N., Soumille H., Nguyenthe C., Effect

of temperature on growth characteristics of *Bacillus cereus* TZ415, *Int J Food Microbiol*., *55*:73–77 (2000).

[22] Jay J.M., Loessner M J., Golden D.A., *Bacillus cereus* Gastroenteritis. In: Modern Food Microbiology, 7th ed, New York, Springer Science; pp: 583-590 (2005).

[23] Yildrim A.B., karakas F.P., Turker A.U., In vitro antibactrial and antitumor activities of some medicinal plant extract, growing in turkey, *Asian. Pac. J. Trop. Med., 6(89):* 616-624 (2013).

[24] Kubinova R., Spackova V., Svajdlenka E., Lucivjanska K., Antioxidant activity of extracts and HPLC analysis of flavonoids from *capsella bursa-pastoris*(L.) medic, *Ceska. Slov. Farm*., *62(4):* 174-6 (2013).

[25] Hassan R.N., Ali M.R., Shakier S M., Khudlhair A.M., Hussin M.S., Kadum Y.A., Mohammed A.I., Abbas A.A., Antibacterial activity of aqueous and alcoholic extacts of *Capsella Bursa* against selected pathogenic bacteria, *American Journal Of Bio Science*, *1(1):* 6-10 (2013).

[26] Zetterstrom S., Isolation and synthesis of curcumin. Bachelor's Thesis, Linköping University Department of Physics, Chemistry and Biology, pp: 26 (2012).

Investigation of Antibacterial Properties of Ethanolic and Aqueous Extracts of *Capsella bursa-pastoris* from Rineh Region of Mazandaran

Tahmineh Zaheri, Seyed Mohammad Vahdat*, Farhosh Kiyani

Department of Chemistry, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran

Abstract:

In this research, the effect of two solvents on antimicrobial properties of *Capsella bursa-pastoris* extracts was studied. Antimicrobial activity of ethanolic and aqueous extracts of plant against Gram-positive bacteria of *Staphylococcus* and *Bacillus* and Gram-negative bacteria of *Escherichia coli* and *Salmonella* were investigated. After drying of the plant, extraction was performed in ethanol and water solvents using maceration method. Results depicted that extraction in ethanol solvent led to high antibacterial activity than water solvent. High correlation was also found between antibacterial activity and concentration of extracts. Moreover, the ethanolic extract was more active against *Staphylococcus aureus* and *Bacillus* compared to *Escherichia coli* and *Salmonella*. On the other hand, the aqueous extract was more active against *Staphylococcus aureus* and *Salmonella*.

Keywords: Capsella bursa-pastoris; antibacterial properties; ethanolic extract; aqueous extract.

*Corresponding author: vahdat_mohammad@yahoo.com

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۸۸

بررسی حذف داروی تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از جاذب Cu-MOF/CMC/SA

حسن اقدسی نیا[*۱]، عاطفه احسانی[۲]، صادق رستم نیا[۳]، مهدی ابراهیمی فرشچی

۱- هیات علمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز
۳- هیات علمی، دانشکده شیمی، دانشگاه مراغه
۴- دانشجو دکترا ، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز

چکیده: *حضور ترکیبات دارویی در منابع آبی به دلیل اثرات مضر آن‌ها بر سلامت انسان و اختلال در عملکرد طبیعی محیط زیست به یک چالش مهم تبدیل شده است. بنابراین تامین تسهیلات لازم جهت تصفیه کاربردی در منابع تولید این مواد امری ضروری محسوب می‌شود تا از رهایش بی‌رویه این مواد به منابع آبی جلوگیری شود. هدف از این تحقیق، بررسی جذب سطحی داروی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول آبی بااستفاده از جاذب کامپوزیتی Cu-MOF/CMC/SA در سیستم ناپیوسته می‌باشد. به منظورمشخصه یابی ساختار جاذب و بررسی گروه‌های عاملی آنالیز SEM و FT-IR و مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر پارامترهای مهم از جمله pH، غلظت اولیه محلول دارویی و میزان جاذب مصرفی مورد ارزیابی قرار گرفت نتایج حاصل نشان داد که در نقطه بهینه (pH برابر ۷ و میزان جاذب مصرفی ۱/۲۵ گرم بر لیتر و غلظت اولیه محلول دارویی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) درصد حذف آلاینده دارویی بیشینه و برابر ۹۰ درصد می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *جذب سطحی، کامپوزیت، چارچوب‌های آلی-فلزی، حذف، تتراسایکلین*

مقدمه

در سال‌های اخیر، سرازیر شدن ریزآلاینده‌ها به محیط‌های آبی به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. ریزآلاینده‌ها که به آن‌ها "آلاینده‌های نوظهور" نیز گفته می‌شود شامل مقدار زیادی مواد با منشا انسانی و طبیعی از جمله داروها و محصولات مراقبت شخصی، هورمون‌های استروئیدی و محصولات شیمیایی کشاورزی می‌باشند[۱, ۲]. سالانه هزاران تن از انواع داروها از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها، هورمون‌های مصنوعی، ضد التهاب‌ها، استاتین‌ها، سیتوتوکسین‌ها در سرتا سر جهان تولید و مصرف می‌شوند. داروها به دلایلی با سایر آلاینده‌های شیمیایی متفاوت-اند که این دلایل عبارتند از: (الف) داروها از مولکول‌های پیچیده بی‌شماری تشکیل شده‌اند که از نظر وزن مولکولی، ساختار و عملکرد متفاوت‌اند. (ب) مواد دارویی توانایی عبور از غشای سلولی را داشته و نسبتا پایدار هستند، زیرا اگر پایدار نباشند قبل از رسیدن به اثر درمانی مورد انتظار غیر فعال می-شوند. (ج) بسیاری از داروها لیپوفیلیک می‌باشند اما برخی از آن در محیط‌های آبی حل می‌شوند. (د) داروها مولکول‌های قطبی هستند که بیش از یک یونیزاسیون دارند و درجه یونیزاسیون آن-ها از جمله مواردی است که شدیدا به pH محیط بستگی دارد[۳, ۴]. از میان ترکیبات دارویی مسبب آلودگی محیط زیست، می‌توان به آنتی‌بیوتیک‌ها اشاره کرد.آنتی‌بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که برای پیشگیری از بیمار-

*aghdasinia@tabrizu.ac.ir

های عفونی در پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار می-گیرند. آنتی‌بیوتیک‌ها با دارا بودن نیمه عمر طولانی، در محیط-های آبی پایدار بوده و با توجه به این‌که برا اساس تاثیر بر میکروارگانیسم‌ها طراحی شده‌اند، می‌توانند ارگانیسم‌هایی مانند جلبک‌های ریز، قارچ‌ها و باکتری‌های مفید را تحت تاثیر قرار دهند. علاوه بر آن آنتی‌بیوتیک‌ها توانایی تاثیر بر جمعیت میکروبی سیستم‌های تصفیه فاضلاب را دارا هستند در اثر حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در سیستم‌های تصفیه فاضلاب، فعالیت باکتری-های تجزیه‌کننده مواد آلی فاضلاب مهار گردیده و این امر می-تواند به طور جدی تاثیر مخرب داشته باشد. یکی از فرایندهای مهم درتصفیه فاضلاب فرایند نیتریفیکاسون است که برای حذف آمونیاک سمی انجام می‌شود و حضور برخی ازگروه‌های آنتی‌بیوتیکی موجب مهار عملکرد باکتری‌های نیتریفایر شده و در فرایند حذف اختلال ایجاد می‌شود. با این وجود، فرآیندهای تصفیه سنتی تآثیر کمی روی حذف آنتی‌بیوتیک‌ها داشته و بسیاری از فاضلاب‌های آنتی‌بیوتیکی روی سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی تخلیه شده و روی فعالیت میکروارگانیسم‌ها تاثیر نامطلوب می‌گذارند و منجر به افت کیفیت پساب می‌شوند. برای حل این مشکلات، تحقیقات گسترده در مورد تصفیه فاضلاب‌های حاوی آنتی‌بیوتیک انجام شده است و نتایج مختلفی حاصل شده است[۵].

روش‌های حذف آنتی‌بیوتیک به طور کلی به روش فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و گرمایی دسته‌بندی می‌شود. تصفیه فیزیکی شامل جذب سطحی، الکترودیالیز، تبخیر، دیالیز، فیلتراسیون ، لخته‌سازی، اسمز معکوس (RO) و رسوب می‌باشد. روش‌های شیمیایی شامل تبادل یونی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، ازن‌زنی، فنتون، خنثی سازی و کاهش می‌باشند. متداول‌ترین روش‌های بیولوژیکی شامل لجن فعال، تالاب هوادهی، فیلتر قطره چکان و ... می‌باشند. متداول‌ترین روش گرمایی فرایند پیرولیز است. در تصفیه‌های بیولوژیکی و شیمیایی داروها برای تشکیل متابولیت‌های جدید یا محصولات ثانویه وارد واکنش‌های شیمیایی می‌شوند[۶].

جذب سطحی متداول‌ترین روش تصفیه فیزیکی است که اغلب برای حذف طیف وسیعی از آلاینده های آلی و غیرآلی با غلظت کم و زیاد به کار می‌رود و از مهم‌ترین روش‌های حذف آلاینده‌های دارویی محسوب می‌شود. اساس جذب سطحی انتقال مولکول‌ها از فاز مایع به فاز جامد است که شامل چهار مرحله می‌باشد: (الف) انتقال حل‌شونده به سطح جامد جاذب (ب) نفوذ فیلمی (ج) نفوذ به تخلخل‌ها (د) جذب به ماده جامد شامل برهم‌کنش های ضعیف واندروالسی، پیوند هیدروژنی، جاذبه‌های الکترواستاتیک و گاهی پیوندهای شیمیایی قوی. از مزایای فرایندهای جذب سطحی در تصفیه آب می‌توان به هزینه کم، کاربردی حتی در غلظت‌های کم حل‌شونده، مناسب برای فرایندهای ناپیوسته و پیوسته و توانایی احیای جاذب‌ها و استفاده مجدد از آن و تولید محصولات ثانویه با سمیت کمتر اشاره کرد[۷].

چارچوب‌های فلزی –آلی Metal-Organic Frameworks))که به اختصار(MOF) نامیده می‌شوند شامل شبکه‌های هماهنگ متخلخل می‌باشند که از اتصال گره‌های فلزی به لیگاندهای آلی تشکیل شده‌اند که قادر به خود تجمعی هستند. برخلاف سایر مواد متخلخل مانند زئولیت و کربن فعال و هیدریدهای پیچیده فلزی دارای برتری‌های زیادی از جمله پایداری حرارتی بالا، مساحت سطح ویژه بالا و دانسیته کم و سایت‌های فعال شیمیایی متنوع می‌باشند[۸، ۹]. این ویژگی‌ها برتری ذاتی MOFها را در مقابل جاذب‌های سنتی نشان می‌دهد به همین علت توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف اعم از کاتالیست، دارورسانی، ذخیره گاز، جداسازی گاز، سنسورهای شیمیایی، باتری‌ها و فرایندهای تصفیه آب و پساب به خود جذب کرده است. با وجود این مزایا، پودری بودن MOF های سنتز شده برخی محدودیت‌ها را با خود به همراه دارد که کاربرد آن‌ها را در صنعت با مشکل مواجه کرده است که از این میان می‌توان به محدودیت‌های انتقال جرم، افت فشار زیاد و رسوب در بسترهای آکنده اشاره کرد. تلاش‌های چشمگیری برای حل این مشکل انجام شده که از این میان می‌توان ادغام ذرات داخل

کامپوزیت‌های با پلیمرهای مقاوم و قابل انعطاف از طریق اختلاط مستقیم یا سنتز همزمان، ساخت غشاهای بر پایه این ذرات و ایجاد ساختارهای چندبعدی را نام برد[۱۰].

یک گروه قابل توجه از نانوساختارها، آئروژل‌ها هستند که اولین بار توسط Kistler در سال ۱۹۳۲ سنتز شدند. آئروژل‌ها با جایگزینی مایع در یک ژل بدون از بین رفتن شبکه متخلخل آن و توسط روش‌های خشک کردن ویژه سنتز می‌شوند. ویژگی بارز این مواد متخلخل وجود حجم تخلخل بسیار بالا و دانسیته بسیار کم می‌باشد. به‌خاطر تخلخل بسیار بالا از آئروژل‌ها گاهی به عنوان هوای جامد نیز یاد می‌شود. این حجم تخلخل بالا ناشی از ساختار نانومتخلخل فضای جامد داخلی آئروژل‌ها است. ترکیب ذرات MOF ریزمتخلخل در ماتریس‌های آئروژل متخلخل برای ساخت کامپوزیت‌های آئروژل/MOF یک استراتژی مهم برای دستیابی به محصول مطلوب است که خواص مکانیکی آئروژل‌های خالص را افزایش دهد و محدودیت‌های هر دو ماده را بهبود بخشد[۱۱].

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد نیاز

نمک مس نیترات ۶ آبه با (خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک آلمان) ، ترفتالیک اسید(با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان)، حلال دی متیل فرمامید (از شرکت مرک آلمان)، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، سدیم آلژینات(SA) (از شرکت سیگما آلدریچ)، آب دیونیزه شده، کلسیم کلرید (با خلوص ۹۹ درصد از شرکت سیگما آلدریچ) و داروی تتراسایکلین (از شرکت حکیم دارو، ایران)

سنتز ذرات Cu-MOF

برای سنتز ذرات Cu-MOF ، از روش حلال گرمایی استفاده شد. مقدار۲/۴۹۱ گرم (۱۵میلی‌مول) ترفتالیک اسید(برای تامین پل‌های اتصال دهنده چارچوب فلزی-آلی) به ۳۰۰ میلی‌لیتر دی متیل فرمامید(حلال) اضافه شده و در آن حل شد. سپس ۳/۶۲۴ گرم (۱۵ میلی‌مول) نمک مس نیترات (برای تامین مرکزهای فلزی) به محلول اضافه شده و فرایند هم‌زدن تا رسیدن به محلول یکنواخت ادامه پیدا کرد. محلول کاملا همگن حاصل شده داخل ظرف تفلون ریخته شده و درداخل راکتور هیدروترمال قرار گرفت و به مدت ۳۶ ساعت در دمای ۱۱۰°C در داخل دستگاه نگه داشته شد و بعد از اتمام مدت زمان واکنش به آرامی سرد شده تا به دمای محیط برسد. پودر آبی رنگ حاصل شده برای عمل خالص سازی چندین بار با حلال دی متیل فرمامید شسته شد و در نهایت در وکیوم آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک شده است.

ساخت کامپوزیت‌های آئروژل

برای ساخت کامپوزیت Cu-MOF/CMC/SA ابتدا ۰/۵گرم سدیم آلژینات در۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه در دمای ۵۰ درجه‌سانتی‌گراد به صورت کامل حل شد. سپس ۰/۵ گرم کربوکسی متیل‌سلولز به محلول اضافه شده و به صورت کامل حل شد. درنهایت مقدار۰/۱ گرم از ذرات Cu-MOF سنتز شده به ژل حاصل اضاخه شده و عملیات اختلاط روی هم‌زن مغناطیسی به مدت ۴ ساعت با دور ۱۰۰ دور بر دقیقه ادامه می‌یابد تا ذرات به صورت کامل داخل مخلوط ژل پخش شده و ژل کاملا همگنی حاصل شود. در ادامه ژل حاصل شده توسط پمپ قطره چکان به صورت قطره‌ای داخل محلول کلسیم کلرید ۳٪ وزنی اضافه شد. دانه‌های کامپوزیتی حاصل شده برای واکنش بیشتر به مدت ۸ ساعت داخل محلول کلسیم کلرید نگه‌داشته شد و سپس از مخلوط خارج شد و سه بار با آب دیونیزه شست و شو داده شد. و درنهایت تحت فرایند خشک‌کردن انجمادی قرار گرفته و کامپوزیت‌های آئروژلی Cu-MOF/CMC/SA حاصل شدند.

آزمایش جذب

در این مطالعه، هر آزمایش در دمای اتاق و داخل انکوباتر شیکر با ۱۰۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان دو ساعت همزده شد. تاثیرات سه متغیر مستقل شامل pH، غلظت اولیه محلول دارویی تتراسایکلین (TC) و دوز جاذب درحذف مولکول‌های دارویی مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشات محلول مورد نظر، با استفاده از محلول ۰,۱ مولارHCl و NaOH تنظیم شد و درصد حذف آلاینده دارویی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

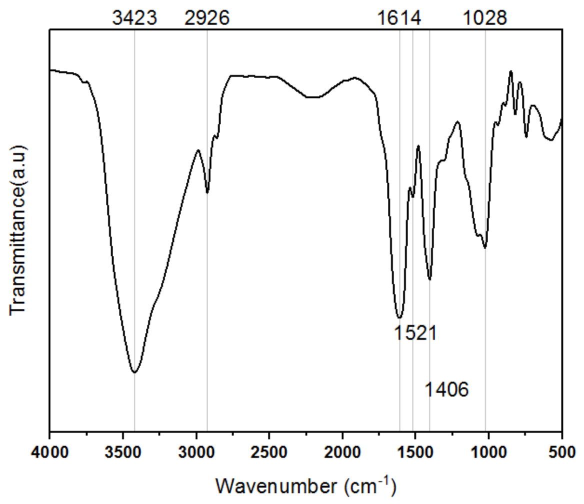
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه آلاینده دارویی، C_e غلظت نهایی آلاینده دارویی می‌باشد.

نتایج و بحث

آنالیز FTIR

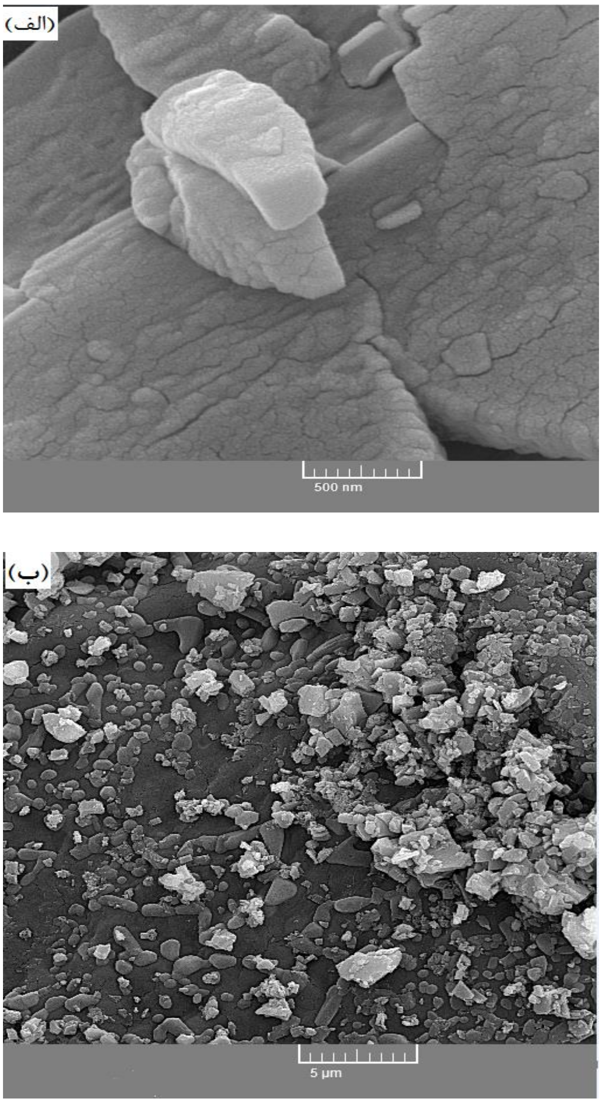
آنالیز FTIR برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی جاذب Cu-MOF/CMC/SA مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۱) نشان داده شده است. پیک عریض ۳۴۲۳ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H و پیوندهای هیدروژنی بین گروه کربوکسیلیک MOF وگروه هیدروکسیل CMC است. پیک ۲۹۲۶ cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی آلیفاتیک C-H مربوط به DMF می‌باشد. پیک ۱۶۱۴ cm^{-1} و ۱۴۰۶ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های کربوکسیل می‌باشند. پیک ۱۵۰۵ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات حلقه فنیل می‌باشد. بند در ۱۰۲۸ cm^{-1} ناشی از ارتعاشات C-O روی ساختار پلی‌ساکارید مربوط به حضور CMC و SA می‌باشد[۱۲].



شکل ۱- آنالیز FTIR کامپوزیت Cu-MOF/CMC/SA

آنالیز تصاویر SEM

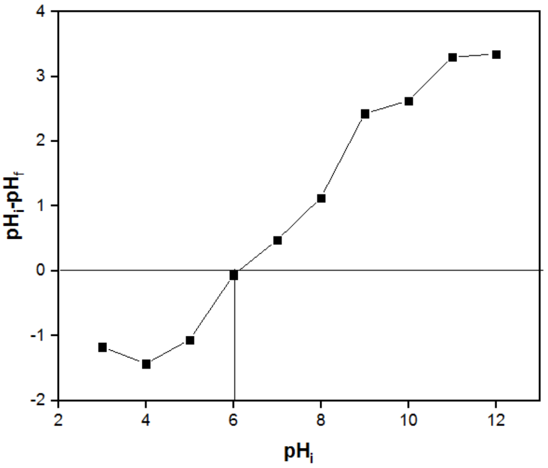
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مطالعه ساختار ذره Cu-MOF و کامپوزیت Cu-MOF/CMC/SA مورد بررسی قرار گرفت . با توجه به شکل (۲-الف) ذرات دارای ابعاد(۳۰۰-۷۰۰) نانومتر و با ساختار ورقه‌های مکعبی شکل بوده است[۱۲]. ساختار کامپوزیت Cu-MOF/CMC/SA در شکل (۲-ب) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که کربوکسی متیل سلولز (CMC) به عنوان بستری برای توزیع ذرات Cu-MOF می‌باشد که این ذرات به صورت لایه های مکعبی روی سطح جاذب توزیع شده اند.



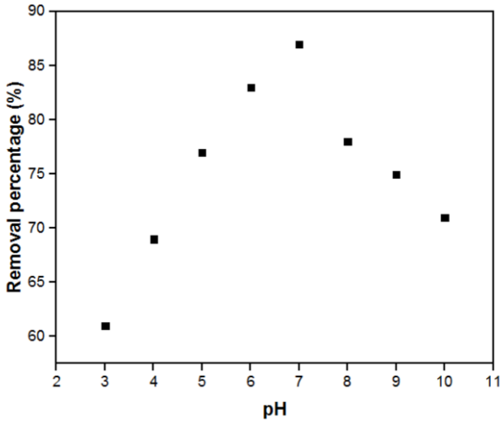
شکل ۲- تصویر SEM (الف) Cu-MOF (ب) کامپوزیت Cu-MOF/CMC/SA

تاثیر pH محلول دارویی بر روی راندمان حذف داروی تتراسایکلین:

مقادیرpH محلول یکی از پارامترهای موثر در فرایند جذب داروی تتراسایکلین می‌باشد. مواد دارویی عموما در pH های مختلف رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند به گونه‌ای که داروی تتراسایکلین در۳/۳ > pH دارای بار سطحی مثبت بوده و به صورت TCH^{3+} درآمده و رفتار کاتیونی از خود نشان می‌دهد و برای جذب آنیون‌ها مطلوب است. در حالی‌که با افزایش pH در بازه ۷/۵> pH> ۳/۳ رو به خنثی بوده و به صورت TCH_2^0می‌باشد اما برای pH های بالاتر از ۷/۵ مولکول‌های دارو رفتار آنیونی داشته و به صورت TC^{2-} می‌باشد و برای جذب کاتیون‌ها مطلوب‌تراست. با توجه به نمودارشکل (۳) که مربوط به محاسبات پتانسیل زتا (point of Zero Charge)، pH_{pzc} برای جاذب کامپوزیتی است مشاهده می‌شود که مقادیر پتانسیل زتا برابر با ۶ است. بنابراین برای مقادیر pH زیر ۶ سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و برای مقادیر pH بالاتر از ۶ سطح جاذب دارای بار منفی می‌باشد. در نتیجه با در نظر گرفتن رفتارمحلول دارویی در pH های کمتر از ۶، جاذب و محلول هر دو رفتار کاتیونی داشته و به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین جاذب و مولکول‌های محلول دارویی راندمان جذب پایین است. اما با افزایش pH به خصوص در بازه ۷/۵>pH> ۶ جاذب آنیونی بوده و محلول خنثی متمایل به کاتیونی است بنابراین جاذبه الکترواستاتیک و برهم‌کنش بین گروه دی متیل‌آمونیوم داروی تتراسایکلین و گروه کربوسیل کامپوزیت *Cu-MOF/CMC/SA* باعث افزایش راندمان حذف داروی تتراسایکلین شده است. بنابراین، در pH تقریبا ۷/۵ به بیشینه میزان خود می‌رسد. با افزایش مجدد pH سطح جاذب و حل‌شونده دارویی هر دو رفتار آنیونی داشته و دافعه الکترواستاتیک منجر به کاهش راندمان جذب می‌شود. شکل(۴) نمودار تغییرات راندمان حذف را با pH نشان می‌دهد.



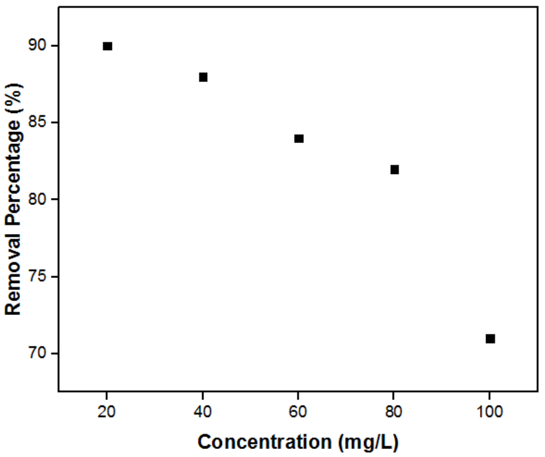
شکل ۳- نمودار پتانسیل زتا برای کامپوزیت Cu-MOF/CMC/SA



شکل ٤- نمودار تاثیر pH بر راندمان حذف تتراسایکلین

اثر غلظت اولیه محلول دارویی تتراسایکلین بر روی راندمان حذف داروی تتراسایکلین:

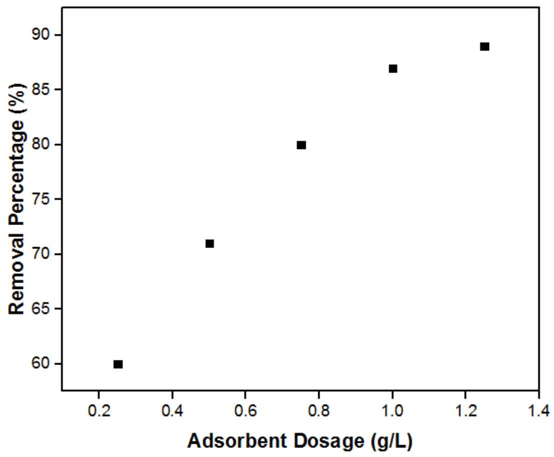
با توجه به شکل(۵) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش می‌یابد که این کاهش راندمان می‌تواند مربوط به افزایش رقابت بین مولکول‌های تتراسایکلین برای دستیابی به تعداد سایت‌های سطحی فعال روی سطح جاذب باشد.



شکل ۵- نمودار تاثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف تتراسایکلین

اثر میزان جاذب مصرفی بر روی راندمان حذف داروی تتراسایکلین:

با توجه به شکل(۶) نتیجه می‌شود که با افزایش میزان جاذب راندمان حذف داروی تتراسایکلین افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان با افزایش سایت‌های فعال جذب و به دنبال آن افزایش مساحت سطح ویژه مرتبط است در نتیجه سهولت پخش شدگی مولکول‌های تتراسایکلین را در پی دارد.



شکل ٦- نمودار تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف تتراسایکلین

نتیجه گیری

در این مطالعه، ذرات جاذب Cu-MOF/CMC/SA تحت شرایط حلال گرمایی سنتز شد سپس جهت رفع محدودیت و افزایش کارایی به صورت جاذب کامپوزیت‌های آئروژل اصلاح شد. پارامترهای کاربردی شامل pH ، غلظت اولیه دارو و میزان جاذب مورد بررسی قرار گرفت.نتایج حاصل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه محلول دارویی راندمان جذب کاهش می‌یابد اما با افزایش میزان جاذب مصرفی راندمان حذف افزایش می‌یابد زیرا تعداد سایت‌های فعال سطحی افزایش می‌یابد. هم‌چنین در بازه ۶<*pH*< ۷/۵ راندمان حذف افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به جاذبه‌های الکترواستاتیک باشد. و در حالت بهینه، راندمان جذب برابر با ۹۰ درصد می‌باشد. با توجه به نتایج مطلوب فرایند پیشنهاد می گردد که کارایی فرایند مورد نظر در حذف سایر آلاینده‌های آلی مورد بررسی قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

در پایان از کلیه همکاران بزرگوار که در پیشبرد اهداف این پژوهش ، پژوهشگران را یاری نموده‌اند، تشکر و قدر دانی به عمل می‌آید.

منابع

[1] Quesada H.B., Baptista A.T.A., Cusioli L.F., Seibert D., de Oliveira Bezerra C., Bergamasco R., Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: *A review, Chemosphere, 222 :*766-780 (2019).
[2] Sirés I., Brillas E., Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: *a review, Environment international, 40:* 212-229 (2012).
[3] Daughton C.G., Ternes T.A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, Environmental health perspectives, *107:* 907-938 (1999).
[4] Couto C.F., Lange L.C., Amaral M.C., Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review, *Journal of Water Process Engineering, 32:* 100927 (2019).
[5] Rather I.A., Kim B.-C., Bajpai V.K., Park Y.-H., Self-medication and antibiotic resistance: Crisis, current challenges, and prevention, Saudi *journal of biological sciences*, 24:808-812 (2017).
[6] Bian Y., Xiong N., Zhu G., Technology for the remediation of water pollution: A review on the fabrication of metal organic frameworks, Processes, 6 122 (2018).
[7] Cheung W., Szeto Y., McKay G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource technology, 98:*2897-2904 (2007).
[8] Adeyemo A.A., Adeoye I.O., Bello O.S., Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges, Toxicological & *Environmental Chemistry, 94:*1846-1863 (2012).
[9] Gao Q., Xu J., Bu X.-H., Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater, *Coordination Chemistry Reviews, 378 :*17-31 (2019).
[10] Liu W., Liu L., Ji G., Li D., Zhang Y., Ma J., Du Y., Composition design and structural characterization of MOF-derived composites with controllable electromagnetic properties, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5:* 7961-7971;(2017).
[11] Lohe M.R., Rose M., Kaskel S., Metal–organic framework (MOF) aerogels with high micro-and macroporosity, *Chemical communications,* 6056-6058 (2009).
[12] Salama R.S., El-Hakama S.A., Samraa S.E., El-S.M. Dafrawya, Ahmeda A.I., Adsorption, Equilibrium and Kinetic Studies on the Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution by Using of Copper Metal Organic Framework (Cu-BDC), Int. *J. Modern Chem, 10 :*195-207 (2018).

Investigation of Removal of Tetracycline from Aqueous Solution Using Cu-MOF/CMC/SA Adsorbent

Atefeh Ehsani[a], Hassan Aghdasinia[b]*, Sadegh Rostamnia, Mahdi Ebrahimi Farshchi

[a] *Chemical Engineering Department, University of Tabriz*

[b] *Chemical Engineering Department. University of Tabriz*

[c] *Organic Chemistry Department, University of Maragheh*

[d] *Chemical Engineering Department, University of Tabriz*

Abstract*:*

The presence of medicinal compounds in water resources has become an important challenge due to their harmful effects on human health and disruption of the natural functioning of the environment. Therefore, providing the necessary facilities for applied treatment in the production sources of these materials is essential to prevent the improper release of these materials into water sources. The aim of this study was to investigate the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solution using Cu-MOF/CMC/SA composite adsorbent in a batch system. SEM and FT-IR analysis were used to characterize the adsorbent structure and to investigate the functional groups of composites. The effect of important parameters such as pH, initial concentration of drug solution and the amount of adsorbent was evaluated. The results showed that at the optimum point (pH 7, the amount of adsorbent used 1.25 g/l and the initial concentration of the drug solution 20 mg/l) the percentage of drug contaminant removal is maximum and equal to 90%.

Keywords: Adsorption; Composites; Metal-Organic Frameworks; Removal; Tetracycline

*Corresponding author: aghdasinia@tabrizu.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۸۹

ساخت حسگر قالب مولکولی حساس و کاملا گزینش پذیر برای سنجش بیلی روبین در بزاق نوزادان

فاطمه پرنیانچی[۱]، سهیلا کاشانیان*[۱،۲،۳]، مریم نظری[۱]، کامبیز ورمیرا**[۴،۳]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
۲- گروه نانو بیوتکنولوژی، دانشکده علوم نوآوری و تکنولوژی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
۳- مرکز تحقیقات انتقال نانو دارو، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
۴- مرکز تحقیقات روغن ها و چربی ها، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، ایران

چکیده: *در این مطالعه، از پلیمر قالب مولکولی (MIP) برای تشکیل جایگاه های فعالی که انتخابی عمل می‌کنند جهت تشخیص بیلی روبین (BR) استفاده شده است زیرا BR به عنوان یک شناساگر عملکرد کبد شناخته می شود. در مطالعه حاضر برای اولین بار تشخیص BR در بزاق نوزادان انجام شده است. الکترودهای اصلاح شده با استفاده از تکنیکهای مختلفی تعیین مشخصات شدند. حسگر الکتروشیمیایی گزینش پذیری و حساسیتی بسیار خوبی نشان داد. الکترود اصلاح شده MIP برای اندازه گیری گزینش پذیر BR در نمونه بزاق و سرم نوزادان استفاده شد.الکترود MIP پایداری عملکردی قابل قبولی را نشان داد. علاوه بر این، حسگر ارائه شده حد تشخیص ۷/۸۰ فمتومولار را نشان داد.*

واژه های کلیدی: *پلیمر قالب مولکولی، بیلی روبین، سنسور الکتروشیمیایی، بزاق، اورتو فنیلن دی آمین*

مقدمه

بیلی‌روبین (BR) از متابولیسم هموگلوبین گلبولهای قرمز که دچار مرگ سلولی شده اند که در خون وجود دارد تولید می‌شود [۱]. ساختار بیلی روبین شامل چهار حلقه پیرولی شکل است که به انتهای هِم متصل هستند. روزانه تقریباً ۶ گرم هموگلوبین شکسته شده و به شکل های مختلف BR تبدیل می‌شود [۲]. دو نوع اصلی BR در مایعات بدن انسان وجود دارد: (۱) بیلی‌روبین مزدوج یا مستقیم و (BR_d) (۲) (BR_i) بیلی روبین بدون مزدوج یا غیرمستقیم [۳,۴] بیلی روبین غیر مستقیم عامل بروز زردی در نوزادان است و به طور معمول در غلظتهای کم در سرم انسان وجود دارد همچنین در pH فیزیولوژیکی در آب بسیار نامحلول است وغلظت آن با آلبومین ارتباط دارد [۵]. مقادیر بالای BR_i در پوست و چشم‌ها نفوذ کرده و تجزیه شده، در نتیجه رنگ زرد در پوست و سفیدی چشم ظاهر می شود[۴].

غلظت سرمی بالای BR (بیش از ۲/۵ میلی گرم در دسی لیتر) به عنوان هایپربیلی‌روبینمی و یا بیماری زردی نوزادان شناخته می‌شود. در سال‌های اخیر، ۸۰ درصد نوزادان زودرس و حدود ۵۰ درصد از نوزادان معمولی در ابتدای تولد دچار هایپر بیلی‌روبینمی هستند [۳,۶].

دامنه غلظت طبیعی (BR_d) و بیلی‌روبین کل (BR_t) در سرم انسان به ترتیب ۰/۸-۵/۱ میکرومولار و ۳/۴-۱۷/۰ میکرومولار است و دامنه استاندارد مرجع فیزیولوژیکی BR_t در سرم انسان ۳/۵-۲۲/۶ میکرومولار ۰/۲-۱/۳ میلی گرم بر میلی لیتر است [۵,۷]. هایپربیلی روبینی در نوزادان به این صورت اتفاق می‌افتد که بیلیروبین متصل به آلبومین باقی مانده و با گلوکرونیک اسید واکنش نمی‌دهد و به صورت کم محلول در آب باقی میماند در این حالت می‌تواند از سد مغزی عبور کرده و آسیب شدید مغزی-نخاعی و حتی در مواردی فلج دایمی را منجر شود [۸,۹]

*kashanian_s@yahoo.com, varmira@yahoo.com

چند سال پیش، چندین تکنیک تحلیلی برای شناسایی بیلی روبین از جمله آزمایش آنزیمی، پیزوالکتریک، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) ، فلوریمتری و الکتروفورز مویینگی [۸] انجام شده است. با این حال، این تکنیک ها به اپراتورهای متخصص، تجهیزات پیچیده و گران قیمت احتیاج دارند [۹،۱۰]. در مقایسه با سایر تکنیک ها، توجه به سنسورهای الکتروشیمیایی به دلیل دامنه پاسخ بالا و قابلیت حمل راحت، سادگی، حساسیت بالا و معمولاً بدون احتیاج به آماده سازی از قبل می‌با شند از این رو مورد توجه قرار گرفته ا ست [۱۱]. اگرچه مطالعات زیادی در مورد BR تاکنون انجام شده اما هنوز روش های الکترو شیمیایی در آزمایش های کمی بسیار مطلوب بوده و پاسخ مناسبی میدهد. MIP یک روش پلیمریزاسیون با استفاده از مونومر و مولکول هدف است. این امکان را می‌دهد که موقعیت های خاص را برای آنالیت ها در ابعاد مولکولی ایجاد کند[۷،۴] . بنابراین با استفاده از ماتریس مناسب بر اساس مواد معدنی یا آلی یا ترکیب آنها می‌توان حفره ها، موقعیت ها یا مکان ها را در اندازه های متناسب با آنالیت تولید کرد. حذف الگو گامی مهم است و از این رو حفره هایی با انتخاب پذیری بالا می‌توانند [۱۲] متفاوت از آنزیم ها و گیرنده های زیستی عمل کنند. *پلیمرهای قالب مولکولی* (MIP) مقاومت بالایی را در محیط های خشن دارند از جمله در فشار و دمای زیاد و یا حتی در محیط های قلیایی یا اسیدی بالا مقاومت مطلوبی نشان داده اند [۱۳،۷]. ترکیباتی که اساس مواد آن OPD است پلیمریزه شده و پلیمرهایی با ضخامت کنترل شده در محدوده ۱۰-۱۰۰ نانومتر را ایجاد می‌کنند [۱۴]. بزاق یکی از بهترین مایعات منحصر به فرد بدن برای آزمایش های تحلیلی و تشخیص آنالیت است. این ماده غیر تهاجمی، آسان و بدون استرس است. مطالعات نشان می‌دهد که غلظت یون و پروتئین در پلاسما مشابه مقدار آنها در نمونه های بزاق می‌باشد. غدد بزاقی می‌توانند به طور مستقیم برخی مولکول ها، از جمله لیزوزیم ترشحی و IgA را ترشح کنند که حضور آنها در نمونه سرم مربوطه ممکن است صفر یا پراکنده باشد. در مقابل، غلظت BR، کلسترول، لیپوپروتئین ها، آهن، ترانسفرین، IgM و IgG، مقدارشان ۴-۵ بار بیشتر از آن است که در بزاق مشاهده می‌شود و نتیجه می‌شود که این ترکیبات به صورت انتشاری از پلا سما به بزاق قابل انتقال می‌با شند [۱۵]. از آنجا که نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) کاندیداهای خوبی برای کاربردهای الکتروشیمیایی هستند برای اصلاح الکترود قبل از الکتروپلیمریزاسیون و تهیه الکترود MIP استفاده شد. در حضور و عدم حضور بیلی روبین الکترود توسط محلول اورتو-فنیلن دی آمین (OPD) الکتروپلیمره شد. سپس اندازه گیری های دقیق و ساده به روش الکتروشیمیایی برای تشخیص بیلی روبین در نمونه های حقیقی از جمله بزاق و سرم انجام شد.

بخش تجربی

فرآیندهای ساخت الکترودهای MIP و NIP

برای تهیه سوسپانسیون MWCNTs ، ۳ میلی گرم بر میلی لیتر از محلول DMF استفاده شد و بعد از آن به مدت ۳۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده شد. الکترود GCE توسط پودر آلومینا ۰/۰۵ میکروگرم بر روی یک پارچه جین تمیز شد و با مخلوط HNO_3 و اتانول (۱: ۱) به روش اولتراسونیک شستشو داده شد و پس از آن برای تمیز کردن سطح الکترود آب دوبار تقطیر استفاده شد. پس از خشک شدن الکترود، ۱۰ میکرولیتر MWCNT روی سطح الکترود ریخته شد و اجازه داده شد که خ شک شود. از محلول بافر ا ستات (ABS) ۰/۱ مولار در pH برابر ۵ استفاده شد برای پلیمریزاسیون از ۲ میلی لیتر محلول بیلی روبین ۰/۲ میلی مولار و ۲ میلی لیتر محلول OPD ۰/۲ میلی مولار مورد استفاده قرار گرفت و در حین الکتروپلیمریزاسیون از گاز N_2 برای خارج کردن اکسیژن ا ضافی محلول ا ستفاده شد. سپس CV با سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل ۰/۴ تا ۱/۰ ولت استفاده شد. برای حذف مولکول بیلی روبین، از مخلوط استونیتریل—استیک اسید با نسبت ۵ : ۲ در دمای اتاق با انکوبه کردن الکترود MIP ا ستفاده شد. سپس، الکترود ا صلاح شده با ا ستفاده از آزمایشات الکترو شیمیایی مورد برر سی قرار گرفت. همچنین، NIP / MWCNT / GCE تحت شرایط مشابه،

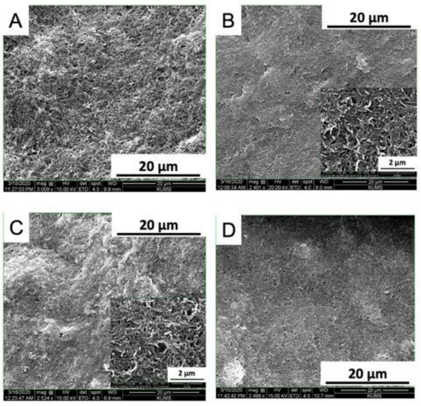
بدون اضافه کردن بیلی روبین در مرحله الکتروپلیمریزاسیون، برای مقایسه و کنترل آزمایشات ساخته شد.

در استخراج مولکولهای بیلی روبین، الکترود توسط آب دوبار تقطیر خالص شسته شد. اتصال مجدد BR در حفره های ایجاد شده از طریق غوطه ورکردن الکترود در محلول BR و PBS ۰/۱ مولار pH برابر ۷، به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد و برای از بین بردن مواد فیزیکی جاذب، الکترود با آب مقطر شسته شد.

نتایج و بحث

خصوصیات مورفولوژی سطح

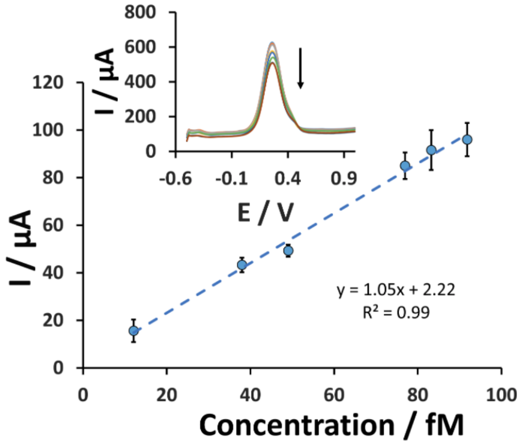
از تکنیک SEM برای بررسی مورفولوژی سطح MIP و NIP استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ساختار MWCNT / GCE در مقایسه با NIP / MWCNT / GCE دارای منافذ بسیار کوچک و سطحی چروکیده است. با این حال، NIP / MWCNT / GCE دارای سطحی صاف تر از سطح MIP / MWCNT / GCE است و تعداد کمتری منافذ در آن پیدا شده است. پس از برداشتن BR از سطح MIP، حفره ها به عنوان مکان های اتصال فعال برای مولکول BR ظاهر شدند.



شکل ۱- تصاویر SEM، a- MWCNT/GCE، b- MIP/MWCNT/GCE، c- بعد از حذف MIP/MWCNT/GCE و d- NIP/MWCNT/GCE

منحنی کالیبراسیون

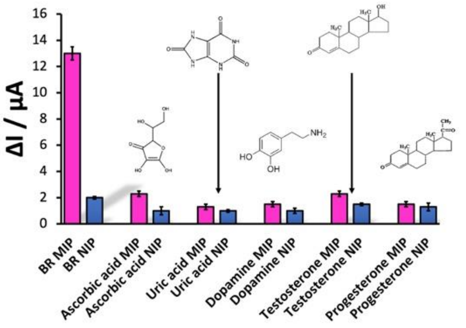
غلظتهای مختلف BR با استفاده از سنسور MIP پس از قرار دادن الکترود در محلول PBS و BR بررسی شد. سپس برای بررسی و اندازه گیری از محلول حاوی فرو/فری سیانید آهن استفاده شد. برای بررسی میزان عملکرد از تکنیک دیفرانسیل پالس ولتامتری(DPV) استفاده شد. شکل ۲ نشان دهنده ی نمودار کالیبراسیون و منحنی های DPV است. پاسخ‌های بدست آمده بصورت خطی و نشاندهنده دقت بالای روش است. حد تشخیص ۷۸ فمتومولار محاسبه شد.



شکل ۲- منحنی‌های کالیبراسیون برای تشخیص BR با استفاده از MIP / MWCNT / GCE در ۱۰ میلی لیتر $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ پس از ۱۰ دقیقه انکوبه کردن الکترود در محلول PBS و BR تحت pH برابر ۷

بررسی تداخل سنسور با ساختارهای مشابه از نظر مورفولوژی

کاربرد سنسور MIP با بررسی تداخل آنالیت هایی که ساختارهای شبیه به BR دارند انجام شد. در نتیجه مطالعه مشخص گردید که ارتباط بین سایت‌های فعال و آنالیت به دو عامل مهم بستگی دارد: اندازه مولکول ها و گروه های عاملی ملکول ها. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است. مولکول‌های پروژسترون، تستوسترون، دوپامین، اسید اوریک و اسید اسکوربیک که شباهت ساختاری با بیلی روبین دارند، اثر قابل توجهی در تشخیص BR از خود نشان ندادند.



شکل ۳- بررسی پاسخ‌های حسگر MIP و NIP برای BR و دیگر آنالوگ‌ها که شباهت ساختاری با آنالیت هدف دارند.

در نهایت نمونه سرم و بزاق از نوزادان مبتلا به زردی جمع آوری شد و غلظت BR بررسی شد. غلظت BR در نمونه‌های سرم و بزاق به روش DPV اندازه گیری و با نتایج آزمایشگاهی مطالعات مشابه مقایسه شد [۱۶]. بررسی نتایج، توانایی عالی سنسور MIP را نشان داده و استفاده از آن به عنوان روشی جهت شناسایی BR امیدواری زیادی ایجاد کرد.

نتیجه گیری

به طور خلاصه، برای اولین بار، یک حسگر الکترو شیمیایی بسیار انتخابی و حساس برای تشخیص بیلی روبین در بزاق و سرم نوزادان براساس یک پلیمر ساده ساخته شد. این حسگر در مقابل ترکیباتی با ساختار مشابه و یا گروه‌های عاملی یکسان بصورت انتخابی عمل می‌نماید. گستره رنج خطی پاسخ سنسور الکتروشیمیایی وسیع بوده ۱۲۰ تا ۹۱۸ فمتومولار و حد تشخیص آن بسیار مناسب ۷۸ فمتومولار است. الکترود MIP پایداری طولانی و عملکرد آن بسیار سریع است.

تقدیر و تشکر

با سپاس از حمایت مالی شورای تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

منابع

[1] Wu A.H., Syu M.J., Synthesis of bilirubin imprinted polymer thin film for the continuous detection of bilirubin in an MIP/QCM/FIA system, *Biosens. Bioelectron. 21(12):* 2345–2353 (2006).
[2] Noh H.B., Won M.S., Shim Y.B., Selective nonenzymatic bilirubin detection in blood samples using a Nafion/Mn–Cu sensor, *Biosens. Bioelectron*. 61: 554–561 (2014).
[3] Zhang M., et al., A pH-Controlled Kit for Total and Direct Bilirubin Built on Mimetic Peroxidase CoFe2O4-DOPA-Catalyzed Fluorescence Enhancement, *ACS Appl. Mater. Interfaces 10(49):* 42155–42164 (2018).
[4] Lütfi Yola M., Göde C., Atar N., Molecular imprinting polymer with polyoxometalate/carbon nitride nanotubes for electrochemical recognition of bilirubin, *Electroch. Acta 246:* 135–140 (2017).
[5] Taurino I., Van Hoof V., De Micheli G., Carrara S., Superior sensing performance of multi-walled carbon nanotube-based electrodes to detect unconjugated bilirubin, *Thin Solid Films 548:* 546–550 (2013).
[6] Çiçek Ç., Yılmaz F., Özgür E., Yavuz H., Denizli A., Molecularly Imprinted Quartz Crystal Microbalance Sensor (QCM) for Bilirubin Detection, *Chemosen. 4(4):* 21 (2016).
[7] Akhoundian M., Alizadeh T., Ganjali M.R., Rafiei F., A new carbon paste electrode modified with MWCNTs and nano-structured molecularly imprinted polymer for ultratrace determination of trimipramine: The crucial effect of electrode components mixing on its performance, *Biosens. Bioelectron. 111:* 27–33 (2018).
[8] Klemm J., Prodromidis M.I., Karayannis M.I., An enzymic method for the determination of bilirubin using an oxygen electrode, *Electroanal. 12:* 292–295 (2000).
[9] Noh H.B., Won M.S., Shim Y.B., Selective nonenzymatic bilirubin detection in blood samples using a Nafion/Mn–Cu sensor, *Biosens. Bioelectron. 61:* 554–561 (2014).
[10] Feng Q., Du Y., Zhang C., Zheng Z., Hu F., Wang Z., Wang C., Synthesis of the multi-walled carbon nanotubes-COOH/graphene/gold nanoparticles nanocomposite for simple determination of Bilirubin in human blood serum, *Sens. Actuators B-Chem. 185:* 337–344 (2013).
[11] Santhosh M., Chinnadayyala S.R., Singh N.K., Goswami P., Human serum albumin-stabilized gold nanoclusters act as an electron transfer bridge supporting specific electrocatalysis of bilirubin useful for biosensing applications, *Bioelectrochemistry 111:* 7–14 (2016).
[12] Chauhan N., Rawal R., Hooda V., Jain U., Electrochemical biosensor with graphene oxide nanoparticles and polypyrrole interface for the detection of bilirubin, *RSC Adv. 6:* 63624–63633 (2016).
[13] Jiang Z., Li G., Zhang M., A novel sensor based on bifunctional monomer molecularly imprinted film at

graphene modified glassy carbon electrode for detecting traces of moxifloxacin, *RSC Adv. 6(39):* 32915–32921 (2016)
[14] Gomes R.S., Moreira F.T.C., Fernandes R., Sales M.G.F., Sensing CA 15-3 in point-of-care by electropolymerizing O-phenylenediamine (oPDA) on Au-screen printed electrodes, *PLoS One. 13(5):* e0196656 (2018).
[15] Chen L., Wang X., Lu W., Wu X., Li J., Molecular imprinting: perspectives and applications, *Chem. Soc. Rev. 45:* 2137–2211 (2016).
[16] Mirzaii Dizgah M., Mirzaii Dizgah M., Mirzaii Dizgah I., Lachinani H., Dormanesh B., Veisizadeh M., A potential biomarker for detecting neonatal jaundice, *Avicenna J Dent Res. 11(3):* 79-82 (2019).

Highly Selective and Sensitive Molecularly Imprinting Electrochemical Sensing Platform for Bilirubin Detection in Saliva

Fatemeh Parnianchi [a], Soheila Kashanian [a,b,d]*, Maryam Nazari [a], Kambiz Varmira [c]**,

[a] *Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

[b] *Nanobiotechnology Department, Faculty of Innovative Science and technology, Razi University, Kermenshah, Iran*

[e] *Research Center of Oils and Fats, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran*

[d] *Nano Drug Delivery Research Center, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran*

Abstract

In this study, molecular imprinting polymer (MIP) was used to develop selective active sites for bilirubin (BR) detection because BR is known as an indicator of liver function. In this study, the amount of BR in saliva was determined for the first time. The modified electrodes were characterized using different techniques. The electrochemical sensor exhibited an excellent selectivity and sensitivity. The MIP-modified electrode was utilized for the selective detection of BR in the saliva and serum of infants. The MIP electrode demonstrated acceptable operational stability. Moreover, the proposed sensor showed a low detection limit of 7.80 fM.

Keywords: Molecular imprinting polymer; Bilirubin; Electrochemical sensor; Saliva; *o*-phenylenediamine

*Corresponding authors: kashanian_s@yahoo.com, varmira@yahoo.com

مقاله ۱۱۹۰

سنتز نانوذرات آهن سبز با استفاده از عصاره برگ گیاه شیرین بیان (*Glycyrrhiza glabra*) جهت حذف رنگ مالاشیت سبز از محلول های آبی

سیمین عربی*[۱]، سروناز مقصودی[۲]، زهرا عزت پورقدیم[۳]، عسل فرخ اسلاملو[۳]

۱- گروه شیمی ، واحد صفادشت، دانشگاه آزاد اسلامی ، تهران ، ایران
۲- گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳- گروه شیمی، واحد علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: *رنگ ها آلاینده های مهمی هستند که منجر به ایجاد خطرات جدی برای انسان، دیگر حیوانات و موجودات زنده می شوند. بنابراین حذف آنها از پسابهای صنعتی قبل از تخلیه به محیط زیست نیاز به توجه زیادی دارد. در مطالعه حاضر، نانوذرات سبز آهن با استفاده از عصاره برگ های گیاه شیرین بیان سنتز شدند که پتانسیل خوبی برای تصفیه پسابها و آبهای زیر زمینی بدلیل ظرفیت جذب بالا دارا هستند. هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی حذف رنگ مالاشیت سبزبه وسیله نانوذرات سبزآهن از محلول آبی است. خصوصیات ظاهری نانو ذرات سبز آهن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ، دستگاه پراکنش انرژی پرتو ایکس (EDAX) مطالعه و بررسی شدند. آزمایش ها به صورت ناپیوسته با ۵۰ ml محلول رنگ با غلظت ۵۰ mg/L در مقیاس آزمایشگاهی انجام شدند. اثر متغیرهای pH(۱۱-۳) ، مقدار جاذب (g ۰/۹-۰/۱) و زمان تماس (۵۰ min-۱۰) و غلظت اولیه رنگ (g ۱۰۰-۱۰) بر راندمان حذف رنگ بررسی گردید. با توجه به تصویر SEM مشاهده می شود که نانوذرات در اشکال کروی و در اندازه ۵۵-۴۰ نانومتر هستند. نتایج آزمایشات بدست آمده نشان داد که با مقادیر جاذب ۰/۵ و زمان تماس ۳۰ دقیقه کارایی حذف رنگ افزایش یافته است. بهترین pH برای حذف رنگ مالاشیت سبز ۹ می باشد. با توجه به نتایج آزمایش های بدست آمده نانوذرات آهن سبز می تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و قابل دسترس جهت حذف رنگ ها از پساب های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.*

واژه های کلیدی: *نانوذرات سبز آهن، مالاشیت گرین، حذف رنگ، محلول های آبی*

مقدمه

یکی از مشکلات جدی در سراسر جهان، آلودگی محیط زیست با پسابهایی است که شامل مقادیر زیادی از ترکیبات آلی از جمله رنگ ها می باشند. امروزه رنگ ها در صنایع نساجی، مواد غذایی، لوازم آرایشی و صنایع دارویی کاربرد دارند. بر اساس گزارشات، حدود ۲ درصد از ۷۰۰۰۰۰ تُن رنگ تولید شده در سال وارد پساب می شود [۱،۲]. رنگ ها در صنایع مختلفی از جمله صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع داروسازی، صنایع غذایی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذ سازی، چرم سازی و صنایعی از این قبیل استفاده می شوند. رنگ ها دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمّی، سرطانزا، جهش زا، غیر قابل تجزیه بیولوژیکی و پایدار می باشند که با ورود به محیط زیست باعث ایجاد معضلات زیست محیطی می شوند [۳]. فاضلاب های رنگی با ورود به محیط زیست و

*siminarabi1354@yahoo.com

خصوصاً منابع آب باعث برهم خوردن جنبه های زیبا شناختی محیط زیست و ایجاد پدیده اتروفیکاسیون در آبهای سطحی و تداخل در اکولوژی آبهای پذیرنده می شوند[۵]. رنگ های مورد استفاده در صنایع نساجی به چند گروه تقسیم می شوند: ۱- مواد رنگزای کاتیونی (اسیدی، مستقیم و راکتیو) ۲- مواد رنگزای کاتیونی (رنگزاهای بازی) ۳- مواد رنگزای غیر یونی (رنگزاهای دیسپرس) [۶]. در این میان رنگ های کاتیونی به دلیل سهولت حلالیت در آب، ثبات نوری، قدرت شویندگی بالا، جذب خوب بر روی الیاف و درخشندگی زیاد به طور گسترده ای در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می گیرند. در سالهای اخیر، نانوفناوری شاهد پیشرفت روز افزون در زمینه تولید نانو مواد و استفاده از روش ها و تکنیک های جدید بوده است. توسعه و کشف روش های جدید نگرانی هایی را در مورد آلودگی محیط زیست به وسیله نانوذرات به همراه دارد. بنابراین نیاز به روش های شیمی سبز سالم، غیر سمی و سازگار با محیط زیست امری مهم و ضروری بنظر می رسد. سنتز نانوذرات با استفاده از سیستم های زیست شناختی، فرایندی قابل اعتماد و سازگار با محیط زیست می باشد و از مزایای قابل توجهی نظیر هزینه ی کم، پایین بودن مصرف انرژی، قابلیت تولید انبوه برخوردار است. امروزه استفاده از گیاهان به عنوان منابع تجدید ناپذیر و ارزان جهت سنتز سبز نانوذرات بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. ساخت و تجمع نانوذرات با استفاده از شیمی سبز از سال ۱۹۹۰ مورد توجه قرار گرفت و در طی زمان، استفاده از گیاهان سبز برای سنتز سبز نانوذرات به صورت روشی موفق و کارآمد شناخته شد. مزیت استفاده از عصاره و اسانس گیاهان در سنتز نانوذرات، حضور طیف وسیعی از متابولیت های ثانویه مانند پلی فنولها و فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، ترپنوئیدها، کوئینون ها، تانن ها و ... می باشند که نقش مهمی در کاهش یونهای فلزی دارند و اصطلاحاً دارای خاصیت احیاکنندگی یا آنتی اکسیدانی می باشند. همچنین ترکیبات فنولی و فلاونوئیدها، سبب ایجاد فعالیت آنتی اکسیدانی شده و طول عمر نانوذرات را افزایش می دهند [۷]. از اینرو با بکارگیری عصاره ترکیبات طبیعی گیاهان ضمن افزایش میزان تشکیل نانوذرات، از کلوخه شدن آنها جلوگیری می شود. طبق این روش عصاره گیاهان دارویی که دارای ترکیبات فنولی هستند می توانند با کاهش یون های آهن (III) محلول، آهن صفر ظرفیتی تشکیل دهند. لذا در پژوهش حاضر کاتالیستی از نانوذرات آهن صفر با ترکیبات پلی فنولی موجود در عصاره گیاه شیرین بیان (Glycyrrhiza glabra) تهیه نموده و از آن جهت حذف رنگ کاتیونی مالاشیت سبز با فرمول شیمیایی $C_{23}H_{25}ClN_2$ استفاده شد [۱]. نتایج پژوهش نشان داد نانو ذرات آهن سبز سنتز شده با توجه به ارزان بودن و ویژگی های ساختاری آن، می تواند گزینه مؤثری در جهت حذف آلاینده های رنگی از پساب کارخانجات نساجی و رنگ سازی باشد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و تجهیزات

رنگ مالاشیت سبز از شرکت رنگ الوان ثابت تهیه و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز در این پژوهش از شرکت مرک خریداری گردید. برای تعیین λ_{max} رنگ مالاشیت سبز، محلول با غلظت ۲۵ $^{mg}/_{lit}$ رنگ را تهیه کرده و طیف جذبی آن در ناحیه UV-Vis به وسیله اسپکتروفوتومتر گرفته شد. λ_{max} رنگ مذکور nm ۶۱۸ بدست آمد. لذا همین طول موج به عنوان مرجع برای اندازه گیری جذب رنگ انتخاب گردید.

برای اندازه‌گیری میزان حذف رنگ از دستگاه اسپکتروفتومتر UV- Vis (Varian CARY-300) و برای تعیین ویژگی جاذب نانو کاتالیست، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (EM-900, Zeiss) استفاده شد [۸].

بیوسنتز نانوکاتالیست سبز آهن

عصاره گیاه شیرین بیان، با حرارت دادن ۵۰ گرم برگ های گیاه مذکور در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب عاری از یون (دیونیزه) در دمای ۸۰°C به مدت یک ساعت تهیه گردید. پس از سرد شدن در دمای اتاق، محلول مورد نظر باکاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف گردید. سپس برای سنتز نانوذرات سبز آهن محلول ۰/۱M کلرید آهن (III) ($FeCl_3$) با افزودن ۱۶/۲۳ گرم از پودر جامد

کلرید آهن (III) در یک لیتر آب دیونیزه تهیه شد و سپس محلول عصاره شیرین بیان به محلول کلرید آهن (III) تهیه شده به نسبت ۱:۴ افزوده گردید. در همان مراحل اولیه واکنش رنگ محلول از زرد به قهوه ای تغییر پیدا کرد. این تغییر رنگ نشان دهنده شکل گیری نانو ذرات آهن می باشد. سپس محلول حاصل در پایان واکنش به وسیله سانتریفیوژ با ۳۵۰۰ دور در دقیقه جداسازی و پس از شست و شو با آب و سپس اتانول، به مدت ۴۸ ساعت در دمای آزمایشگاه خشک گردید [۹].

روش انجام آزمایش

پژوهش حاضر در مقیاس آزمایشگاهی جهت حذف رنگ مالاشیت سبز از محلول آبی با استفاده از نانوکاتالیست سبز آهن انجام گرفت. جهت حذف رنگ مالاشیت سبز از محلول آبی، ابتدا محلول رنگ مالاشیت سبز با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. سپس از این محلول مادر، محلول هایی با غلظت ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ساخته و آزمایشات طی چند مرحله و در شرایط خاص انجام گردید. آزمایشات جذب در محیط بسته با استفاده از متغیرهای مختلف از جمله زمان تماس (۵۰-۱۰ دقیقه)، غلظت اولیه رنگ مالاشیت سبز (۱۰۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (۰/۹-۰/۱ گرم)، دما (۶۵-۲۵°C) و pH (۱۱-۳) انجام مورد بررسی قرار گرفت. سپس شرایط بهینه تعیین و در هر مرحله با تغییر دادن یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها میزان جذب رنگ به وسیله نانوکاتالیست سبز آهن مورد بررسی قرار گرفت و غلظت رنگ در هر نمونه به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis تعیین گردید. سپس میزان رنگ جذب شده $q_e(mg/g)$، با استفاده از معادله زیر تعیین گردید :

$$q_e = \frac{(C_\circ - C_e)V}{M} \qquad (۱)$$

که در این معادله C_e و $C_\circ$ غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/L) می باشد. V حجم محلول (L) و M مقدار جاذب مورد استفاده (g) می باشد. بازده حذف رنگ نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید :

$$\%Removal = \frac{(C_\circ - C_f)}{C_\circ} \times 100 \qquad (2)$$

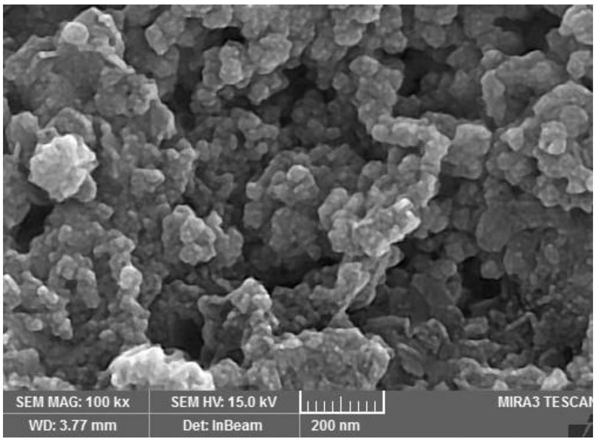
که در این معادله C_f و $C_\circ$ به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی رنگ (پس از جذب) می باشند. تمامی آزمایشات در بررسی حاضر بصورت سه بار تکرار و در دمای آزمایشگاه انجام پذیرفت. در پایان نتایج حاصل از آزمایشات جذب با توجه به مقادیر میانگین با کمک نرم افزار اکسل و در قالب نمودار ارائه گردیدند [۱۰،۱۴].

نتایج و بحث

تعیین اندازه نانوذرات سبز آهن

یکی از روش های ویژگی یابی نانوذرات فلزی، استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی است که به کمک آن می توان شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده را مشخص کرد. در این آزمایش به منظور تعیین مورفولوژی نانوکاتالیست سبز آهن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. تصویر میکروسکوپ روبشی بدست آمده از نانوذرات آهن، نشان دهنده سنتز نانو ذرات آهن به شکل کروی است (شکل ۱). اندازه ذرات در دامنه ۲۰۰-۲۰ نانومتر بود. به طور کلی اندازه نانو ذرات سنتز شده به طور میانگین بین ۵۵-۴۰ نانومتر بود. از نظر مورفولوژی (ریخت شناسی)، نانو ذرات به اشکال هندسی هم شکل و متبلور مشاهده شدند [۱۱].

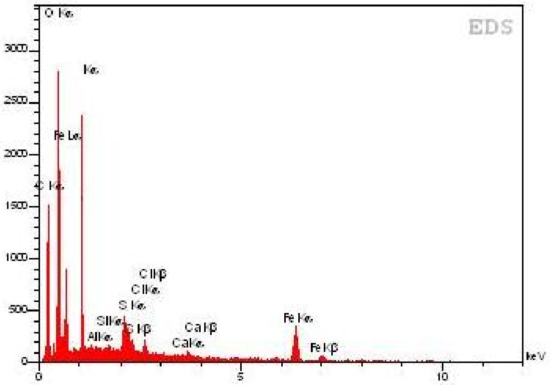
شکل ۱- تصویر نانوکاتالیست سبز آهن به وسیل میکروسکوپ الکترونی



روبشی

شناسایی مواد با استفاده از آنالیز EDAX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)

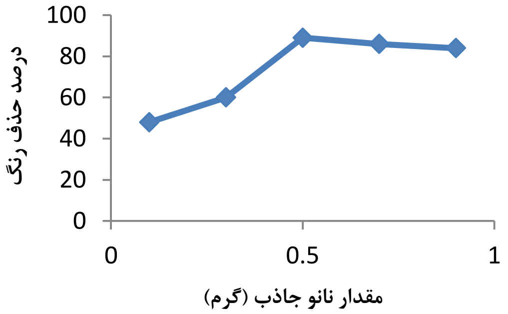
در بررسی نانوساختارهای مغناطیسی به وسیله پراکنش انرژی اشعه ایکس (EDAX) حضور عنصر آهن به خوبی مشاهده شد (شکل ۲). علاوه بر آهن عناصری مانند O، Cl، S، C، Ca، Si و Al در طیف مشاهده شد. وجود عناصر معدنی اکسیژن، کلر، گوگرد، کربن، کلسیم، سیلیسیم و آلومینیوم نشان دهنده ترکیبات آلی موجود در عصاره شیرین بیان است که در تبدیل یون های آهن به نانوذرات مغناطیسی نقش داشته اند. طیف EDAX سیگنال قوی آهن فلزی را نشان داد که دلیلی بر حضور آهن عنصری در نمونه می باشد [4].



شکل ۲- نانوساختارهای مغناطیسی گزارش شده توسط پراکنش انرژی اشعه ایکس

اثر مقدار جاذب

نتایج حاصله مطابق شکل ۳ نشان می دهد که با افزایش مقدار نانوجاذب در شرایط ثابت راندمان حذف رنگ افزایش یافته است و با افزایش مقدار نانوجاذب از ۰/۱ به ۰/۵ گرم، درصد حذف از ۴۸٪ به ۸۹٪ رسیده است. بدین ترتیب مقدار بهینه جاذب ۰/۵ گرم انتخاب گردید زیرا تا این مقدار درصد حذف رنگ افزایش پیدا کرد اما بعد از آن درصد حذف رنگ افزایش قابل ملاحظه ای نداشت. در بیان توصیف این واقعیت می توان بیان نمود که علت این افزایش کارایی، مربوط به افزایش مقدار جاذب در شرایط برابر، افزایش مکانهای فعال و در دسترس برای فعل و انفعالات بین جاذب–جزء جذب شونده (رنگ) از محلول و در نتیجه بیشتر شدن برخوردهای بین جاذب و آلاینده می شود که نتیجه آن چسبیدن آلاینده بیشتری به جاذب می باشد که با نتایج مطالعات سایر محققین مطابقت دارد [11].

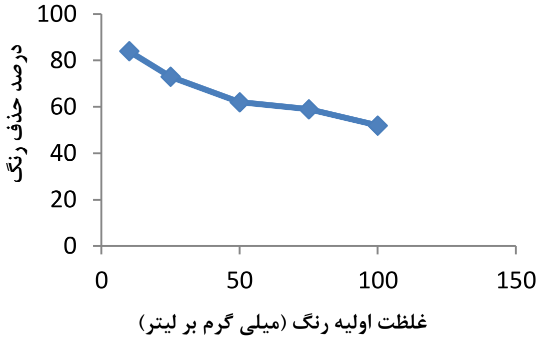


شکل ۳- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ

اثر غلظت اولیه رنگ

برای بررسی این پارامتر محلول هایی با غلظتهای $^{mg}/_{lit}$ (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰) از رنگ مورد نظر تهیه گردید. مقدار ۵۰ml از رنگ مورد نظر هر بار با غلظت های مذکور به طور جداگانه در بشر ۲۵۰ ml ریخته شد و سپس مقدار ۰/۵ g از نانوذرات سبز آهن به آن اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی به هم زده شد. پس از نمونه برداری، محلول ها سانتریفیوژ گردیده و به وسیله اسپکتروفوتومتر طیف جذبی آن گرفته شد. نتایج حاصله مطابق شکل ۴ نشان می دهد

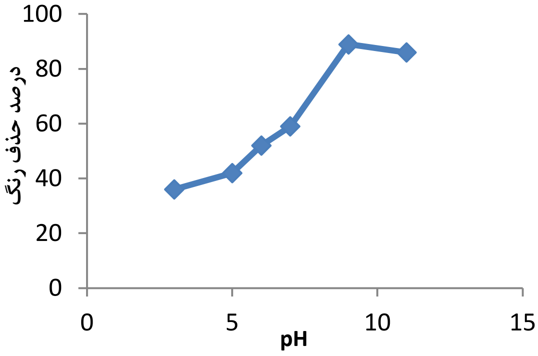
که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیترکارایی حذف رنگ از ۸۴٪ به ۵۲٪ کاهش می یابد و بنابراین غلظت اولیه بهینه ۵۰ میلی گرم بر لیتر تعیین گردید. این موضوع ناشی از این حقیقت است که در غلظت های بالاتر رنگ، به دلیل اشباع شدن مکان های جذب در مدت زمان کوتاه، میزان رنگ بیشتری در محلول تعادلی باقی ماند و درصد حذف رنگ به وسیله نانو جاذب کاهش یافت. همچنین در غلظت های اولیه کم، مکان‌های جذب قابل دسترس برای جذب مولکول های رنگ به وسیله نانوجاذب نسبتاً زیاد بوده و مولکول های رنگ به سرعت روی سطح جاذب جذب می شوند [۱۲].



شکل ٤- تأثیر غلظت اولیه رنگ بر میزان جذب رنگ

اثر pH

به طور کلی یکی از مؤثرترین پارامترها در فرایند حذف، pH می باشد که بررسی تغییرات pH در محدوده (۳-۱۱) و درحضور ۰/۵ g از نانوکاتالیست در ۵۰ ml از محلول رنگ با غلظت ۵۰ $^{mg}/_{lit}$ و زمان بهینه ۳۰ دقیقه انجام شد. نتایج بدست آمده در شکل ۵ نشان می دهد که غلظت باقی مانده رنگ با افزایش pH رنگ کاهش می‌یابد و بالاترین میزان حذف رنگ در pH=۹، ۷۸٪ بدست آمد. (تنظیم pH به وسیله اسید کلریدریک ۰/۱ N و سود ۰/۱ N انجام شد). لذا مقدار بهینه pH برابر با ۹ تعیین گردید. این نتایج با یافته های ارایه شده توسط سایر محققین همخوانی دارد [12]. نتایج پژوهش های انجام یافته نشان داده است که واکنش جاذب با رنگ های کاتیونی عمدتاً از طریق برهم کنش های صورت گرفته بین پیوندهای هیدروژن و نیروهای واندروالسی است. در مقادیر پایین pH محلول، غلظت بالای یون های هیدروژن سبب ترغیب پروتون دهی گروه های کاربردی شده و از اینرو جاذب ها بار مثبت بیشتری را در خود جای داده که این امر مانع از جذب رنگ های کاتیونی بر روی جاذب می شود. به عبارت دیگر، یون های هیدروژن اضافی، با مولکول های رنگ کاتیونی برای جذب بر روی سایت های فعال رقابت می کنند. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب ها به میزان زیادی در مقادیر pH پایین کاهش می یابد. زمانی که pH محلول افزایش می یابد، تعداد سایت های در دسترس با بار مثبت کاهش یافته که این امر به مفهوم آن است که تعداد سایت های باردار منفی افزایش می یابد. هماطور که سطح جاذب ها بار منفی بیشتری را به خود می گیرد، برهم کنش بین جاذب ها و مولکول های رنگی کاتیونی نیز افزایش می یابد [14].

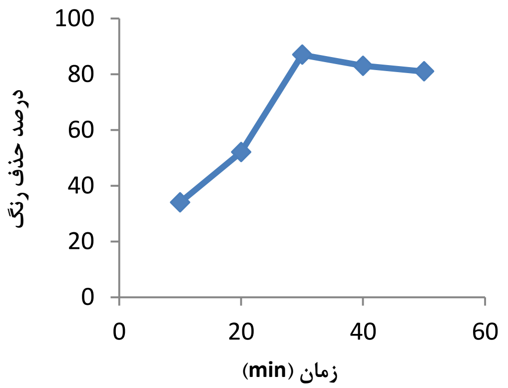


شکل ٥- تأثیر pH محلول بر میزان جذب رنگ

اثر زمان تماس

با افزایش زمان تماس (ماند) در یک شرایط ثابت راندمان حذف رنگ افزایش یافت. با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۵۰ دقیقه کارایی حذف رنگ از ۳۴٪ به ۸۷٪ افزایش یافت. مطابق شکل ۶ زمان بهینه در این آزمایش ۳۰ دقیقه بدست آمد. این امر می تواند ناشی از افزایش تعداد برخوردهای بین آلاینده و جاذب باشد که هر چه زمان تماس بیشتری شود احتمال برخورد بیشتر شده و جذب آلاینده به وسیله جاذب مورد نظر افزایش می

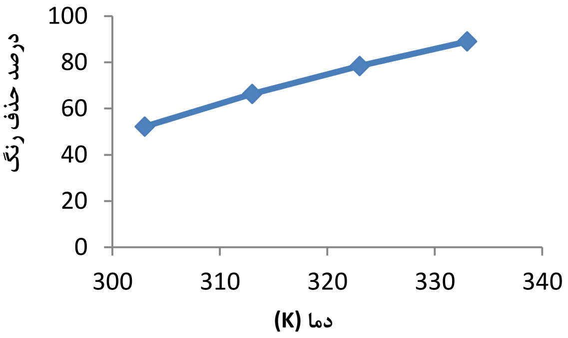
یابد. بهترین زمان تماس در این آزمایش، زمان تماس ۳۰ دقیقه انتخاب گردید. اما پس از گذشت این زمان، کارایی فرآیند جذب تغییر چندانی نکرده و می توان آن را حالت تعادل قلمداد نمود که نتیجه کاهش سایتهای فعال با گذشت زمان می باشد. بطور کلی ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس، افزایش و در یک زمان مشخص شده با مقدار واجذب شده درحالت تعادل قرار دارد. یافته های این مطالعات با بررسی های مشابه انجام شده توسط محققان دیگر مطابقت دارد [۱۳].



شکل٦- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب رنگ

اثر دما

برای بررسی اثر این پارامتر، محلول $50\ \mathrm{mg}/\mathrm{lit}$ از رنگ مورد نظر را در یک بشر ۲۵۰ ml ریخته و اثر نانوکاتالیست در دماهای ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد بر روی آن بررسی گردید. به این ترتیب که ۰/۵ g نانو جاذب در دماهای مورد نظر به محلول اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس نمونه گیری انجام گردید. پس از سانتریفیوژ کردن نمونه ها از آنها طیف جذبی گرفته شد. نتایج بدست آمده طبق شکل ۷ نشان می‌دهد که با افزایش دما از $30^{\circ}c$ به $60^{\circ}c$ سرعت حذف رنگ افزایش می یابد که این نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش است بیانگر این واقعیت است که با افزایش دمای محلول، زمان مورد نیاز جهت به تعادل رسیدن نمونه ها کاهش می یابد و لذا می تواند ناشی از افزایش جنبش مولکول های جذب شونده و در نتیجه افزایش تعداد برخوردهای بین آلاینده و نانو جاذب با افزایش دما باشد که باعث می شود جذب آلاینده به وسیله جاذب مورد نظر افزایش یابد. یافته های این مطالعات با بررسی های مشابه انجام شده توسط محققان دیگر مطابقت دارد [۱،۶].



شکل۷- تأثیر دما بر میزان جذب رنگ

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، کارایی نانوکاتالیست سبز آهن در حذف رنگ کاتیونی مالاشیت سبز از محلول های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که در pH های بازی، راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد. همچنین افزایش زمان تماس و مقدار جاذب سبب افزایش راندمان جذب رنگ شد. با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان جذب کاهش یافت. در pH برابر ۹، میزان راندمان حذف رنگ با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار ۰/۵ گرم از جاذب نانوکاتالیست در مدت زمان ۳۰دقیقه، برابر با ۸۷٪ بدست آمد. تحقیق حاضر نشان داد که نانوکاتالیست تهیه شده به عنوان جاذب، پتانسیل بالایی در حذف رنگ از محیط های آبی دارد. لذا با توجه به کم هزینه و مقرون به صرفه بودن نانوجاذب و آسانی و سادگی روش تهیه و آماده سازی آن، می توان از آنها در جذب و جداسازی آلاینده های رنگی از سیستم های آبی بهره جست.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از مسئولین وهمکاران بخش آزمایشگاهی دانشگاه آزاد واحدهای شهر قدس و صفادشت که در به انجام رساندن این پروژه صمیمانه همکاری نمودند تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

[1] Amirteymouri S., Shemshadi K., Khalilian S. Place of Iran in Export of Fennel: The Export Comparative Advantage Approach, *Journal of Agricultural Economics Research*, *3(4):*83-97 (2012).

[2] Anwar F., Ali M., Hussain A.I., Shahid M. Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (Foeniculum vulgare Mill.) seeds from Pakistan, *Flavour and Fragrance Journal*, *24(4):*170-6 (2009).

[3] Baghizadeh A., Salary N., Karimi Mela H., mala A. Biosynthesis of gold nanoparticles by extract of aerial organs of Cumin (Cuminum cyminum L.), *Journal of Molecular and Cellular Research*, *32(3):*280-291 (2019).

[4] Beyrami Miavaghi M., Pourakbar L. Phytosynthesis of silver nanoparticles by medicinal plant malva neglecta, *Qom Univ Med Sci J.*, *10(3):*38-44 (2016).

[5] Bonde S. A biogenic approach for green synthesis of silver nanoparticles using extract of Foeniculum vulgare and its activity against Staphylococcus aureus and Escherichia coli, *Nusantara Bioscience*, *3(2):*59-63 (2011).

[6] Elangovan K., Elumalai D., Anupriya S., Shenbhagaraman R., Kaleena P., Murugesan K. Phyto mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of Andrographis echioides and its bio-efficacy on anticancer and antibacterial activities, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *151*:118-24 (2015).

[7] Karimi J., Mohsenzadeh S. Plant synthesis of silver nanoparticles by Achillea wilhelmsii Pharmaceutical plant, Razi *Journal of Medical Sciences*, *20(111):*64-9 (2013).

[8] Machado S., Pinto S., Grosso J., Nouws H., Albergaria J.T., Delerue-Matos C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts, *Science of the Total Environment*, *445*:1-8 (2013).

[9] Mahdavi M., Namvar F., Ahmad M., Mohamad R. Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles using seaweed (Sargassum muticum) aqueous extract, *Molecules*, *18(5):*5954-64 (2013).

[10] Pattanayak M., Green P.L.N. Synthesis and Char from the Leaf Extract of Azadirachta indica (Neem), *World Journal of Nano Science & Technology*, *2(1):*6-9 (2013).

[11] Soni M., Sharma A.K., Srivastava J.K., Yadav J.S. Adsorptive removal of methylene blue dye from an aqueous solution using water hyacinth root powder as a low cost adsorbent, *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, *3(3):*338-45 (2012).

[12] Sulthana R.N., Rajanikanth A. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of foeniculum vulgare and their antibacterial activity, *International Journal of Current Research in Biosciences and Plant Biology*, *5(7):*77-83 (2018).

[13] Taghva A. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron corm and evaluation of their antibacterial and mutagenesis activity, *Journal of Police Medicine*, *6*(1):57-66 (2017).

[14] Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies, *Nanoscale research letters*, *3(11):*397-405 (2008).

Synthesis of Green Iron Nanoparticles Using Sage (*Glycyrrhiza glabra*) Leaves Extract for Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions

Simin Arabi*[a], sarvenaz Maghsoodi [b], Zahra Ezzatpour Ghadim [c], Assal Farrokh Eslamlou [c]

[a] *Department of Chemistry, Safadasht Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

[c] *Department of Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran-Iran*

Abstract*:*

Dyes are important pollutants that lead to producing serious hazards to human, other animals and organisms.Therefore, their removal from industrial effluents before discharging into the environment requires extreme and great attention. In this study, green Iron nanoparticles were synthesized using *Glycyrrhiza glabra* leaves, which have potential for water, wastewater and groundwater treatment due to their excellent adsorption capacity. The aim of this research was to evaluate removal efficacy of Malachite Green dye from aqueous solutions using green Iron nanoparticles. Nanoparticles were characterized using Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDAX), Scannng Electrone Microscope (SEM) analysis methods. Experiments were conducted discontinuously using 50 mL Malachite Green solution of 50 mg/L. The effect of variables such as pH (3-11), amount of adsorbent (0.1-0.9 g) and contact time (10-50 min) on the efficacy of dyes removal was studied. SEM images showed that the nanoparticles had spherical shapes with the size of 40-55 nm. The results indicated that removal efficiency increased up to 0.5 g adsorbent and 30 min contact time for Malachite green dye. The optimum pH for dye removal was 9. The nanoparticles are effective and available adsorbent for the removal of dyes from industrial wastewater.

Keywords: Green Iron Nanoparticles; Malachite Green; Dye Removal; aqueous solution

*Corresponding author: siminarabi1354@yahoo.com

مقاله ۱۱۹۱

بهبود خواص فوتوولتایی سلول خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی آلیاژی $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ دوپه شده با دیسپریسیوم

علیرضا امانی قدیم [1]، ساناز احمدیان [1]، فرزانه بیات [2]، شبنم ستاری [1]

۱- گروه شیمی ، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز ، ایران
۲- گروه فیزیک ، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز ، ایران

چکیده: *در این کار، به سنتز کوانتوم دات آلیاژی $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ دوپه شده با عنصر لانتانیدی دیسپریسیوم پرداخته شده است که در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتوم داتی با هدف بهبود خواص فوتوولتائی آن‌هابه کار می‌روند. به همین منظور، مجموعه‌ای از فیلم‌های TiO_2 مزوپور حساس شده به نقاط کوانتومی آلیاژی $CdS_{1-x}Se_x$ با ترکیب کنترل شده با استفاده از روش واکنش تبادل آنیونی گرمایشی (HAER) سنتز شد. برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از فیلم‌های TiO_2 حساس به $CdS_{1-x}Se_x$، بازده تبدیل قدرت (PCE) بیش از ۴/۶۳ بر اساس کوانتوم دات $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ تحت روشنایی شبیه سازی شده AM1.5 100 mW cm^{-2} بدست آمد. همچنین با دوپه کردن دیسپریسیوم در ساختار CdS، PCE به ۵/۷ ارتقا یافت. سلول‌های خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتوم داتی، نسل سوم سلول‌های خورشیدی می‌باشند که ویژگی‌های مطلوبی مانند ساخت ارزان، قابلیت تغییر پذیری در سایز، گاف باند و ضریب جذب بالا دارند. همچنین، ساخت کوانتوم دات‌های آلیاژی و دوپه کردن عناصر لانتانیدی می‌تواند مسیری برای افزایش توان و کارایی این نوع سل‌ها گردد.*

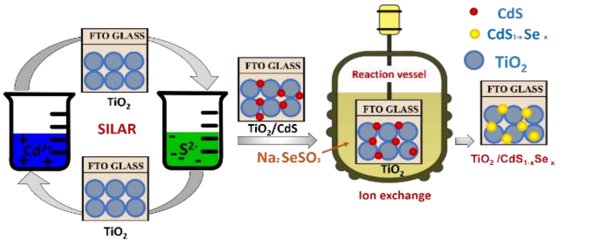
واژه های کلیدی: *سلول خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی ، کادمیوم سولفید سلنید، واکنش هیدروترمال ، دوپه کردن یون‌های فلزی ، عنصر لانتانیدی دیسپریسیوم، بازده و کارایی سلول‌های خورشیدی.*

مقدمه

افزایش مصرف انرژی با ازدیاد جمعیت کره زمین و همچنین مشکل گرم شدن زمین تحقیقات را به سمتی سوق داده است که استفاده از سوخت‌های فسیلی تجدیدناپذیر کاهش یابد و سوخت های تجدیدپذیر و پاک جایگزین آن‌ها شوند. نور خورشید و باد از جمله این سوخت‌ها می‌با شند. سلول‌های خور شیدی حساس شده به نقاط کوانتومی به دلیل ویژگی‌هایی مانند: پایداری نور، حرارت و رطوبت بالا ، محدوده جذب قابل تنظیم، ضریب جذب بالا، امکان تولید چندین اکسیتون، قابلیت پردازش محلول و همچنین ساخت آسان و کم هزینه آن‌ها جایگزین مناسبی برای سلول‌های خورشیدی نسل‌های قبل شده است [۱]. نقاط کوانتومی نقش کلیدی در به تله انداختن نور ایفا می‌کنند و میزان جذب نور توسط نقاط کوانتومی به نوع آن‌ها بستگی دارد. در سال‌های اخیر نقاط کوانتومی زیادی از قبیل: CdTeSe, ZnTe/CdSe, CdS/CdSe, , PbCdS/ZnS, مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این کار، نقاط کوانتومی $CdS_{1-x}Se_x$ به دلیل محدوده جذب وسیع در ناحیه مرئی، ویژگی عالی انتقال الکترون و سنتز آسان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲].

*amani.gh@azaruniv.ac.ir

سنتز کوانتوم دات‌های آلیاژی به سه روش عمده: رسوب حمام شیمیایی، سیلار، سنتز سولوترمال انجام می‌شود. تبادل یونی، به عنوان یک روش سنتز تحول ثانویه، یک روش همه کاره، قدرتمند و کنترل شده از نظر جنبشی است، که مسیر جدیدی برای طراحی ساختارهای پیچیده نانو فراهم می کند. با این حال، مطالعات کمی از مسیر تبادل یونی آنیونی برای سنتز TiO_2حساس به $CdS_{1-x}Se_x$ استفاده کرده اند. در این کار، ابتدا یک سری از فیلم‌های متخلخل($m-TiO_2$) حساس به CdS_{1-x} با ترکیب کنترل شده استوکیومتری با استفاده از روش SILAR به عنوان پیش ساز ساخته شد. سپس، با استفاده از *HAER*، $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$سنتز شد. در این روش، استوکیومتری ترکیب و شکاف باند CdS_xSe_{1-x} به دست آمده و با تنظیم شرایط واکنش گرمایی به راحتی کنترل شد [۳].



شکل ۱- شکل شماتیک سنتز نقاط کوانتومی $CdS_{1-x}Se_x$ بر روی فیلم TiO_2

بخش تجربی

مواد مورد استفاده عبارتند از: شیشه FTO (شرکت شریف سولار)، خمیر لایه نشانی حاوی تیتانیوم دی اکسید شفاف و مات (شرکت شریف سولار)، کادمیوم استات (شرکت Titrachem)، سدیم سولفید ۶۰٪ (Titrachem)، پودر سلنیوم (شرکت Titrachem)، متانول ۹۷٪ (Merck)، سدیم هیدروکسید (شرکت Titrachem)، نمک مس سولفات ۵ آبه (مجتمع شیمیایی دکتر مجللی)، دیسپریسیوم هگزا هیدرات نیترات (Sigma-Aldrich)، سدیم سولفیت (شرکت Titrachem)، استون ۹۹٪ (شرکت Carlo Ebra)، هیدروکلریدریک اسید ۳۷٪ (Carlo Ebra).

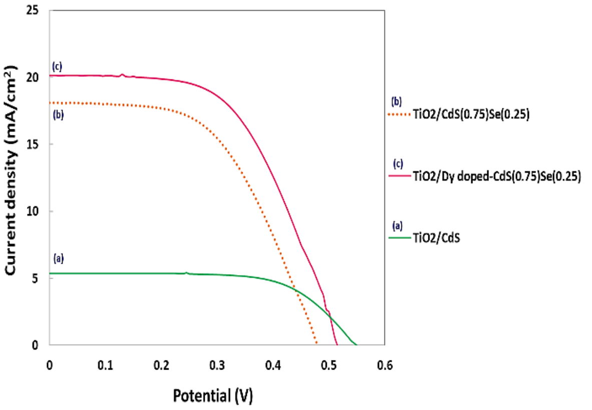
در ابتدا برای آماده سازی شیشه‌های FTO برای کشیدن روکش تیتانیومی و ساخت فوتوآند مهیا می شوند. برای این کار، شیشه‌ها به ترتیب در آب و صابون، هیدروکلریدریک اسید، اتانول ۰,۱ مولار و استون، هر کدام ۵ دقیقه، در اولتراسونیک شسته می‌شود. سپس خمیر شفاف تیتانیوم دی اکسید (فاز آناتاز) روی شیشه کشیده می شود و در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در کوره به مدت۵ دقیقه می‌ماند. سپس، این مرحله یک بار دیگر تکرار می‌شود. در مرحله ی بعد، لا یه ی خمیری روتیل با ضخامت بیشتر کشیده می شود و تا دمای ۵۰۰ درجه طبق برنامه دمایی زیر حرارت داده‌می‌شود.(۱)۱۰ دقیقه تا ۱۲۰°c ، ۶ دقیقه ۲) ۱۰ دقیقه تا ۳۲۵°c ، ۱۰ دقیقه۳) ۵ دقیقه ۳۷۵°c، ۱۰ دقیقه ۴) ۵ دقیقه تا ۴۵۰°c ۱۵ دقیقه۵) ۵ دقیقه به ۵۰۰°c، ۳۰ دقیقه۶) در ۱,۵ ساعت به دمای اتاق بازگردد).

در گام بعدی، مقدار ۰,۲۷۱ گرم کادمیوم استات در ۱۰ میلی لیتر متانول حل شده و ۰,۱۳ گرم سدیم سولفید در ۵ میلی لیتر آب و ۵ میلی لیتر متانول حل می گردد و بدین ترتیب، دو محیط کاتیونی وآنیونی تهیه می شود. سپس، شیشه ها در هر محیط کاتیونی وآنیونی، ۳ دقیقه غوطه ور شده و بعد از خروج از آن ها در متانول شسته می‌شود. ۸ سیلار به همین ترتیب انجام می شود. برای ساخت فوتوآند$CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ دوپه شده با دیسپریسیوم، محلول ۴ درصد وزنی دیسپریسیوم در کادمیوم استات تهیه شده و تمامی مراحل فوق تکرار می گردد. سپس، بعد از انجام این مراحل وتشکیل CdS روی شیشه، شیشه در اتوکلاو حاوی ۵ میلی لیتر محلول Na_2SeSO_3 به مدت ۶ ساعت در آون با دمای ۱۲۰ درجه قرار میگیرد. بدین ترتیب، $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$روی شیشه تشکیل می‌شود. در مرحله ی بعد، برای آماده سازی کاتد طبق موارد ذکر شده برای شستن شیشه‌ها همان مراحل، مجدد تکرار می‌گردد و محلول ۰,۱ مولار از نمک مس سولفات ۵ آبه در آب و محلول ۰,۱ مولار سدیم سولفید در آب/متانول تهیه شده و طی ۱۰ سیلار کاتد Cu_2S تشکیل می‌شود. برای تهیه الکترولیت پلی سولفید، ۶,۵ گرم سدیم سولفید الکترولیت پلی سولفیت حاوی پیشروهای Na_2S1 M ، Sulfur 1M و KCl 1 M در حلال متانول-آب با درصد حجمی ۷,۳ تهیه می شود. در

نهایت، مراحل ساخت سلول شامل مونتاژ سل، تزریق الکترولیت وآب بندی سلول انجام می گیرد.

نتایج و بحث

در شکل ۲، منحنی‌های دانسیته جریان-پتانسیل (J-V) نشان داده شده و پارامترهای دقیق فتوولتائیک در جدول ۱خلاصه شده است. همانطور که مشاهده می شود، میزان جریان سل خورشیدی $CdS_{0.25}$ $Se_{0.75}$ برابر ۱۸،۰۷ میلی آمپر و میزان ولتاژ ۰،۴۸ میلی ولت می‌باشد. سپس، بعد از دوپه کردن دیسپریسیوم ۴ درصد وزنی میزان جریان به ۲۰،۱۵ میلی آمپر و میزان ولتاژ به ۰،۵۱۳ میلی ولت افزایش یافته است. با سنتز کوانتوم دات آلیاژی $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ نسبت به CdS میزان FF و ŋ افزایش داشته و PCE از ۱،۹۱ به ۴،۶۳۹ ارتقا یافته است و همچنین با دوپه کردن دیسپریسیوم در ساختار کوانتوم دات CdS، PCE با ارتقا چشمگیر از ۴،۶۳۹ به ۵،۷۶۸ همراه بوده است و این یعنی کارایی و توان سل خورشیدی نسبت به سل‌های خورشیدی حساس شده به کوانتوم دات CdS، بهبود یافته است. با افزودن دیسپرسیوم در ساختار کوانتوم دات CdS ، تله‌های سطحی بین بالاترین سطح انرژی اشغال شده از الکترون و پایینترین سطح انرژی خالی از الکترون درکوانتوم دات ایجاد می‌شود. در واقع می توان گفت، یک باند میانی ایجاد می‌شود که باعث انتقال سریع الکترون به سمت TiO_2 می‌شود و در نتیجه میزان جریان تولید شده و انتقال یافته در داخل سل خورشیدی افزایش می‌یابد.



شکل۲- نمودار شدت جریان برحسب پتانسیل a) TiO_2/CdS b) TiO_2/ $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ c) TiO_2/ Dy doped- $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$

جدول ۱- پارامترهای فتولوتائیک نمونه سلول های حساس شده با نقاط کوانتومی.

Cells	V oc	J sc	ff	eta
TiO2/CdS(0.75)Se(0.25)	0.48	18.0791	0.534619	4.639406
TiO2/Dy doped-CdS(0.75)Se(0.25)	0.513	20.1503	0.557991	5.768012
TiO2/CdS	0.55	5.3452	0.649904	1.910628

نتیجه گیری

در این کار، با استفاده از روش *HEAR*، کوانتوم دات $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ سنتز شده که در بهبود خواص فوتوولتائی سلول های خورشیدی اثر بخشی زیادی دارد و با دوپه کردن عنصر لانتانیدی دیسپریسیوم، میزان جریان و ولتاژ سل به مراتب افزایش و میزان PCE به ۵،۷۶۸ ارتقا یافت. نسبت به سل‌های خورشیدی حساس شده با کوانتوم دات CdS، بهبود کارایی و بازده سل خورشیدی را می‌توان دریافت. کوانتوم دات‌ها نقش مهمی در کارایی بالای سلول های خورشیدی ایفا می‌کنند و تلاش برای سنتز کوانتوم دات‌های آلیاژی می‌تواند راهی برای افزایش چشمگیر خواص فوتوولتائی سلول‌های خورشیدی و کارایی بالای آن‌ها گردد.

منابع

[1] Chebrolu V.T., Kim H.-J., Recent progress in quantum dot sensitized solar cells: an inclusive review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and the counter electrode, *J. Mater. Chem. C 7(17):* 4911-4933 (2019).
[2] Pan Z., et al., Quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev. 47(20):* 7659-770 (2018).
[3] Deng J., Li L., Gou Y., Fang J., Feng R., Lei Y., Song X., Yang Z., CdS-derived CdS1− xSex nanocrystals within TiO2 films for quantum dot-sensitized solar cells prepared through hydrothermal anion exchange reaction. *Electrochimica Acta*, *356*: 136845 (2020).

Improving the Photovoltaic Properties of Quantum Dots Solar Cells of $CdS_{0.75}$ $Se_{0.25}$ Doped with Dispersium

Alireza Amani Ghadim [*a], **Sanaz Ahmadian** [a], **Farzaneh Bayat** [b], **Shabnam Sattari** [a]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b] *Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this work, quantum dot alloy $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ doped with lanthanide dispersion element are synthesized to be applied in quantum dot sensitized solar cells to improve their photovoltaic properties. For this purpose, a series of mesoporous TiO_2 films sensitized with quantum dots of $CdS_{1-x}Se_x$ alloy was synthesized in a controlled combination using the Hydrothermal anion exchange reaction (HAER) method. The solar cells made of these $CdS_{1-x}Se_x$ QD-sensitized TiO_2 have a high conversion efficiency of 4.63 based on $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ QDs that is simulated under AM1.5 100 mW cm^{-2} brightness. Solar cells sensitive to QDs are the third generation of solar cells, which have desirable characteristics: Cheap construction, size turnability, having bandgap and high absorption coefficient.

Keywords: Quantum dot solar cells; Cadmium sulfide selenide; Hydrothermal reaction; Metal ion doping, Dispersium lanthanide element

---

*Corresponding author: amani.gh@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۱۹۲

سنتز $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 و بررسی اثر فوتوکاتالیستی آن در حذف آلاینده رودامین بی از آب

فاطمه سلیمانی*، آرمان مرادی، زهرا حسن پور، ساناز پور مقدم، فاطمه عاشوری، یوسف یاری
شرکت شکوفا بهداشت آرین – شهرک صنعتی ایوانکی- بلوار تلاش

چکیده: *در این بررسی سعی شده است تا با سنتز نانو ذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 روشی موثر در حذف آلاینده‌های آب مانند رنگ رودامین بی از طریق فرایند فوتوکاتالیستی ایجاد شود. برای این کار ابتدا نانو ذرات $MnFe_2O_4$ به روش هیدروترمال سنتز شده و سپس لایه نشانی SiO_2 با استفاده از ماده تترا اتیل اورتوسیلیکات بر روی آن انجام شد. در نهایت ماده $MnFe_2O_4@SiO_2$ در حضور ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 لایه نشانی شد. شکل ظاهری ذرات سنتز شده، خلوص، آنالیز حرارتی و طیف سنجی مادون قرمز برای اثبات سنتز ماده با استفاده از روش‌های FE-SEM، XRD، TGA ، FT-IR انجام شد. در ادامه نشان داده شد که نانو ذرات سنتز شده توانایی بالایی در حذف رنگدانه رودامین بی از آب دارد که با استفاده از آنالیز UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *$MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2، هیدروترمال، فوتوکاتالیست، رودامین بی.*

مقدمه

در طی چند دهه اخیر نانو ذرات اسپینل آهن به دلیل خواص مغناطیسی بسیار خوبی که دارند مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. در این میان نانو ذرات فوق پارامغناطیس منگنز فریت جزو یکی از بهترین نانوذرات مغناطیسی در درمان‌های پزشکی محسوب می‌شود[۱،۲] از سویی کنترل شیمیایی سطح نانوذرات مغناطیسی ترکیبات آهن برای توسعه‌ی کاربردهای زیست محیطی آن‌ها ضروری می‌باشد. به طور کلی پایداری نانوذرات با کمک سه نیرو امکان پذیر است: نیروی مغناطیسی، نیروی واندروالسی و نیروی آب‌گریز و آب‌دوستی[۳] نانوذرات تازه سنتز شده تمایل به کلوخه‌ای شدن، تجمع و به‌هم چسبیدن دارند که این موضوع با جذب نیروی واندروالسی، باعث کاه ش انرژی سطحی و در نتیجه نه تنها موجب کاهش تمایل آن‌ها به تجمع می‌شود بلکه باعث ایجاد یک پایدرای کلوئیدی، سازگاری بیش‌تر با محیط زیست، جلوگیری از اکسیداسیون، و جذب غیر اختصاصی به سلول‌ها می‌شود.

تا به حال مطالعات گسترده ای بر روی لایه نشانی و پوشش نانو ذرات مغناطیسی انجام شده است و از عامل‌های مختلفی برای این منظور استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به پلیمرهایی همچون دکستران[۴]، پلی کارپولاکتون[۵]، آکریل آمید[۶]اشاره کرد که در این میان نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با دکستران در پزشکی کاربرد فراوانی دارد. در این

* F.Soleimani@parjak.com

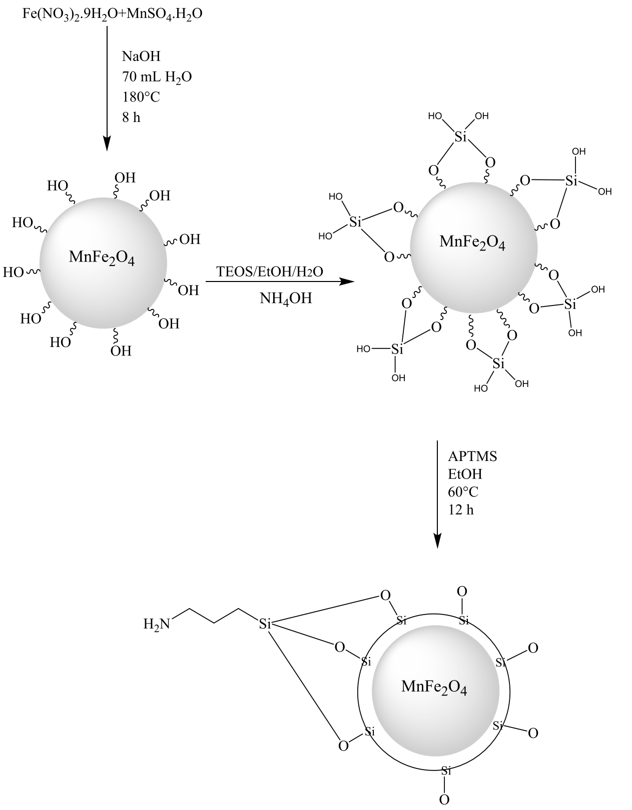
بررسی سعی شده است این ذرات با سیلیکا که یک ماده ارزان قیمت و مقرون به صرفه است و توانایی تخریب و رنگزدایی بسیار خوبی دارد برای پوشش دهی استفاده شود[۷].

رودامین بی با فرمول شیمیایی $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ یک رنگدانه سنتزی می‌باشد که در دسته رنگدانه‌های زانتن قرار دارد. به همین دلیل یک رنگدانه سمی محسوب می‌شود و استعمال خوراکی آن باعث مشکلات تنفسی شده و یا تماس آن با چشم و پوست منجر به ایجاد حس سوزش می‌شود. این رنگدانه یک پودر بنفش متمایل به قرمز است که نقطه ذوب آن ۲۱۰°C بوده و در آب به طور کامل حل می‌شود. از جمله کاربردهای این رنگ می‌توان به استفاده از آن در صنعت چرمسازی، داروسازی و تهیه لوازم آرایشی اشاره کرد که با توجه به معایب آن، در صورت وجود در پسماند آب‌های صنعتی باید حذف گردند.

بخش تجربی

برای پوشش دادن نانوذرات $MnFe_2O_4$ با SiO_2، ۰/۱ g از پودر فریت منگنز سنتزی داخل یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۲۵ mL آب، ۱۰۰ mL اتانول و ۵ mL محلول آمونیاک ۲۵٪ اضافه شد. سپس این ترکیب به مدت ۳۰ دقیقه داخل حمام اولتراسونیک پراکنده شد. بعد از تفکیک کامل نانوذرات درون محلول، بالن به سیستم بازروانی بسته و به میزان ۵ میلی لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) قطره قطره به آن اضافه شد به طوری که در هنگام اضافه کردن محلول TEOS محلول در محیطی که با آمونیاک قلیایی شده است کاملاً هم بخورد (در دمای اتاق). پس از ۱۲ ساعت هم خوردن مداوم، محلول داخل بالن شیری رنگ شد که نشان دهنده سنتز شدن SiO_2 می‌باشد. پس از آن نانوذرات حاصل شده صاف شد و چندین بار با اتانول شست و شو داده شد. در نهایت نانوذرات حاصل به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۱۰۰ درجه خشک شد.

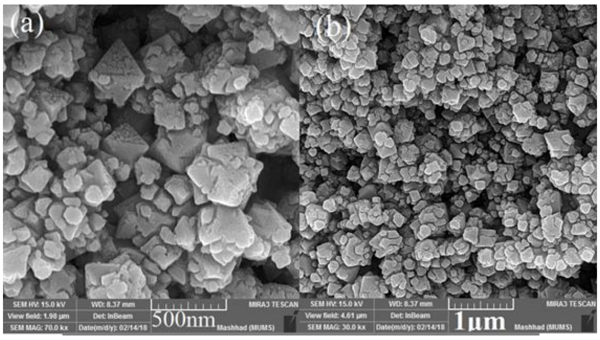
در مرحله بعد ۰/۱ g از ترکیب $MnFe_2O_4@SiO_2$ سنتزی را داخل بالن ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و به آن ۱۰۰ mL اتانول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه داخل حمام اولتراسونیک پراکنده شد. بعد از آن محلول تحت شرایط بازروانی قرار گرفته و طی هم زدن مداوم ۰/۵ mL محلول ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان قطره قطره به آن اضافه شد. در مرحله آخر، محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰°C بازروانی شد. در شکل ۱ فرایند سنتز به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۱- شمای کلی سنتز نانوذرات $MnFe_2O_4@SiO_2-NH_2$

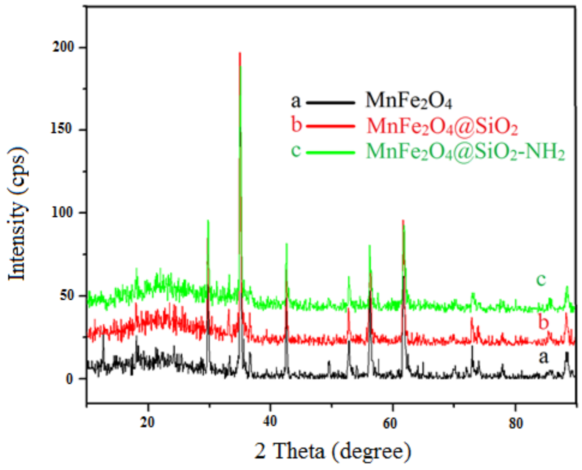
نتایج و بحث

در این قسمت برای بررسی ساختار نانو ذرات $MnFe_2O_4@SiO_2-NH_2$ سنتز شده از آنالیز های FE-SEM, XRD, FTIR و TGA استفاده شده است. همانطور که در شکل ۲ مشخص شده است تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی ماده سنتز شده با دو بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر از نمونه نشان داده شده است که به صورت ساختارهای هشت وجهی می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود نانوذرات بدون شکل نیز در این تصاویر به چشم می‌خورد. برای جلوگیری از ایجاد این ساختار-های آمورف و ایجاد ساختارهای هشت وجهی‌های یک دست، می‌توان از سورفکتانت استفاده کرد.



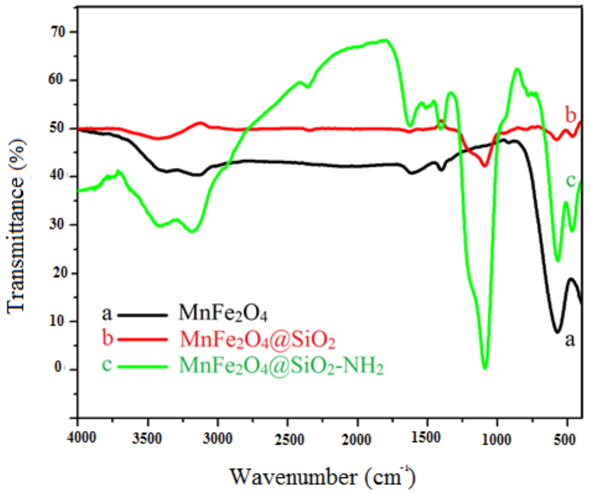
شکل ۲- تصاویر FE-SEM نمونه $MnFe_2O_4$ (a بزرگ‌نمایی ۵۰۰nm، b) بزرگ‌نمایی ۱µm

به طور کلی آنالیز پراش پرتو X، برای شناسایی این ترکیب، روش شناسایی مفیدی محسوب نمی‌شود. چرا که این آنالیز به گونه‌ای است که از برخورد اشعه X به صفحات کریستالی پیک ایجاد می‌کند، در حالی که ترکیبات SiO_2 و اتصال دهنده NH_2 بی‌شکل بوده و فقط قله کوچک پهنی در محدوده‌ی ۱۰ تا ۳۰ درجه ایجاد کرده است که در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین این موضوع نشان می‌دهد ساختار کریستالی $MnFe_2O_4$ حفظ شده و در نتیجه خواص مغناطیسی این ترکیب باقی مانده است.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو X نمونه a) $MnFe_2O_4$، b) $MnFe_2O_4@SiO_2$، c) $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2

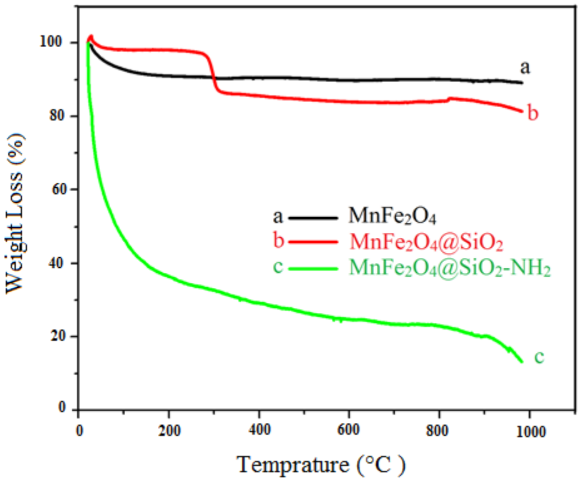
برای بررسی دقیق تر از آنالیز FT-IR استفاده شد. پیک a در شکل ۴ دو قله شدید موجود در ناحیه ۵۰۰–۶۰۰ نشان دهنده سنتز شدن ساختار تتراگونالی اسپینل $MnFe_2O_4$ می‌باشد که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Mn-O و Fe-O است. در پیک b که مربوط به نمونه $MnFe_2O_4@SiO_2$ می‌باشد پیک مشاهده شده در ناحیه ۱۰۸۵ cm^{-1} و ۷۹۶ cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن Si-O-Si مربوط به ترکیب SiO_2 می‌باشد. پیک‌های ۵۶۱ cm^{-1} و ۴۴۱ cm^{-1} در این طیف نیز نشان دهنده سنتز $MnFe_2O_4$ است. در نمودار c نیز علاوه بر پیک‌های $MnFe_2O_4$ و SiO_2 پیک موجود در ۱۴۰۰ نشان دهنده ارتعاشات خمشی CH_2- است. پیک پهن ۳۴۲۱ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی N-H و پیک ۱۶۳۳ cm-1 مربوط به ارتعاشات خمشی NH_2 گروه NH_2 آزاد می‌باشد[۸و۹].



شکل ۴- طیف FT-IR نمونه‌های a) $MnFe_2O_4$، b) $MnFe_2O_4@SiO_2$، c) $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2

آنالیز دیگری که برای این سنتز بررسی شد، آنالیز TG می‌باشد که در شکل ۵ نشان داده شده است. نمودار a مربوط به نمونه $MnFe_2O_4$ می‌باشد که با حرارت دادن تا دمای ۱۰۰°C فقط ۱۱ درصد وزن خود را از دست می‌دهد که نشان می‌دهد مقاومت حرارتی خوبی دارد. نمودار b مربوط به ماده $MnFe_2O_4@SiO_2$ می‌باشد. کاهش ۲/۵ درصدی وزن این ترکیب بین دمای ۲۰ °C تا دمای ۲۵۰ °C به خاطر از حذف آبی است که بر روی سطح این نانو ذره، به صورت فیزیکی جذب شده بود. همچنین در دمای ۲۵۰ °C کاهش ۱۵ درصدی در وزن مشاهده می‌شود که احتمالا به خاطر جدا شدن آبی است که در لایه SiO_2 محبوس شده است[۹]. در نمونه $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 که در قسمت c

نشان داده شده است، ۸۰ درصد وزن ماده بر اثر حرارت دادن از دست رفته است که این موضوع به علت تجزیه شدن گروه‌های آمینوپروپیل می‌باشد. همچنین این بدان معناست که ترکیبات آلی موجود بر روی این ساختار ناپایداری حرارتی دارد که این موضوع می‌تواند کاربردهای پزشکی زیادی داشته باشد[۱۰]



شکل ۵- منحنی TGA (a $MnFe_2O_4$ (b $MnFe_2O_4@SiO_2$ (c $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2

طبق بررسی های انجام شده بر روی آنالیز DRS ترکیب $MnFe_2O_4$ که نشان دهنده میزان جذب نور توسط ماده است، مشخص شده که $MnFe_2O_4$ دارای شکاف نوار رسانش حدود ۱/۳ این بدان معناست که این ماده توانایی بالایی در جذب نور مرئی دارد. همچنین این موضوع منجر به طیف وسیعی از کاربردها در این ترکیبات شده است، چرا که طبق محدوده شاکلی-کوییسر این طول موج جذب می‌تواند پیک اصلی انرژی تابشی خورشید را که توسط جو زمین دریافت شده پوشش دهد و طبق این محدوده بهترین راندمان جذب نور خورشید در محدوده ۱/۴- ۱/۵ الکترون ولت اتفاق می‌افتد[۱۱و۱۲].

به این منظور فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه مورد نظر تحت تابش لامپ SMD 2700LM به عنوان منبع نور مورد استفاده قرار گرفت. برای اجرای هر آزمایش، محلولی با حجم ۱۰۰ mL و غلظت اولیه ۱۰ mg/L از غلظت رنگدانه تهیه کرده و به مخزنی که منبع نور در آن تعبیه شده بود منتقل شد و میزان تخریب آنها در مقادیر مختلف کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت. دمای واکنش طی فرایند ثابت نگه داشته شد.

برای بررسی سینتیکی ابتدا نمودار کالیبراسیون رنگ رودامین بی در غلظت های مختلف (۵ ppm، ۱۰ ppm، ۱۸ppm، ۲۰ ppm) با استفاده از دستگاه اسپکتوفوتومتر (UV-Vis) مشاهده و ثبت شد. معادله کالیبرا سیون این رنگ در ناحیه بیشترین جذب نور که ۵۵۴ نانو متر می‌باشد طبق معادله بیر لامبرت A= ۴۷۷۳۲c+۰/۵۸۱۷ به دست آمد.

برای محاسبه میزان رنگبری از روابط ۱ و ۲ استفاده می‌شود:

$$ή\% = (\frac{C_i - C_f}{C_i}) \times 100 \quad (۱)$$

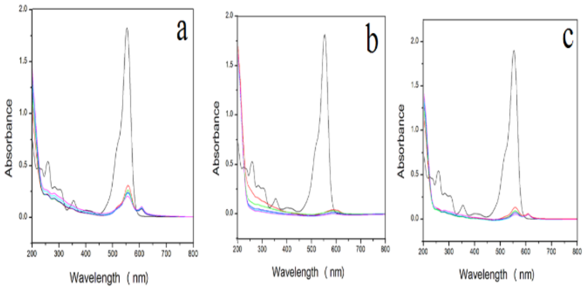
در این رابطه C_i غلظت اولیه رنگ ($mg\ L^{-1}$)، و C_f غلظت باقی‌مانده رنگ بعد از تخریب است.

با استفاده از قانون بیر لامبرت:

$$ή\% = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i}\right) \times 100 \quad (۲)$$

در این رابطه A_i جذب اولیه رنگ، و A_f جذب باقی‌مانده رنگ بعد از تخریب است.

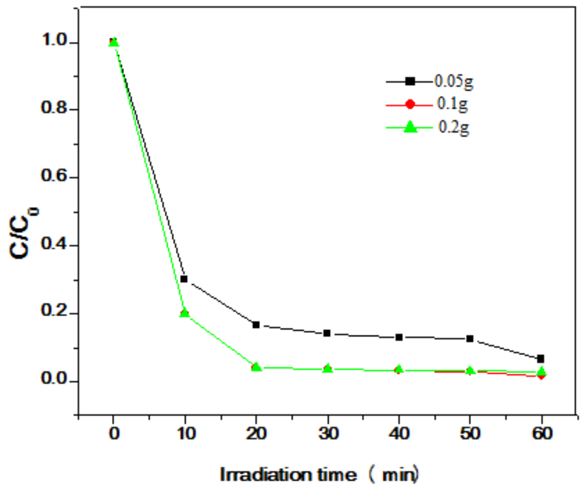
در شکل۶ تاثیر غلظت فوتوکاتالیزور-$MnFe_2O_4@SiO_2$ NH_2 بر رنگ بری رودامین بی با غلظت ۱۰ppm نشان داده شده است.



شکل ٦- تاثیر غلظت بر تخریب فوتوکاتالیزوری RhB، غلظت رنگ= ۱۰ ppm، pH =۳، مقدار کاتالیزور= a ۰/۰۵ g، b=۰/۱g، c=۰/۲ g در ۱۰۰ mL محلول، دما= ۲۹۸ K

همچنین درصد غلظت رنگ تخریب شده در شکل ۷ نشان داده شده است به طوری که میتوان گفت در غلظت ۰/۰۵ g

از کاتالیزور، بعد از گذشت یک ساعت به میزان ۹۷ درصد رنگبری صورت گرفته است.



شکل۷- تاثیر غلظت اولیه $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 بر حذف رودامین بی

برای بررسی تاثیرگذار بودن نانو ذرات سنتز شده بر رنگ بری آلاینده رودامین بی یک بررسی مقایسه ای صورت گرفته است که در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که در این جدول مشخص شده، در مقادیر یکسان از غلظت رنگ اولیه فتوکاتالیست $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 در زمان کمتر میزان بیشتری رنگ بری انجام داده است.

جدول ۱- مقایسه فوتوکاتالیست سنتز شده با سایر منگنز فریت ها

Catalyst	time (min)	amount (g/100ml)	efficiency	ref
$MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2	60	0.05	97	This work
$MnFe_2O_4$	80	0.05	8	[۱۳]
$MnFe_2O_4$/BGA	80	0.05	78	[۱۳]
$Ag_3PO_4/MnFe_2O_4$	82	0.05	100	[۱۴]
ZnO-$MnFe_2O_4$	180	0.02	96	[۱۵]

نتیجه گیری

در این بررسی نانو ذرات $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 با موفقیت سنتز شد و نتایج آنالیز های انجام شده خلوص ماده را تایید کرد. همچنین فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد $MnFe_2O_4@SiO_2$-NH_2 نسبت به $MnFe_2O_4$ دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری در تخریب رنگ رودامین بی می‌باشد.

تقدیر و تشکر

با تشکر از گروه شرکتهای آرین –شکوفا بهداشت آرین، نگین بهداشت آرین- بابت تکمیل این مقاله.

منابع

[1] Ahmed, M., et al., Modification of Mn nanoferrite physical properties by gamma, neutron, and laser irradiations. *Solid state sciences, 13(5):* 1180-1186 (2011).
[2] Chakraborty, H., S. Chabri, and N. Bhowmik, Electromagnetic interference reflectivity of nanostructured manganese ferrite reinforced polypyrrole composites. *Transactions on Electrical and Electronic Materials, 14(6):* 295-298 (2013).
[3] Mahmoudi, M., et al., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced drug delivery reviews, 63(1-2):* 24-46 (2011).
[4] Kawaguchi, T. and M. Hasegawa, Structure of dextran–magnetite complex: relation between conformation of dextran chains covering core and its molecular weight. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 11(1):* 31-35(2000)
[5] Schmidt, A.M., Induction heating of novel thermoresponsive ferrofluids. *Journal of magnetism and magnetic materials, 289:* 5-8(2005)
[6] Cai, J., et al., Preparation and characterization of multiresponsive polymer composite microspheres with core–shell structure. *Colloid and Polymer Science, 285(14):* 1607-1615 (2007).
[7] Kurtan, U., et al., Synthesis of magnetically recyclable $MnFe_2O_4@SiO_2@Ag$ nanocatalyst: its high catalytic performances for azo dyes and nitro compounds reduction. *Applied Surface Science, 376:* 16-25 (2016).
[8] Xu, Y., et al., A fluorescent sensor for zinc detection and removal based on core-shell functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, (2013).
[9] Xu, J., et al., Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization. *Bulletin of the Korean Chemical Society, 34(8):* p. 2408-2412 (2013).
[10] Zhang, J.-M., et al., Crucial factors affecting the physicochemical properties of sol–gel produced $Fe_3O_4@ SiO_2$–NH_2 core–shell nanomaterials. *Journal of sol-gel science and technology, 64(2):*347-357(2012).

[11] Nagaraja, R., et al., Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. *Powder technology*, *215:*91-97(2012)
[12] Zheng, Y., et al., Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property. *Inorganic chemistry*, *46(16):* 6675-6682 (2007).
[13] Li, Q., X. Jiang, and Y. Lian, The Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants on the $MnFe_2O_4$/BGA Composite under Visible Light. *Nanomaterials*, *11(5):* 1276 (2021).
[14] Abroshan, E., S. Farhadi, and A. Zabardasti, Novel magnetically separable $Ag_3PO_4/MnFe_2O_4$ nanocomposite and its high photocatalytic degradation performance for organic dyes under solar-light irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 178:* 154-163 (2018).
[15] Arief, S., N. Jamarun, and Y. Stiadi, magnetically separable ZnO-$MnFe_2O_4$ nanocomposites synthesized in organic-free media for dye degradation under natural sunlight. *Oriental Journal of Chemistry*, *33(6):* 2758 (2017).

Synthesis of $MnFe_2O_4$ @ SiO_2-NH_2 and Evaluation of its Photocatalytic Effect in Removing Rhodamine B from Waste Water

Arman Moradi, Fatemeh Soleimani *, Zahra Hassanpour, Sanaz Pourmoghadam, Fatemeh Ashouri, Yousef Yari

Shkoofa Behdasht Arian Co.

Abstract:

In this study, magnetic nanoparticles $MnFe_2O_4$@ SiO_2-NH_2 were synthesized successfully to create an effective way to photo degradation of water contaminants such as rhodamine B dye. To do this, first $MnFe_2O_4$ nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and then SiO_2 deposition layer was applied on it by using tetraethyl orthosilicate. Finally, $MnFe_2O_4$@ SiO_2 in the presence of 3-aminopropyl triethoxy silane was layered to $MnFe_2O_4$@ SiO_2-NH_2. The appearance of the synthesized particles, purity, thermal analysis and infrared spectroscopy were measured by FE-SEM, XRD, TGA, FT-IR methods. It was further shown that the synthesized nanoparticles have a high ability to remove Rhodamine B from waste water, which was performed using d UV–vis diffuse reflectance spectra.

Keywords: $MnFe_2O_4$; Hydrothermal; Photocatalyst; Rhodamine B.

*Corresponding author: F.Soleimani@parjak.com

مقاله ۱۱۹۳

تهیه نانوکامپوزیت TiO_2 و زئولیت کلینو پتیلولیت و بررسی عملکر فوتوکاتالیستی آن در تخریب حشره کش پاراکسن

ناصر قاسمیان*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی،دانشگاه بناب، بناب، ایران

چکیده: *در این مطالعه نانوکامپوزیت TiO_2 و زئولیت کلینو پتیلولیت با روش هیدروترمال تهیه گردید و برای اولین بار به عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب سم کشاورزی پارکسن تحت تابش نورخورشید مصنوعی مورد استفاده قرار گرفت. بلورینگی ، شکل و اندازه ذرات، تخلخل، مساحت سطح ویژه و خواص اپتیکی نانوکامپوزیت تهیه شده با آنالیزهای XRD, FESEM, BET, DRS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که نانوکامپوزیت به صورت موفق تهیه شده و در مقایسه با فوتوکاتالیست تجاری P25 دارای عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری میباشد که دلیل آن میتواند افزایش مساحت سطح و بهبود خواص اپتیکی (افزایش قابلیت جذب نور مرئی) P25 در حضور این زئولیت باشد. کامپوزیت حاصل پایداری قابل قبولی دارد و میتواند بازیافت شده و مجدداد مورد استفاده قرار گیرد.*

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، TiO_2، کلینو پتیلولیت ،فوتوکاتالیست، پاراکسن*

مقدمه

مواد آلی ارگانوفسفر به طور گسترده به عنوان حشره کش مخصوصا در کشاورزی به عنوان سموم دفع آفات استفاده میشوند. اما با وجود اهمیت آنها به دلیل استفاده بیش از حد از آنها مسائل زیست محیطی زیادی مانند آلودگی خاک، آلودگی آبهای سطحی و زیر زمینی به وجود آورده اند [۱]. به همیین دلیل در دهه های اخیر انواع روشها مانند هیدرولیز، فوتولیز، حذف توسط باکتریها، و استفاده از فوتوکاتالیست برای حذف آنها از منابع آلوده توسعه یافته اند. که استفاده از فوتوکاتالیست ها به دلیل زیست سازگار بودن، ارزان بودن و راحت بودن توجا زیادی را به خود جلب کزرده است [۲-۵].

نیم رساناها جزء اصلی ترکیبات فوتوکاتالیستی میباشند[۶] و از بین انواع نیم رساناهای مطالعه شده، نیم رسانای TiO_2 به دلیل ارزان بودن، سمیت کم، تولید آسان، عملکرد فوتوکاتالیستی بالا، قدرت اکسیداسیون زیاد بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷]. اما این نیم رسانا بع دلیل داشتن گاف انرژی بزگ (تقریبا ۳,۲ الکترون ولت) تنها میتواند توسط نور فرابنفش فعال شود [۸]. در حالی که نور فرابنفش درصد کمی از تابش نور خورشید را به خود اختصاص میدهد. بنابراین برای استفاده موءثر از انرژی رایگان نور خورشید در کاربردهای فوتوکاتالیستی TiO_2 ، و همچنین بهبود عملکرد این نیم رسانا، تحقیقات گسترده ای در

*n.ghasemian@gmail.com

سالهای اخیر صورت گرفته و روشهای متعددی به این منظور توسعه یافته است که از آن جمله میتوان به آلاییدن با فلزات نجیب و نافلزات [۹-۱۱]، کامپوزیت کردن با سایر نیم رساناها [۱۲]، کامپوزیت کردن با مواد با رسانایی بالا مانند نانوساختارهای کربنی [۱۳]، حساس سازی با رنگها، اصلاح ساختار و سطح اشاره نمود [۱۴].

زئولیت ها به دلیل ساختار خاص و ویژه که دارند مانند مساحت سطح بالا و تخلخل نانویی به عنوان جاذب در کاربردهای حذف آینده ها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱۵, ۱۶]. همچنین برخی از آنها مانند کلینو پتیلولیت دارای فعالیت کاتالیستی بوده و در حذف آلاینده ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۷]. علاوه بر این در سالهای اخیر با کامپوزیت کردن این مواد با نیم رساناهای فوتوکاتالیستی، ترکیبات فوتوکاتالیستی جدید و با کارایی بالا گزارش شده است [۱۸-۲۰]. به همین دلیل در مطالعه حاضر ما با کامپوزیت کردن نیم رسانا TiO_2 با زئولیت کلینو پتیلولیت میخواهیم عملکرد آن را در حذف حشره کش پاراکسن مورد ارزیابی قرار دهیم.

بخش تجربی

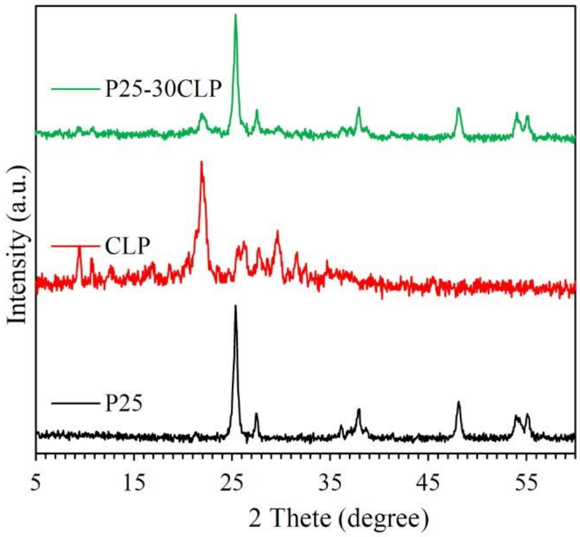
در این مطالعه تجربی از زئولیت کلینو پتیلولیت (CLP) که از استان سمنان تهیه شد، استفاده گردید. به منظور کاهش اندازه ذرات از آسیاب مکانیکی استفاده گردید. نانوذرات TiO_2 حاوی ۳۰ درصد فاز روتایل و ۷۰ درصد فاز آناتاز با نام تجاری P25 از شرکت آلمانی Degussa تهیه شدند. برای تهیه کامپوزیت P25 با CLP با درصد وزنی ۳۰ درصد CLP که مختصرا به صورت P25-30CLP نشان داده خواهد شد ۰,۷ گرم P25 در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر با استفاده از پروب فراصوت پخش گردید و سپس ۰,۳ گرم CLP به آنها اضافه شد و اعمال فراصوت تا یک ساعت ادامه یافت و سوسپانسیون حاصل بعد از انتقال به اتوکلاو ۱۵۰ میلی لیتری به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفت. و در پایان کامپوزیت حاصل با استفاده از سانتریفیوژ جدا گردید.

آنالیز XRD با دستگاه Philips X'Pert MPD Pro X-ray (diffractometer with Cu Kα irradiation (λ = 1.54018 A انجام شد. آزمون FESEM با دستگاه FESEM, MIRA3 TESCAN FESEM, Czech Republic انجام شد. با استفاده از دستگاه (Belsorp II surface analyzer (mini, Japan آنالیز BET صورت گرفت. و آزمون DRS در دستگاه Shimadzu-UV-3101PC UV/Vis spectrophotometer انجام شد.

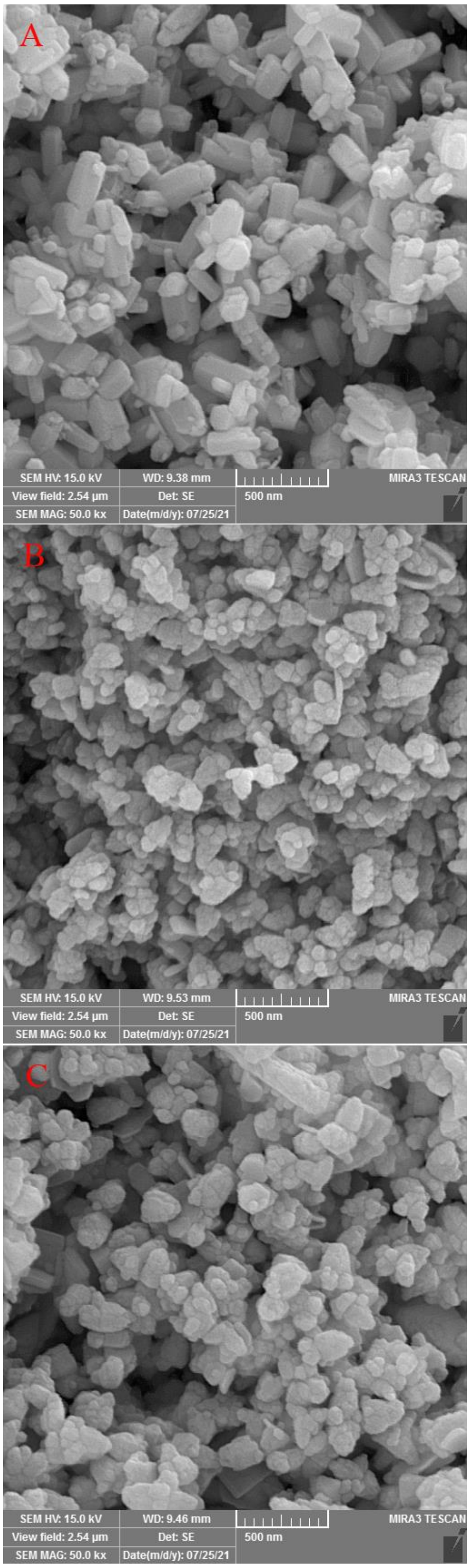
برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی ۵۰ میلی گرم از فوتوکاتالیستهای تهیه شده به ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی سم پاراکسن با غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر اضافه گردید. سپس در شرایط تاریک تحت چرخش به مدت ۴ ساعت قرار گرفت تا تعادل جذب و واجب سطحی ایجاد شود. و در ادامه تحت تابش(570.W Xenon lamp (OSRAM Co به عنوان تابش مصنوعی خورشید قرار گرفت. در فواصل زمانی مشخص از محلول نمونه برداری گردید و غلظت باقیمانده سم پاراکسن توسط دستگاه (UV–Vis spectrophotometer (Varian 100 Bio, Cary مشخص گردید. و با استفاده از غلظت اولیه و غلظت باقیمانده درصد تخریب (.D.P) محاسبه گردید.

نتایج و بحث

طیف های XRD نمونه های تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در الگوی پراش نمونه P25 حضور پیگها در (112) $2\theta = 25.3°$ (101), 37.8° نشان دهنده فاز آناتاز و پیکهای پراش در (111) 40.1° ,(110) 27.3° 2θ =205 نشان دهنده فاز روتایل میباشد. الگوی پراش CLP کاملا با JCPDS #39-1383 منطبق است و نشان دهنده فاز خالص CLP است. در نمودار XRD مربوط به کامپوزیت حضور پیکهای P25 کاملا مشهود و چندین پیک مرتبط با CLP در زاویه های ۲۱,۹ و ۲۹,۶ درجه مشاهده میشود که نشانگر تهیه موفقیت آمیز کامپوزیت است.



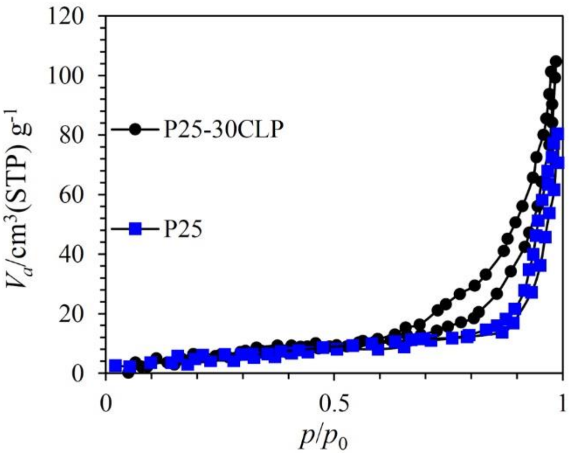
شکل ۱- طیف های XRD نمونه های تهیه شده.



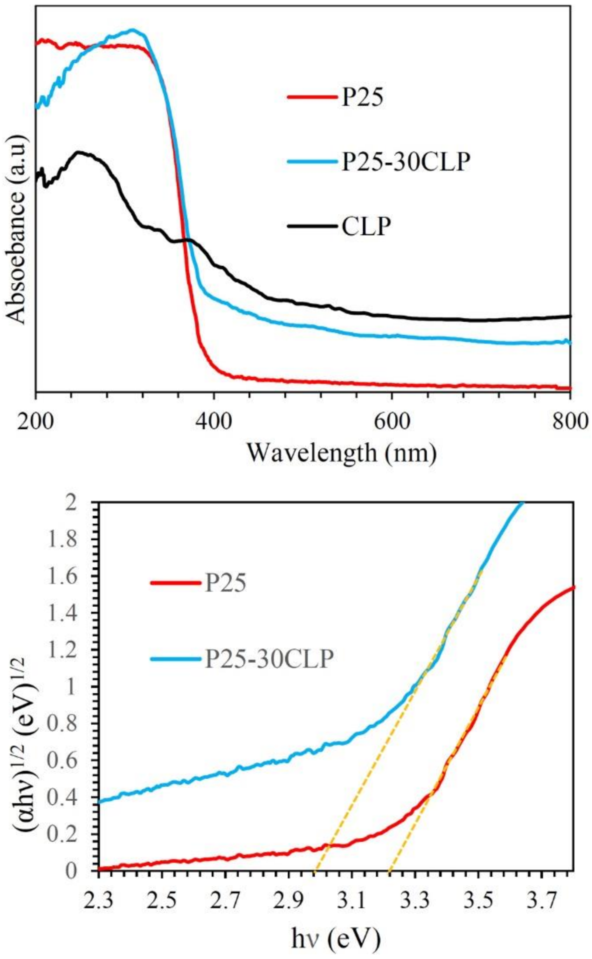
شکل ۲ تصاویر SEM نمونه های تهیه شده را نشان میدهد همچنان که در قسمت A این تصویر دیده میشود ذرات CLP دارای اندازه ذرات تقریبا بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر میباشند و مورفولوژی چند وجهی میله ای و کروی دارند. طبق نتایج قسمت B تصاویر SEM نانوذرات P25 کاملا یکنواخت بوده و اندازه ذرات آنها تقریبا ۷۰ نانومتر میباشد. در تصویر SEMمربوط به کامپوزیت وجود ذرات ریز P25 در کنار ذرات CLP کاملا مشهود است و نشان دهنده سنتز موفق کامپوزیت میباشد.

یکی از عوامل موثر در عملکرد فوتوکاتالیستها مساحت سطح آنها و تخلخل آنها میباشد به همین دلیل آزمون BET بر روی نمونه های تهیه شده انجام شد تا مساحت سطح ویژه و نوع تخلخل آنها بررسی شود. همچنان که در شکل ۳ مشاهده میشود نانوذرات P25 نمودار از نوع II نشان میدهد که مربوط به ساختارهای مزوپور میباشد در حالی که کامپزیت آن با CLP نمودار از نوع IV دارد که مربوط به ساختارهای میکروپور میباشد که با حفرات ریز موجود در ساختار CLP مربوط است. مساحت سطح ویژه انوذرات P25 و کامپزیت آن با CLP به ترتیب ۲۷ و ۴۳ متر مربع بر گرم میباشد که مشان میدهد حضور CLP باعث افزایش مساحت سطح کامپوزیت نسبت به P25 شده است که میتواند باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی آن شود.

شکل ۲- تصاویر SEM نمونه های CLP(A) (B) P25 و (C) P25-30CLP



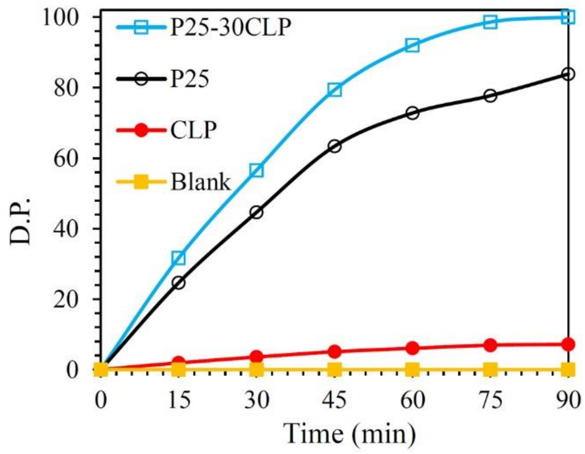
شکل ۳- نمودارهای جذب و واجذب N_2 نمونه های تهیه شده.



شکل ٤- طیف DRS و گاف انرژی محاسبه شده نمونه های تهیه شده

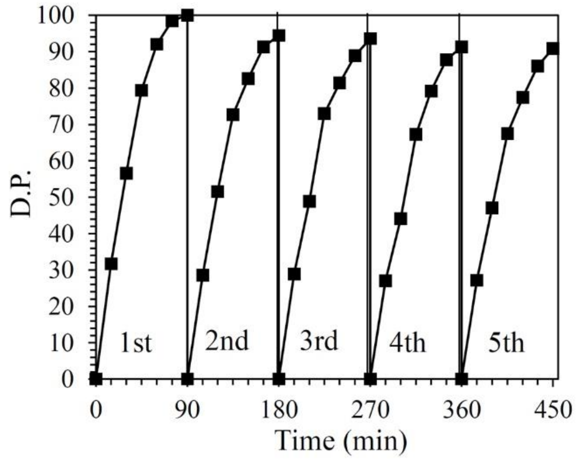
به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی یک فوتوکاتالیست باید رفتار اپتیکی آن مورد ارزیابی قرار گیرد به این منظور طیف جذب نوری نمونه های تهیه شده مورد آزمون قرار گرفت که نتایج مربوطه در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنان که مشاهده میشود نانوذرات P25 عدتا در ناحیه فرابنفش جذب دارند که زیاد مناسب استفاده برای نور مرئی نیستند در حالی که حضور زئولیت CLP در کامپوزیت P25-30CLP باعث جابجایی لبه جذب P25 به سمت طول موجهای بلند تر و محدوده نور مرئی شده است که میتواند باعث بهبود عملکرد فوتوکاتالیست کامپوزیتی در تابش طبیعی خورشید شود. به منظور بررسی دقیق تر این اثر، گاف انرژی نمونه های P25 و P25-30CLP بررسی شد و مشاهده شد که در مقایسه با P25 با گف انرژی تقریبا ۳٫۲۴ الکترون ولت نمونه دارای گاف انرژی ۲٫۹۸ الکترون ولت میباشد. و بنابراین میتوان نتیجه گرفت که حضور CLP به صورت کامپوزیت در ساختار P25 میتواند همزمان با افزایش مساحت سطح نمونه با بهبود ناحیه جذب تابشی آن به سمت نورهای مرئی، عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه کامپوزیتی را بهبود بخشد.

در شکل ۵ کارایی فوتوکاتالیستی نمونه های مختلف تهیه شده در تخریب سم پاراکسن تحت تابش نورخورشید مصنوعی باهم مقایسه شده اند شود. همچنان که مشاهده میشود در غیاب فوتوکاتالیست و یا در حضور CLP تنها راندمان تخریب سم پاراکسن بسیار ناچیز است در حالی که تخریب قابل توجهی از سم در حضور P25 اتفاق افتاده است. همچنین حضور CLP به صورت کامپوزیت با P25 عملکرد این کاتالیست را به طور قابل توجهی افزایش داده است و راندمان تخریب آن را از تقریبا ۸۴ درصد به ۱۰۰ درصد بعد از ۹۰ دقیقه تابش دهی افزایش داده است. بهبود کارایی فوتوکاتالیست P25 در حضور CLP میتواند به عواملی مانند افزایش مساحت سطح کاتالیست و جب آلاینده بیشتر در سطح آن و افزایش راندمان جذب خورشید با کاهش گاف انرژی P25 به سمت نور مرئی مربوط باشد



شکل ۵- درصد تخریب (D.P.) سم پاراکسن بر روی نمونه های تهیه شده.

به منظور بررسی پایداری فوتوکاتالیست تهیه بعد از واکنشهای فوتوکاتالیستی، فوتوکاتالیست P25-30CLP بازیافت شد و چند بار دوباره در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی سم پاراکسن در شرایط یکسان استفاده گردید شکل ۶ نتایج این آنالیز را نشان میدهد. همچنان که مشاهده میشود بعد از ۵ چرخه بازیافت فوتوکاتالیست هنوز کامپوزیت تهیه شده راندمان تخریب مناسبی دارد و تنها ۶ درصد از کارایی اولیه خود را از دست داده است. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که فوتوکاتالیست کامپوزیتی تهیه شده پایداری مناسب دارد و میتواند چندنی بار بازیافت شده و دوباره برای تخریب آلاینده ها استفاده گردد.



شکل ٦- نمودار عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه P25-30CLP بازیافت شده.

نتیجه گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت TiO_2 و زئولیت کلینو پتیلولیت با روش هیدروترمال تهیه گردید و برای اولین بار به عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب سم کشاورزی پارکسن تحت تابش نورخورشید مصنوعی مورد استفاده قرار گرفت. بلورینگی ، شکل و اندازه ذرات، تخلخل، مساحت سطح ویژه و خواص اپتیکی نانوکامپوزیت تهیه شده با آنالیزهای XRD, FESEM, BET, DRS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که نانوکامپوزیت به صورت موفق تهیه شده و در مقایسه با فوتوکاتالیست تجاری P25 دارای عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری میباشد که به دلیل آن میتواند افزایش مساحت سطح و بهبود خواص اپتیکی (افزایش قابلیت جذب نور مرئی) P25 در حضور این زئولیت باشد. کامپوزیت حاصل پایداری قابل قبولی دارد و میتواند بازیافت شده و مجدداد مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

با سپاس از معاونت پژوهشی دانشگاه بناب بابت حمایت مالی از این تحقیق به شماره گرنت 98/I/ER/9812.

منابع

[1] Marrs T.T., Maynard R.L., Sidell F., Chemical warfare agents: toxicology and treatment, (2007).

[2] K. Dai, T. Peng, H. Chen, J. Liu, L. Zan, Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO2 nanoparticles in aqueous suspension, *Environmental science & technology, 43:* 1540-1545(2009).

[3] Kralj M.B., Černigoj U., Franko M., Trebše P., Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, malaoxon, and commercial malathion—Products and toxicity studies, *Water research, 41;* 4504-4514(2007).

[4] Liu B., McConnell L.L., Torrents A., Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay, *Chemosphere, 44:* 1315-1323(2001).

[5] Singh B., Kaur J., Singh K., Microbial degradation of an organophosphate pesticide, malathion, Critical *reviews in microbiology, 40:* 146-154(2014).

of p-aminophenol, *Powder Technology, 235:* 279-288(2013).

[6] Huang G.-F., Ma Z.-L., Huang W.-Q., Tian Y., C. Jiao, Yang Z.-M., Wan Z., Pan A., Semiconductor photocatalyst: possibilities and challenges, *Journal of Nanomaterials*, 2013 (2013).

[7] Lee S.-Y., Park S.-J., TiO2 photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19:* 1761-1769(2013).

[8] Ahmed R.M., Hasan I., A review on properties and applications of TiO2 and associated nanocomposite materials, Materials Today: Proceedings, (2021).

[9] Kiriakidou F., Kondarides D.I., Verykios X.E., The effect of operational parameters and TiO2-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes, Catalysis Today, *54:*119-130(1999).

[10] Zaleska A., Doped-TiO2: a review, Recent patents on engineering, 2 :157-164(2008).

[11] Piątkowska A., Janus M., Szymański K., Mozia S., C-, N-and S-Doped TiO2 Photocatalysts: A Review, Catalysts, *11 :*144(2021).

[12] Al Zoubi W., Al-Hamdani A.A.S., Sunghun B., Ko Y.G., A review on TiO2-based composites for superior photocatalytic activity, *Reviews in Inorganic Chemistry*, (2021).

[13] Khalid N.R., Ahmed E., Hong Z., Sana L., Ahmed M., Enhanced photocatalytic activity of graphene–TiO2 composite under visible light irradiation, *Current Applied Physics, 13:*659-663(2013).

[14] Daghrir R., Drogui P., Robert D., Modified TiO2 for environmental photocatalytic applications: *a review, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52:*3581-3599(2013).

[15] Tasić Ž., Bogdanović G.D., Antonijević M.M., Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review, *Journal of Mining and Metallurgy A: Mining, 55:* 67-79(2019).

[16] Belviso C., Zeolite for potential toxic metal uptake from contaminated soil: *a brief review, Processes, 8:* 820(2020).

[17] Ghasemian N., Falamaki C., Kalbasi M., Khosravi M., Enhancement of the catalytic performance of H-clinoptilolite in propane–SCR–NOx process through controlled dealumination, *Chemical Engineering Journal*, *252:*112-119 (2014).

[18] Derikvandi H., Nezamzadeh-Ejhieh A., A comprehensive study on electrochemical and photocatalytic activity of SnO2-ZnO/clinoptilolite nanoparticles, Journal of Molecular Catalysis *A: Chemical, 426:* 158-169(2017).

[19] Davari N., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., Synthesis and characterization of Fe2O3 doped ZnO supported on clinoptilolite for photocatalytic degradation of metronidazole, *Environmental technology, 42:*1734-1746 (2021).

[20] Nezamzadeh-Ejhieh A., Amiri M., CuO supported Clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation

Preparation of TiO_2/Clinoptilolite Nanocomposite as Photocatalysts for Degradation of Paraoxon pesticide

Naser Ghasemian

Department of Chemical Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran

Abstract*:*

In the current study the TiO_2/clinoptilolite nanocomposite was successfully prepared by hydrothermal method and for the first time was used for stimulated sun light photocatalytic degradation of Paraoxon pesticide. The prepared nanocomposite was characterized by XRD, FESEM, BET, DRS methods. Based on the obtained results the prepared nanocomposite has better photocatalytic activity than the commercial P25 photocatalyst, which may be related to the increasing of its specific surface area and improving of its visible light harvesting characteristics. The obtained nanocomposite has reasonable stability and could be reused several times.

Keywords: TiO_2; clinoptilolite; Nanocomposite; Photocatalyst; Paraoxon pesticide

*Corresponding author: n.ghasemian@gmail.com

مقاله ۱۱۹۶

لایه برداری فیزیکی با استفاده از امواج اولتراسونیک در فاز مایع از کانی طبیعی اکسید تیتانیوم- آهن (ایلمنیت)

حمیده حقیقت*، مهرانگیز فتحی‌نیا

استادیار آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تبریز، ایران

چکیده: *در کار پژوهشی حاضر برای اولین بار از کانی طبیعی ایلمنیت با سایز میکرو در حضور امواج التراسونیک و حلال دی‌متیل-فرمآمید اقدام به تهیه نانوصفحات ایلمنیت شد. این فرآیند لایه برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج التراسونیک نامیده می-شود. این روش در سال‌های اخیر به دلیل تولید انبوه نانوساختارها از کانی اولیه و همچنین به دلیل مقرون به صرفه بودن آن توسعه چشمگیری پیدا کرده است. تبدیل ماده اولیه از سایز میکرو به نانو به دلیل افزایش مساحت سطح ماده، افزایش مقاومت شیمیایی و انتقال سریع الکترون و هدایت الکتریکی بالا در صنعت از اهمیت بسیار بالا و حیاتی برخوردار است چراکه روش‌های سنتز شیمیایی نانومواد بسیار گران قیمت و وقت گیر هستند. مواد دو بعدی یا همان نانوصفحات (2DM) که می‌توانند با لایه برداری کریستال‌های فله‌ای از مواد لایه‌ای تولید شوند، خصوصیات نوری و الکتریکی منحصر به فردی را به نمایش می‌گذارند و آن‌ها را به عناصر جذاب برای طیف وسیعی از کاربردهای تکنولوژیکی تبدیل می‌کند. بنابراین در این کار پژوهشی برای اولین بار از روش لایه برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج التراسونیک و حلال آلی به عنوان یک روش بسیار سبز و مقرون به صرفه برای تولید نانوصفحات ایلمنیت استفاده شد. در مرحله دوم تمامی مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانوصفحات تهیه شده بوسیله آنالیزهای XRD، SEM و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *لایه‌برداری فیزیکی، امواج التراسونیک، کانی طبیعی ایلمنیت ، حلال آلی*

مقدمه

اخیرا، مطالعات بسیار زیادی در زمینه‌ی لایه‌ای کردن مواد و یا به عبارتی تبدیل آن‌ها از حالت سه بعدی به حالت دوبعدی، به دلیل افزایش چشم گیر خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در زمینه‌های مختلف از جمله محیط زیست و انرژی گسترش پیدا کرده است. از جمله مزایای لایه‌ای کردن مواد عبارت‌اند از افزایش مساحت سطح، افزایش مقاومت شیمیایی و انتقال سریع الکترون و هدایت الکتریکی بالا [۱-۵].

بطور کلی، فرآیند لایه‌ای کردن مواد، فرآیندی است که در آن موادی که به صورت چند لایه‌ای هستند، با استفاده از روش-های مختلفی یا بعبارتی توسط عوامل خارجی از هم جدا و صفحات یک لایه تشکیل می‌شود. به منظور لایه‌ای کردن مواد، دو روش اصلی شیمیایی و فیزیکی وجود دارد. در هر دو روش ذکر شده، لایه برداری ساده و کارآمد است. در روش لایه برداری شیمیایی، از پیش ماده‌های شیمیایی برای لایه‌ای کردن مواد استفاده می‌کنند که ممکن است تا حدودی در خواص لایه‌ها تاثیر بگذارد اما در روش لایه برداری فیزیکی، خواص لایه‌ها حفظ و هیچ تخریبی در ساختار یا خواص لایه‌ها اتفاق

*h.haghighat@cfu.ac.ir

نمی‌افتد.

پس در حالت کلی خصوصیات مواد لایه برداری شده، به روش و نحوه‌ی فرآیند لایه برداری بستگی دارد که به نوبه‌ی خود ویژگی‌های مطلوب را برای زمینه‌های کاربردی مرتبط تسهیل می کند [۶-۹].

لایه برداری فاز مایع به عنوان یک روش بسیار کارآمد برای لایه برداری مواد در مقیاس بزرگ است. در مقایسه با روش‌های دیگر، این روش بسیار ساده، کم هزینه، در دسترس و برای لایه-ای کردن اغلب مواد شیمیایی بکار می‌رود. با این حال در این روش بازده لایه برداری کم است. برای حل این مشکل از تعداد زیادی حلال‌های آلی مانند اتانول، متانول و ... و یا از برخی نمک‌ها مانند سدیم کلرید، سدیم هیدروکسید و ... استفاده می-کنند و تا حد زیادی راندمان لایه برداری را افزایش می‌دهند. در روش لایه برداری در فاز مایع، ماده‌ی مورد نظر را به صورت پودری داخل حلال مشخصی قرار داده و زمان می‌دهند تا نیروهای بین مولکولی بشکنند و لایه‌ها به صورت صفحه‌ای از هم جدا شوند [۱۰, ۱۱].

به منظور دستیابی به تولید انبوه مواد لایه‌ای، از دستگاه‌هایی مانند اولتراسونیک کمک می گیرند. با برخورد امواج اولتراسونیک به ماده‌ی مورد نظر، نیروی بین لایه ها شکسته و صفحات یا لایه‌ها از هم جدا می‌شوند. استفاده از این روش، زمان تولید مواد لایه‌ای را کاهش می‌دهد. مواد دو بعدی (2DM) که می‌توانند با لایه برداری کریستال‌های فله‌ای از مواد لایه‌ای تولید شوند، خصوصیات نوری و الکتریکی منحصر به فردی را به نمایش می‌گذارند و آن‌ها را به عناصر جذاب برای طیف وسیعی از کاربردهای تکنولوژیکی تبدیل می کند.مواد دو بعدی (2D)، که گاهی اوقات به عنوان مواد تک لایه مورد اشاره قرار می‌گیرد، موادی کریستالی متشکل از یک لایه از اتم می باشند. این مواد در زمینه هایی مانند فتوولتائیک ، نیمه هادی‌ها ، الکترودها و تصفیه آب کاربرد دارند.

با توجه به نبود روشهای شیمیایی ارزان قیمت و بهینه برای تولید نانومواد از مواد اولیه و کاربرد روبه گسترش مواد دو بعدی در این کار پژوهشی با استفاده از روش اقتصادی و مقرون به صرفه اقدام به تولید نانولایه های دو بعدی در مقدار وسیع شد. روش پیشنهادی در این کار پژوهشی می‌تواند بعنوان روش بالقوه با کارایی زیاد برای تولید انبوه سایر مواد دوبعدی براحتی از مواد اولیه آن صورت گیرد [۱۲]. بنابراین هدف از این مطالعه بکارگیری روش لایه برداری فیزیکی در فاز مایع جهت تولید نانو مواد دوبعدی از کانی طبیعی ایلمنت جهت تولید انبوه آن است.

بخش تجربی

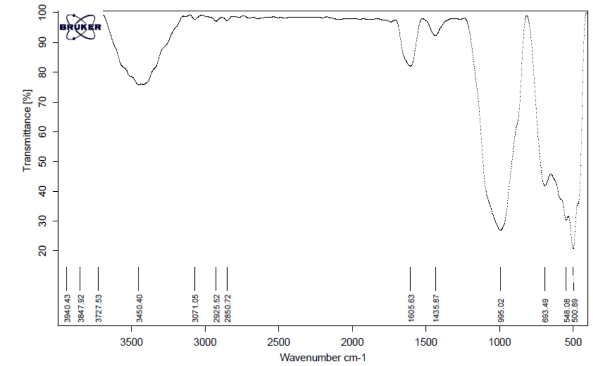
در این پژوهش نقش حلال دی متیل فرمامید در تولید و لایه‌برداری موفقیت آمیز ایلمنیت دو بعدی با خواص بهبود یافته بررسی شد. در هر مرحله مقدار مشخصی از میکروذارت ایلمینت در mL ۲۰۰ از حلال مورد نظر پخش شده و به مدت زمان ۱۸ ساعت در دمای ثابت محیط در درون بشر در درون حمام التراسونیک قرار گرفت. در انتهای هر مرحله نمونه حاصل جمع‌آوری شد و پس از خشک شدن در آون، جهت بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی تحت آنالیزهایی نظیر XRD، SEM و FT-IR قرار گرفت.

نتایج و بحث

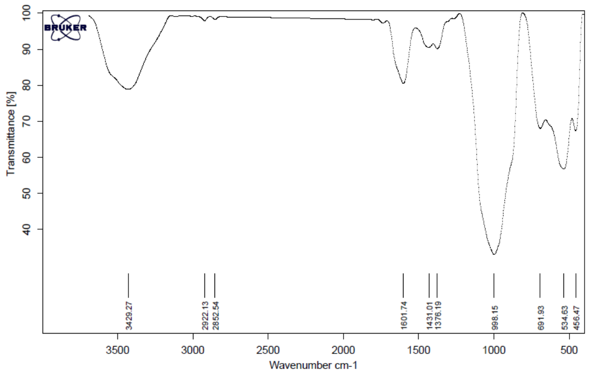
مواد دو بعدی (2D)، که گاهی اوقات به عنوان مواد تک لایه مورد اشاره قرار می‌گیرد، موادی کریستالی متشکل از یک لایه از اتم می‌باشند. این مواد در زمینه‌هایی مانند فتوولتائیک ، نیمه‌هادی‌ها ، الکترودها و تصفیه آب کاربرد دارند.

ایلمنیت یک ماده معدنی (اکسید تیتانیوم-آهن) با فرمول ایده‌آل $FeTiO_3$ است. این ماده جامد، سیاه و سفید یا خاکستری با قابلیت مغناطیسی ضعیف است. اما پس از تبدیل آن به 2D ایلمنیت تغییرات چشمگیری در خواص مغناطیسی آن ایجاد خواهد شد. از نظر تجاری، ایلمنیت مهمترین سنگ معدنی تیتانیوم است. ایلمنیت منبع اصلی دی اکسید تیتانیوم است که در انواع رنگ، جوهر چاپ، پارچه، پلاستیک، کاغذ، ضدآفتاب و مواد غذایی مورد استفاده قرار می گیرد.

در شکل ۱ و ۲ به ترتیب طیف FT-IR کانی طبیعی ایلمینت قبل و بعد از فرایند لایه‌برداری آورده شده است.



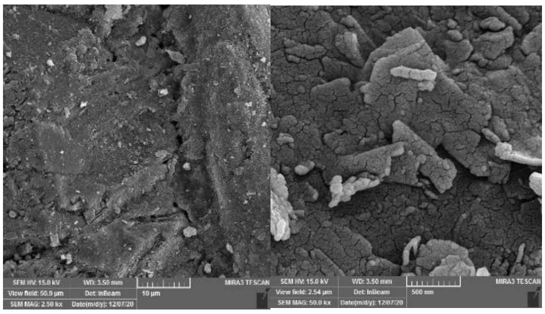
شکل ۱- طیف FT-IR کانی طبیعی ایلمنت قبل از فرایند لایه‌برداری



شکل ۲- طیف FT-IR کانی طبیعی ایلمنت بعد از فرایند لایه‌برداری

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود دو باند در محدوده‌ی ۱۶۰۱ cm^{-1} و ۳۴۲۹ cm^{-1} و در شکل ۲ باندهای محدوده‌ی ۱۶۰۵ cm^{-1} و ۳۴۵۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی گروه OH- می‌باشد. این دو باند نشان دهنده حضور آب مولکولی و هیدراته بودن رسوب حاصل هم درقبل و هم بعد از فرایند لایه‌برداری است. باند مشاهده شده در محدوده ۶۹۱ cm^{-1} (شکل ۱) و ۶۹۳ cm^{-1} (شکل ۲) مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O-Ti می باشد. همان گونه که در طیف FT-IR در مورد کانی ایلمنیت قبل و بعد از فرایند لایه برداری مشاهده می‌شود با توجه به عدم تغییر در باندهای مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که فرایند لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع هیچ‌گونه تغییری در گروه‌های عاملی و پیوندهای اصلی در رسوب مورد نظر به وجود نیاورده است و این فرایند رسوب را دستخوش تغییرات اساسی از نظر ساختار و به تبع آن خواص شیمیایی نکرده است.

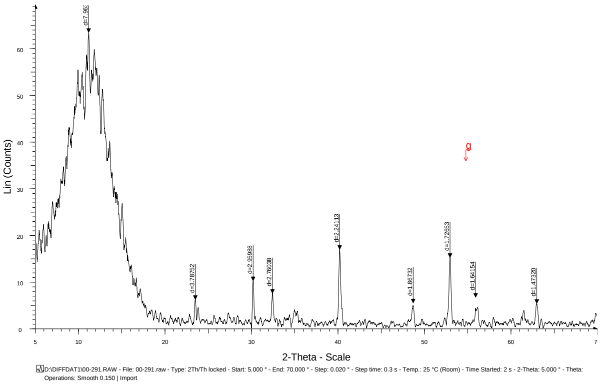
تصاویر میکروسکوپ الکترونی(SEM) پودر ایلمینت قبل از فرایند لایه‌برداری با مقیاس ۱۰ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر در شکل ۳ ارائه شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی(SEM) پودر ایلمینت بعد از فرایند لایه‌برداری فیزیکی با مقیاس ۱۰ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر در شکل ۴ ارائه شده است. همانگونه که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی(SEM) مشخص هست در لایه-برداری فاز مایع (LPE) ذرات ایلمینت پوسته‌های ایلمینیت با استفاده از عوامل واسطه که مولکول‌هایی هستند که خود را بین لایه‌ها قرار می‌دهند در محلول پخش می‌شوند که از به هم پیوستن نانو ذرات ایلمینت پوسته‌های ایلمینیتی در مقیاس میکرون تشکیل شده‌اند و پراکندگی پایداری در ذرات ایلمینیت مشاهده می گردد.



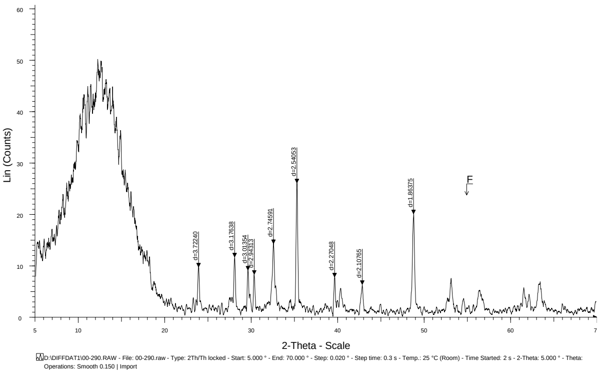
شکل ۳- تصویر SEM کانی طبیعی ایلمنت قبل از فرایند لایه‌برداری

شکل ٤- تصویر SEM کانی طبیعی ایلمنت بعد از فرایند لایه‌برداری

در شکل۵ و ۶ به ترتیب الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ایلمینت قبل و بعد از فرایند لایه‌برداری فیزیکی را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، XRD هر دو نمونه دارای پیک‌های مشخصه این کانی هستند. این الگوها شامل یک طیف با تعداد پیک‌های کم، پیک‌های تیز و متقارن در زوایای کم و پیک‌های نسبتاً پهن و نامتقارن در زوایای بالا بعد از فرایند لایه‌برداری هستند، که این خصوصیات ویژگی‌های اصلی الگوی XRD کانی‌ها با ساختار لایه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس ایلمینت قبل از فرایند لایه‌برداری



شکل ٦- الگوی پراش پرتو ایکس ایلمینت بعد از فرایند لایه‌برداری

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر برای اولین بار از کانی طبیعی ایلمینت با سایز میکرو در حضور امواج التراسونیک و حلال دی‌متیل‌فرمآمید اقدام به تهیه نانوصفحات ایلمینیت شد. در این مطالعه با استفاده از روشی اقتصادی و مقرون به صرفه اقدام به تولید نانولایه‌های دو بعدی در مقدار وسیع شد. روش پیشنهادی در این کار پژوهشی می‌تواند به عنوان روشی بالقوه با کارایی زیاد برای تولید انبوه سایر مواد دوبعدی از مواد اولیه آن مورد استفاده قرار گیرد [۱۲]. استفاده از نیروهای سرشی و شیاری التراسونیک سبب شکستن نیروهای بین لایه‌ای و جدا شدن لایه‌ها می‌شود و پراش پرتو ایکس به خوبی نشان می‌دهد که استفاده از این فرایند سبب تخریب حالت کریستالی نمونه اولیه نشده است و پودر حاصل از فرایند لایه برداری مطابق طیف پراش پرتو ایکس در شکل ۶ همانند نمونه اولیه قبل از فرایند لایه‌برداری (شکل ۵) دارای حالت کریستالی است. جهت اثبات تولید نانو صفحات لایه‌ای، مورفولوژی نمونه با تصاویر SEM در مقیاس مختلف قبل و بعد از فرایند لایه‌بردارییی تهیه و مورد بررسی قرار گرفت.

مقایسه تصاویر SEM در قبل و بعد از فرایند لایه‌برداری به خوبی تشکیل پوسته‌های ایلمنیتی در مقیاس میکرون را نشان می‌دهد که پراکندگی پایداری را ایجاد کرده‌اند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روش لایه برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج التراسونیک و حلال آلی روشی غیر تخریبی، سبز و مقرون به صرفه برای تولید نانوصفحات ایلمینت محسوب می‌شود.

منابع

[1] Masoumi Z., Tayebi M., Lee B.-K., Ultrasonication-assisted liquid-phase exfoliation enhances photoelectrochemical performance in α-Fe2O3/MoS2 photoanode, *Ultrason. Sonochem. 72:* 105403-105449 (2021).

[2] Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N., Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science 340:* 1226419 (2013).

[3] Tyurnina A.V., Tzanakis I., Morton J., Mi J., Porfyrakis K., Maciejewska B.M., Grobert N., Eskin D.G., Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study, *Carbon 168:* 737-747 (2020).

[4] Zhou Z., Li L., Liu X., Lei H., Wang W., Yang Y., Wang J., Cao Y., An efficient water-assisted liquid exfoliation of layered MXene ($Ti_3C_2T_x$) by rationally matching Hansen solubility parameter and surface tension, *Journal of Molecular Liquids 324:* 115116 (2021).

[5] Munonde T.S., Zheng H., Nomngongo P.N., Ultrasonic exfoliation of NiFe LDH/CB nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis, *Ultrason. Sonochem. 59:* 104716 (2019).

[6] Tian W., Gao Q., VahidMohammadi A., Dang J., Li Z., Liang X., Hamedi M.M., Zhang L., Liquid-phase exfoliation of layered biochars into multifunctional heteroatom (Fe, N, S) co-doped graphene-like carbon nanosheets, *Chem. Eng. J.* 127601 (2020).

[7] Yang X., Chen Z., Fang J., Yang Q., Zhao W., Qian X., Liu C., Zhou D., Tao S., Liu X., Efficient exfoliation to MoS2 nanosheets by salt-assisted refluxing and ultrasonication with photocatalytic application, *Mater. Lett. 255:* 126596 (2019).

[8] Liu Y., Li R., Study on ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation for preparing graphene-like molybdenum disulfide nanosheets, *Ultrason. Sonochem. 63:* 104923 (2020).

[9] Coleman J.N., et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science 331:* 568-571(2011).

[10] Ghanbari H., Shafikhani M.A., Daryalaal M., Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects evaluation, *Ceram. Int. 45:* 20051-20057 (2019).

[11] Vacacela Gomez C., Guevara M., Tene T., Villamagua L., Usca G.T., Maldonado F., Tapia C., Cataldo A., Bellucci S., Caputi L.S., The liquid exfoliation of graphene in polar solvents, *Appl. Surf. Sci. 546:* 149046 (2021).

[12] Gu X., Zhao Y., Sun K., Vieira C.L.Z., Jia Z., Cui C., Wang Z., Walsh A., Huang S., Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene, *Ultrason. Sonochem. 58:* 104630 (2019).

Physical Peeling Using Ultrasonic Waves in the Liquid Phase from the Natural Mineral Titanium Oxide-Iron (Ilmenite)

Hamideh Haghighat *, Mehrangiz Fathinia

Assistant Professor of Chemistry Education, Farhangian University, Tabriz, Iran

Abstract*:*

In the present study, for the first time, ilmenite nanosheets were prepared from micro-size natural mineral ilmenite in the presence of ultrasonic waves and dimethylformamide solvent. This process of physical peeling in the liquid phase in the presence of ultrasonic waves is called. This method has been significantly developed in recent years due to the mass production of nanostructures from primary minerals and also due to its cost-effectiveness. Conversion of raw material from micro to nano size is very important and vital in the industry due to increasing the surface area of the material, increasing the chemical resistance and rapid electron transfer and high electrical conductivity, because chemical synthesis methods of nanomaterials are very expensive and time consuming. . Two-dimensional materials, or nanosheets (2DM), which can be produced by exfoliating bulk crystals from laminated materials, exhibit unique optical and electrical properties and transform them into elements. It becomes attractive for a wide range of technological applications. Therefore, in this research work, for the first time, the physical peeling method in the liquid phase in the presence of ultrasonic waves and organic solvent was used as a very green and cost-effective method for the production of illuminating nanosheets. In the second stage, all physical and chemical properties of nanosheets prepared by XRD, SEM and FT-IR analyzes were investigated.

Keywords: Physical exfoliation; Ultrasonic waves; Natural ilmenite mineralization; Organic solvents

*Corresponding author: h.haghighat@cfu.ac.ir

مقاله ۱۱۹۷

بررسی اثر تابش فرابنفش بر خواص رنگرزی نخ پشمی با رنگزای طبیعی جاشیر

مریم رشیدی زرندی[۱]، سیامک صفاپور[۱]، سید هادی سیدسعادتی[۱]، مجید مظهرقراملکی*[۱،۲]

۱- دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *الیاف پشم به دلیل داشتن لایه‌ی چربی و اتصالات عرضی دی‌سولفیدی در سطح، خاصیت آبگریزی دارند. برای افزایش جذب و ثبات رنگ آن‌ها، لازم است که تحت عملیات اصلاح سطح قرار بگیرند. در این کار پژ.هشی روش اصلاح سطح با تابش فرابنفش به عنوان روشی غیر مخرب، ارزان قیمت و دوست‌دار محیط زیست انتخاب گردید. هدف از این تحقیق مطالعه‌ی اصلاح سطح الیاف پشم با تابش فرابنفش است که توسط دو منبع نوری UVB و UVC انجام پذیرفته و اثر آن بر خواص رنگرزی با رنگزای طبیعی جاشیر مورد مطالعه قرار گرفته و با الیاف خام مقایسه گردید. الیاف پشم در مدت زمان‌های مختلف تحت تابش UVB و UVC قرار داده شدند و تأثیر آن بر بهبود رنگرزی و بهینه‌سازی پارامترهای غلظت رنگزا (٪ owf ۷۵،۵۰،۲۵و ۱۰۰)، دما (۹۵، ۸۰، ۶۵ درجه سانتی گراد) و زمان (۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که الیاف اصلاح شده با UVB در مدت زمان تابش۸۰ ساعت و UVC در مدت زمان تابش ۴۰ ساعت بیشترین میزان جذب رنگ را نسبت به نمونه‌های خام داشتند.*

واژه های کلیدی: *پشم، تابش فرابنفش، رنگرزی، رنگزای طبیعی جاشیر*

مقدمه

به دلیل نگرانی عمومی در مورد مسائل بهداشتی و حفاظت از محیط زیست، در تحقیقات و توسعه‌ی رنگرزی توجه بیشتری به مواد رنگزای دوست‌دار محیط زیست و غیر سمی داده شده است. رنگزاهای طبیعی مشتق شده از گیاهان، حیوانات، باکتری‌ها و قارچ‌ها به دلیل تجزیه بیولوژیکی و واکنش‌های آلرژیک کم، سازگاری زیست محیطی، ایمن و تجدیدپذیر بودن نسبت به رنگزاهای شیمیایی اهمیت ویژه ای در رنگرزی الیاف مختلف دارند. از پشم به عنوان یکی از محبوب‌ترین الیاف طبیعی معمولاً در فرش‌های دستباف استفاده می‌شود. وجود فلس‌های آبگریز بر روی سطح الیاف پشم، انتشار مولکول‌های رنگزا را دشوار می‌کند. این مشکل در هنگام استفاده از رنگزاهای طبیعی روی پشم به دلیل تمایل کم این رنگ‌ها به الیاف پروتئینی، بارزتر می‌شود [۱]. از دیرباز برای رنگرزی الیاف، رنگزاهای طبیعی مورد استفاده قرار می‌گرفتند. با کشف و تولید رنگزاهای مصنوعی در اواسط قرن نوزدهم به دلیل سهولت، ارزان بودن و دسترسی آسان به آنها، رنگزاهای طبیعی جایگاه خود را در صنعت فرش از دست دادند. کاربرد طولانی مدت از مواد رنگزای شیمیایی افزون بر مزایای آنها، معایبی نظیر

*majid_mazhar91@aut.ac.ir

ایجاد سمیت، آلایندگی محیط زیست، تهدید سلامت انسان و آزادسازی مواد سرطان‌زا بر اثر تجزیه‌ی پساب رنگزاهای شیمیایی و همچنین بروز حساسیت‌های پوستی در مصارف پوششی را در پی داشته است. رنگزاهای طبیعی نیز دارای محدودیت‌هایی مانند ثبات رنگی پایین و تمایل کم به الیاف، مشکل بودن رنگ همانندی و ... هستند اما به دلیل ویژگی‌های غیر مخرب نظیر سازگاری با محیط‌زیست، تجدیدپذیر بودن، داشتن فام‌های ملایم رنگی و ایجاد هارمونی مناسب جایگزین مناسبی برای رنگزاهای شیمیایی می‌باشند که در سال‌های اخیر استفاده مجدد از آنها در حال گسترش است. جاشیر گیاهی بومی است که به دلیل ارزان و در دسترس بودن به عنوان خوراک دام استفاده می‌شود. این گیاه منبع غنی از آنتی‌اکسیدان بوده و کاربردهای دارویی و صنعتی نیز دارد که متاسفانه در ایران کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در پزشکی بعضی از گونه‌های جنس Prangos سنتی به عنوان بادشکن، ملین، مقوی معده، نیرو دهنده، ضد نفخ، ضد انگل، ضد قارچ و ضد باکتری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این گیاه بعد از اسپرک از پرمصرف‌ترین رنگزاهای طبیعی زرد به شمار می‌رود. این گیاه در مناطق مرکزی ایران برای رنگرزی پشم و ابریشم مورد استفاده قرار می‌گیرد و دارای مواد رنگزای فلاونوئیدی گوناگونی می‌باشد. از جمله مشکلات رنگرزی با این گیاه، جذب رنگ کم و ثبات نوری پایین است که نیازمند یافتن روشی مناسب جهت برطرف کردن این عیوب می‌باشد. اصلاح سطح الیاف می‌تواند با افزایش زبری سطح و ایجاد گروه‌های عاملی جدید در سطح الیاف، رفتار رنگرزی آنها را افزایش داده و منجر به افزایش انرژی سطح و ترشوندگی و انتشار بهتر مولکول‌های رنگزا شود. لیزر، تابش پرتو الکترون و اصلاح با پلاسما، تابش گاما، تابش فرابنفش و... نمونه‌هایی از فرآیندهای اصلاح سطح برای افزایش خواص رنگرزی الیاف به شمار می‌روند [۲].

علاقه به روش‌های اصلاح الیاف دوست‌دار محیط زیست در سال‌های اخیر به دلیل افزایش آگاهی از مسائل زیست محیطی در سطح جهانی افزایش یافته است. این امر مستلزم تغییر جهت تولید منسوجات با استفاده از روش‌های رنگرزی و تکمیل سازگار با محیط زیست با استفاده از مواد شیمیایی سبز و با صرفه‌جویی در مصرف آب بدون افزایش هزینه تولید است. در نتیجه، اصلاح سطح الیاف با استفاده از روش‌های خشک مطلوب‌تر از روش‌های شیمیایی مرطوب است که به مقدار قابل توجهی آب و مواد شیمیایی مختلف نیاز دارند. اصلاح‌های سطح خشک را می‌توان با پلاسمای دمای پایین، فراصوت و تابش فرابنفش بدست آورد. روش اصلاح پلاسما و فراصوت به تجهیزات نسبتاً گران و پیچیده‌ای نیاز دارند در صورتی که تابش فرابنفش یک روش ارزان و ساده است که نیاز به تجهیزات پیچیده‌ای ندارد و اصلاح سطح الیاف با آن می‌تواند قابلیت ترشوندگی، جذب رنگ و ثبات آن را در دمای پایین بهبود بخشد.

با توجه به مطالعات انجام شده روش اصلاح سطح با تابش فرابنفش تأثیر مثبتی بر خصوصیات الیاف و رنگزا می‌گذارد. همچنین از روش اصلاح سطح با تابش فرابنفش برای بهبود خواص رنگرزی نخ پشمی استفاده می‌گردد.

بخش تجربی

مواد و روش ها

در این مطالعه از نخ پشمی سفید چهار لا ۲۰۰ تکس برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد. همچنین از پودر گیاه جاشیر به عنوان رنگزای طبیعی که از منابع تجاری عرضه مواد رنگزای طبیعی موجود در استان آذربایجان شرقی تهیه شده بود استفاده گردید. جهت اصلاح الیاف از لامپ UVB (18 W/009UV، ساخت شرکت NARVA آلمان، طول موج ۳۱۲ نانومتر) و UVC (TUV F17T8، ساخت شرکت PHILIPS هلند، طول موج ۲۵۴ نانومتر) استفاده شد. برای شناسایی تغییرات و گروه‌های عاملی از روش طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. همچنین قدرت رنگی الیاف توسط دستگاه

اسپکتروفتومتر انعکاسی با منبع نوری D65 و مشاهده کننده‌ی استاندارد ۱۰ درجه در محدوده‌ی طول موج ۳۶۰ تا ۷۵۰ نانومتر، اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی و مشاهده‌ی تغییرات سطحی ایجاد شده بر روی الیاف پشم اصلاح شده توسط تابش‌های UVB و UVC و مقایسه‌ی آن با سطح الیاف پشم خام، تصاویر توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شد. برای اندازه‌گیری ثبات شستشویی هر یک از نمونه‌های خام و اصلاح شده از روش استاندارد ISO105 -C2S:1994(E) استفاده شد. ثبات نوری هر یک از نمونه‌های خام و اصلاح شده با شرایط بهینه، با استفاده از لامپ D65 اندازه‌گیری شده و از معیار آبی که اعداد آن بین ۱ تا ۸ متغیر است برای بررسی ثبات نوری استفاده شد. همچنین ثبات سایشی نمونه‌ها طبق استاندارد ISO 105-X12:2001 در دو حالت تر و خشک مورد ارزیابی قرار گرفت.

شرایط آزمایش

برای از بین بردن ناخالصی‌های موجود در پشم و حصول رنگرزی یکنواخت، الیاف قبل از فرآیند اصلاح و رنگرزی شسته شدند. برای این منظور نمونه‌های ۱ گرمی پشم در حمامی حاوی ۲ g/l صابون غیر یونی با L:R⟵۱:۴۰ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد شسته شده و در دمای اتاق خشک شدند.

برای انجام عملیات اصلاح سطح، نمونه ها در فاصله‌ی ۵ سانتی‌متری از لامپ‌ها تحت تابش قرار گرفتند. زمان اصلاح الیاف پشم بر اساس نوع منبع نوری در جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱- ساعت‌های اصلاح با تابش فرابنفش

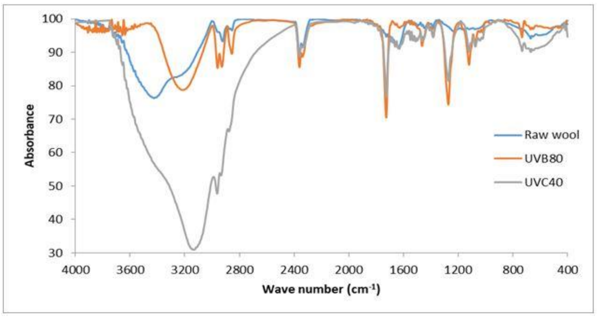
(ساعت) UVB	۵	۱۰	۲۰	۴۰	۸۰	۱۶۰
(ساعت) UVC	۵	۱۰	۲۰	۴۰	۸۰	-

رنگرزی سه نمونه‌ی پشم خام، پشم اصلاح شده با UVB و UVC با غلظت ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد پودر رنگزای جاشیر (owf) در حمام‌هایی با L:R⟵۴۰:۱ و دماهای ۹۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه انجام شد پس از اتمام مراحل رنگرزی، نمونه ها آبکشی و در دمای محیط خشک شدند.

نتایج و بحث

آنالیز FTIR

به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در گروه های عاملی پشم بر اثر تابش نور UVB و UVC از روش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR استفاده شد. در شکل ۱ طیف های FTIR پشم خام به عنوان مرجع و پشم اصلاح شده با تابش UVC (۴۰ ساعت) و UVB (۸۰ ساعت) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که تابش فرابنفش باعث تغییر در پیوندهای مولکولی در سطح لیف و در نتیجه باعث ایجاد گروه های عاملی جدید می شود [۳]. پیک های موجود در نواحی cm^{-1}۱۰۰۰–۱۴۰۰ نشان دهنده اکسیداسیون سیستئین و افزایش سیستئیک اسید در پشم است، به عبارتی دیگر مربوط به گروههای گوگردی اکسید شده ی پشم است [۴]. پیک در ناحیه ی cm^{-1} ۳۱۰۰–۳۲۳۰ به ترکیبی از ارتعاشات گروههای عاملی مانند –OH و –NH2 مربوط می شود که شدت آن برای نمونه های اصلاح شده با UVC بالاتر از نمونه های اصلاح شده با UVB و پشم خام است [۵]. با افزایش شدت پیک در این منطقه می توان به تشکیل گروههای جدید هیدروکسیل روی سطح الیاف پشم اشاره کرد. تابش UV همراه با ازن تولید شده، لایه بیرونی کوتیکل الیاف پشم را اکسیده می کند و باعث تولید گروه های بیشتر هیدروکسیل در سطح آن می‌شود.

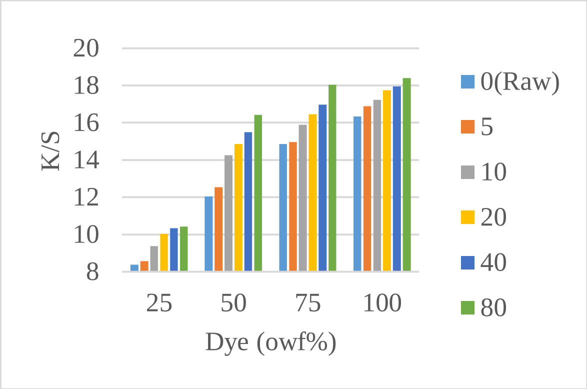


شکل ۱- طیف FTIR پشم خام، اصلاح شده با UVB(۸۰ ساعت) و UVC (۴۰ ساعت)

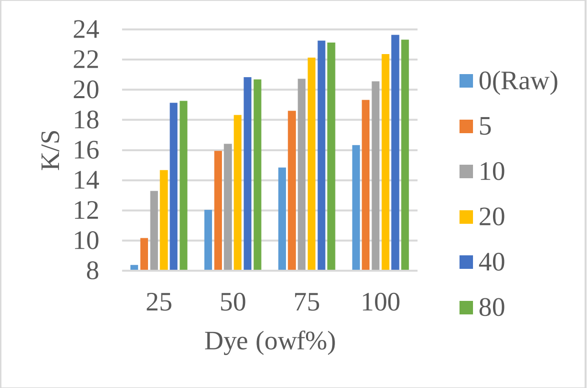
بررسی ویژگی‌های رنگرزی

تأثیر غلظت رنگزا

برای تعیین غلظت اشباع رنگزای به کار رفته بر روی الیاف پشم خام و اصلاح شده، رنگرزی با غلظت‌های مختلف مواد رنگزا انجام شد. نتایج بررسی تأثیر غلظت رنگزای جاشیر بر قدرت رنگی در شکل های ۱ و ۲ نشان می‌دهد که به طورکلی با افزایش غلظت رنگزا مقدار قدرت رنگی بر روی الیاف خام و اصلاح شده افزایش یافته است. از طرفی الیاف اصلاح شده با تابش UVB و مقایسه‌ی آنها با نمونه پشم خام در شکل ۲ نشان می‌دهد که نمونه‌های اصلاح شده، حتی در مدت زمان تابش کم به مدت ۱۰ ساعت جذب رنگ بیشتری نسبت به نمونه‌ی خام دارند، که دلیل آن افزایش گروه‌های عاملی هیدروکسیل و گروه‌های قطبی در سطح الیاف می‌باشد که باعث آبدوستی الیاف پشم می شود [۶]. همچنین در رنگرزی الیاف اصلاح شده با تابش UVB به مدت ۸۰ ساعت با غلظت رنگزای جاشیر ۷۵٪ (owf) می توان شاهد بهترین جذب رنگزا بود، زیرا با افزایش غلظت رنگزا از ۷۵٪ تا ۱۰۰٪ تأثیر چندانی در بهبود رمق کشی ایجاد نشده است. که این خود نشانگر صرفه‌جویی در استفاده از مقدار رنگزای جاشیر می‌باشد. طبق شواهد الیاف اصلاح شده با تابش UVC جذب رنگ بیشتری نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با تابش UVB و نمونه‌های خام دارند که دلیل آن بالاتر بودن سطح انرژی تابش UVC می‌باشد(شکل ۲).



شکل ۲- تأثیر غلظت‌های متفاوت رنگزا بر قدرت رنگی الیاف اصلاح شده با UVB در زمان‌های مختلف تابش، زمان ۶۰ دقیقه، دما ۹۵ درجه سانتی‌گراد



شکل۲- تأثیر غلظت متفاوت رنگزا بر قدرت رنگی الیاف اصلاح شده با UVC در زمان‌های مختلف تابش، زمان ۶۰ دقیقه، دما ۹۵ درجه سانتی گراد

اثر دمای رنگرزی

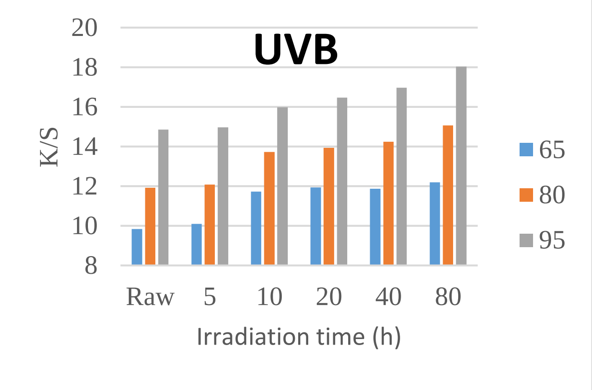
به منظور بررسی تأثیر دمای رنگرزی بر رنگرزی الیاف اصلاح شده با تابش UVB و UVC در زمان‌های مختلف تابش، نمونه‌ها در سه دمای مختلف ۶۵، ۸۰ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد رنگرزی شدند (شکل ۳ و ۴). به طور کلی این گونه برداشت می‌شود که با افزایش دمای رنگرزی و زمان تابش، جذب رنگ به مقدار چشم‌گیری افزایش می یابد. از طرفی، نتایج الیاف اصلاح شده در مقایسه با خام نشانگر این است که نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه‌های خام از جذب رنگ بیشتری برخوردار هستند. حضور لایه‌ی لیپیدی و لایه‌ی فلسی متراکمی که سطح الیاف پشم را پوشانده، باعث آبگریزی آن است به

همین دلیل مولکول‌های رنگ به سهولت نمی‌توانند به درون لیف نفوذ کنند. تابش فرابنفش که سبب حذف لایه‌ی لیپیدی و شکستن پیوندهای عرضی دی‌سولفیدی می‌شود، این امکان را به وجود می آورد که مواد رنگزا به راحتی از بین فلس‌های سطح به درون لیف نفوذ کنند[۷]. اگر این لایه برداشته نشود، به عنوان یک مانع برای نفوذ آب و رنگ به لیف عمل می کند. به طور معمول رنگزری پشم در مدت زمان طولانی و دمای جوش انجام می‌شود تا نتایج نسبتا خوب در ارتباط با مقدار نفوذ و جذب رنگ حاصل گردد، اما این شرایط ممکن است به تدریج ساختار شیمیایی پشم را تجزیه کرده و به خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی آن آسیب برساند. میزان آسیب وارده بستگی به زمان و دمای فرآیند دارد. هنگامی که پشم برای مدت زمان طولانی در دمای جوش (۱۰۰ درجه سانتی گراد) در محیط اسیدی قرار می‌گیرد (چیزی که در عمل در رنگزری پشم اتفاق می‌افتد)، ساختار لیف با هیدرولیز و تجزیه پیوندهای پپتیدی آسیب می‌بینند. میزان خسارت وارده به پشم می‌تواند با کاهش زمان رنگزری و یا بهتر از آن با کاهش دمای رنگزری به حداقل برسد [۸].

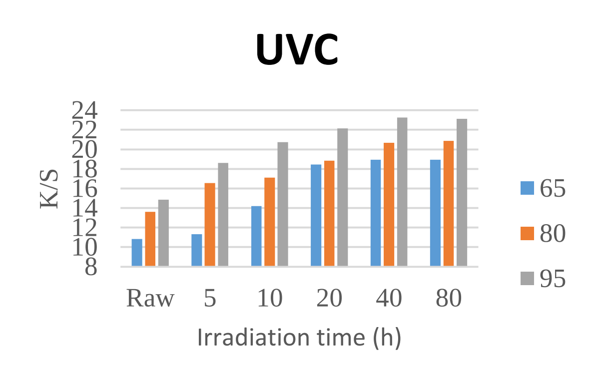
از مقایسه‌ی پشم اصلاح شده با تابش UVB (۸۰ ساعت) و رنگزری شده در دمای ۸۰°C و نمونه‌ی خام رنگزری شده در دمای ۹۵°C می‌توان دریافت که جذب رنگ تقریبا یکسانی دارند. بدین معنا که اگر الیاف در معرض تابش UVB قرار بگیرند می‌توان به مقدار ۱۵ °C دمای رنگزری را کاهش داد. بدیهی است که با کاهش دمای رنگزری می‌توان در مقدار مصرف انرژی و هزینه‌های فرآیند رنگزری صرفه‌جویی نمود و از آسیب دیدن کالا در اثر دمای زیاد جلوگیری کرد (شکل۳).

برای اثبات کاهش دمای رنگزری با تابش UV می‌توان به پشم اصلاح شده با تابش UVC (۴۰ ساعت) و رنگزری شده در دمای°C ۶۵ اشاره کرد، که جذب خیلی بیشتری نسبت به پشم خام رنگزری شده در دمای ۹۵°Cدارد. بدین معنا که اگر الیاف در معرض تابش UVC به مدت ۴۰ ساعت قرار بگیرند، دمای رنگزری را تا حدود ۳۰°Cمی‌توان کاهش داد. لازم به ذکر است که الیاف اصلاح شده با تابش UVC، چه در مدت زمان تابش و چه در کاهش دمای رنگزری به مراتب نتیجه بهتری نسبت به الیاف اصلاح شده با تابش UVB و پشم خام را نشان می‌دهد (شکل۴).

افزایش میزان جذب رنگ در الیاف عمل‌آوری شده را می‌توان به شکسته شدن پیوندهای دی‌سولفیدی موجود در الیاف و در نتیجه ایجاد رادیکال‌های آزاد نسبت داد. با توجه به بالاتر بودن انرژی تابش UVC نسبت به UVB میزان شکستگی پیوندها و در نتیجه جذب رنگ بیشتر می‌باشد [۹].



شکل۳- قدرت رنگی الیاف اصلاح شده با تابش UVB در دماهای مختلف، زمان ٦٠ دقیقه ، غلظت رنگزا ٧٥٪

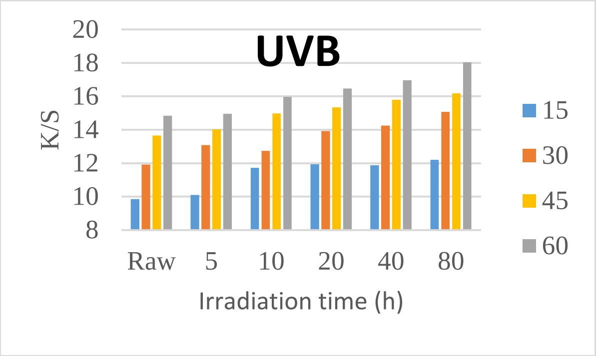


شکل٤- قدرت رنگی الیاف اصلاح شده تابش UVC در دماهای مختلف، زمان ٦٠ دقیقه ، غلظت رنگزا ٧٥٪

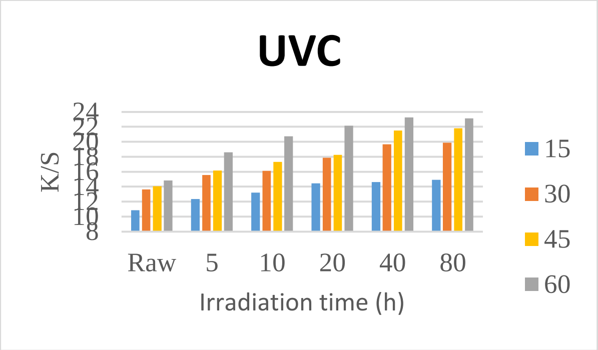
اثر زمان رنگرزی

زمان نیز از عوامل بسیار مهم و تأثیرگذار بر روی فرآیند رنگرزی است، بطوری که با افزایش زمان رنگرزی، خروج رنگزا از گیاه بیشتر شده و باعث تماس بیشتر رنگزا با الیاف و در نتیجه نفوذ ترکیبات رنگی به داخل الیاف می‌شود. به عبارتی دیگر هر چه زمان رنگرزی افزایش یابد میزان برهمکنش بین ماده‌ی رنگزا و لیف بالاتر می‌رود و مولکول رنگزا زمان بیشتری برای نفوذ به داخل الیاف را دارد که این امر سبب یکنواختی الیاف رنگرزی شده خواهد شد [۱۰].

نتایج بررسی تأثیر تغییر مدت زمان رنگرزی بر جذب رنگ توسط الیاف اصلاح شده و خام با استفاده از تابش UVC و UVB در شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد که قدرت رنگی با افزایش زمان رنگرزی افزایش می‌یابد. با توجه به شکل‌های زیر می‌توان این گونه بیان کرد که بیشترین جذب برای الیاف خام در بالاترین زمان رنگرزی ۶۰ دقیقه با کمترین زمان رنگرزی برای الیاف اصلاح شده با تابش UVB (۸۰ ساعت) به مدت ۳۰ دقیقه و الیاف اصلاح شده با تابش UVC (۴۰ ساعت) به مدت ۱۵ دقیقه برابر است. به عبارتی دیگر با اصلاح الیاف با استفاده از تابش UVC و UVB در کمترین زمان رنگرزی می‌توان جذب رنگی مشابه با الیاف خام در مدت زمان بالاتر داشت. این به دلیل افزایش خواص سطحی الیاف مانند فلس‌های کمتر، افزایش گروه‌های عاملی آبدوست و افزایش مکان‌های رنگ برای دسترسی بهتر مولکول‌های رنگزا می‌باشد. در نتیجه فرآیند رنگرزی کوتاه‌تر خواهد شد و از نظر اکولوژیکی و اقتصادی مطلوب می‌باشد [۱۱]. اما به طور کلی، با افزایش زمان رنگرزی الیافی که تحت تابش قرار گرفته‌اند جذب رنگ خیلی بیشتری نسبت به الیاف پشم خام دارند.



شکل ۵- قدرت رنگی الیاف اصلاح شده با تابش UVB در زمان‌های مختلف، دما ۹۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت رنگزا ۷۵٪



شکل ٦- قدرت رنگی الیاف اصلاح شده با تابش UVC در زمان های مختلف، دما ۹۵ درجه سانتی گراد، غلظت رنگزا ۷۵٪

نتیجه گیری

در این مطالعه برای بهبود خواص رنگرزی الیاف پشم از روش اصلاح سطح با تابش فرابنفش استفاده شد و گیاه جاشیر به عنوان رنگزای طبیعی که در گروه رنگزاهای زرد قرار دارد برای رنگرزی انتخاب شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که تابش فرابنفش باعث تغییر خواص سطحی الیاف پشم می‌شود و با ایجاد گروه‌های عاملی جدید خواص رنگرزی آن را بهبود می‌بخشد. نمونه‌های اصلاح شده با تابش فرابنفش از قدرت رنگی بیشتری نسبت به نمونه‌های خام برخوردار هستند که دلیل آن ایجاد گروه‌های عاملی جدید هیدروکسیل و شکستن پیوندهای دی‌سولفیدی الیاف پشم می‌باشد. با افزایش زمان تابش فرابنفش جذب رنگ الیاف افزایش می‌یابد که برطرف شدن لایه‌ی چربی سطح پشم در اثر انرژی تابش دلیلی بر این امر است. لازم

به ذکر است که نمونه‌های اصلاح شده با تابش UVC به دلیل داشتن انرژی بالاتر جذب رنگ بیشتری نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با تابش UVBدارند. اصلاح سطح الیاف پشم با این روش می‌تواند به منظور صرفه‌جویی در مصرف رنگزا استفاده از رنگزای جاشیر را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد. با استفاده از این روش اصلاح سطح دمای رنگرزی کاهش می‌یابد که باعث صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌گردد و مشکل آسیب دیدن الیاف در دماهای بالا برطرف خواهد شد. با استفاده از این روش اصلاح سطح زمان رنگرزی کاهش یافت که تأثیر مثبتی از نظر اکولوژیکی و اقتصادی دارد.

منابع

[۱] احمدی، بهزاد شیمی نساجی، جلد اول، اراک: انتشارت فائد(۱۳۶۴).

[2] Haji, A. Natural dyeing of wool with henna and yarrow enhanced by plasma treatment and optimized with response surface methodology. The Journal of the Textile Institute, 111(4), 467-475(2020).

[3] Millington, K. R. The use of ultraviolet radiation in an adsorbable organohalogen- free print preparation for wool and in wool dyeing: the Siroflash process. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 114(10), 286-292(1998).

[4] Church, J. S., & Millington, K. R. Photodegradation of wool keratin: Part I. Vibrational spectroscopic studies. Biospectroscopy, 2(4), 249-258(1996).

[۵] معزی, یکرنگ رافت, شجاع غیاث مقایسه خصوصیات سطحی و ساختاری الیاف پشم نسل اول و دوم گوسفندان دورگه آرخارمرینول-قزل با والدین آنها. پژوهش های عیوم - دامی (دانش کشاورزی) ۲۹ (۲) ۱۳۱ - ۱۴۰(۲۰۱۹).

[6] Chen, C., Li, M., Wang, C., Fu, S., Yan, W., & Chen, C. Meta-mordant dyeing with Camellia sinensis (L.) O. Ktze var. waldensae (SY Hu) Chang. (Yellow-bud Tea) extract for wool fabrics treated by UV radiation. Fibers and Polymers,19(6), 1255-1265(2018).

[7] Xin, J. H., Zhu, R., Hua, J., & Shen, J. Surface modification and low temperature dyeing properties of wool treated by UV radiation. Coloration Technology, 118(4), 169-173(2002).

[8] Periolatto, M., Ferrero, F. & Migliavacca, G. Low temperature dyeing of wool fabric by acid dye after UV irradiation. The Journal of The Textile Institute, 105(10), 1058-1064(2014).

[9] Lin, Z., Cao, L. F., Liu, M. M., Xie, J., Feng, D. Y., Peng, Z. Q., & Hu, Z. W. Physical and chemical changes of wool fabrics after artificial ageing. In Key Engineering Materials, 671, 59-64(2016).

[10] Moiz, A., Ahmed, M. A., Kausar, N., Ahmed, K., & Sohail, M. Study the effect of metal ion on wool fabric dyeing with tea as natural dye. Journal of Saudi Chemical Society, 14(1), 69-76(2010).

[11] Sadeghi-Kiakhani, M., & Safapour, S. Salt-free reactive dyeing of the cotton fabric modified with chitosan-poly (propylene imine) dendrimer hybrid. Fibers and Polymers, 16(5), 1075-1081(2015).

Influence of the UV Radiation on Dyeing of Wool Yarn Using Prangos Ferulacea

Maryam Rashidi-Zarandi [a], Siyamak Safapour [a], Seyed Hadi Seyed Saadaty [a], Majid Mazhar [b,*]

[a] *Crpet Faculty, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran*

[b] *Chemistry group, Basic Science Faculty, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

Wool fibers have hydrophobic properties due to their fat layer and disulfide crosslinks on the surface. To increase its absorption and color stability, it needs to be affected by surface modification. To reduce environmental risks in the dyeing industry and other related industries, the use of harmful technologies and chemicals is reduced, and as a result, clean technologies and natural materials are required. In this project, the surface modification method with ultraviolet radiation was selected as a non-destructive, low cost and environmentally friendly method. The purpose of this study is to investigate the modification of the surface of wool fibers by ultraviolet radiation, which has been done by two light sources, UVB and UVC. In addition, UV-modification effects on dyeing properties with natural dye of Prangos Ferulate were investigated and compared with unmodified fibers. To start, the wool fibers were exposed to UVB and UVC at different times and its effect on the improvement and optimization of dye concentration parameters (25,50,75,100% OWF), temperature (95, 80, 65 ° C), and time (60, 45, 30, 15 minutes) were examined. The results showed that UVB-modified fibers with 80 hours of irradiation and UVC with 40 hours of irradiation had the highest dye absorption compared to unmodified samples.

Keywords: Wool yarn; UV Irradiation; Dyeing; Prangos ferulacea (Jashir); natural dye

---

*Corresponding author: majid_mazhar91@aut.ac.ir

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقاله ۱۱۹۸

رنگرزی دوستدار محیط زیست پشم باعصاره گیاه بادرنجبویه و بررسی خواص رنگی و ثباتی آن

مجید مظهرقراملکی[۱]، سیامک صفاپور*[۲]، فاطمه لیاقت[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
۲- دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز

چکیده: *برای افزایش گستره فام های رنگی در منسوجات به خصوص در صنعت فرش نیاز است که از رنگزاهای جدید و گوناگونی به خصوص رنگ های طبیعی که دوستدار محیط زیست می باشند، استفاده گردد در این بین شناسایی گیاهان رنگزا از جایگاه بسیار ویژه ایی برخودار می باشند که هر یک از قسمت های گوناگونی چون برگ، ساقه، ریشه، پوست،گل و دانه بدست می آیند. هدف اصلی این پژوهش استفاده از یک رنگزای نوین و دوستدار محیط زیست به نام بادرنجبویه با نام علمی Melissa officinalis از تیره نعناییان می باشد که با به کار گیری از آن میتوان به عنوان یک رنگزای جدید بروی پشم با استفاده از دندانه های فلزی مختلف به روش پیش دندانه به طیف وسیعی از رنگ های گوناگون دست یافت. با اندازه گیری تمامی پارامتر های رنگی و ثبات های مختلف نمونه ها، می توان گفت که این رنگزا از ثبات شستشویی خوب تا متوسط و ثبات نوری متوسطی نیز برخوردار می باشد و قدرت رنگی نمونه های رنگرزی شده با دندانه های مختلف به ترتیب حاکی از آن بودند که دندانه دی کرومات پتاسیم، مس و سولفات آلومینیوم دارای بالاترین قدرت رنگی و دندانه کلرید روی و سولفات کبالت دارای کمترین قدرت رنگی نیز می باشند.*

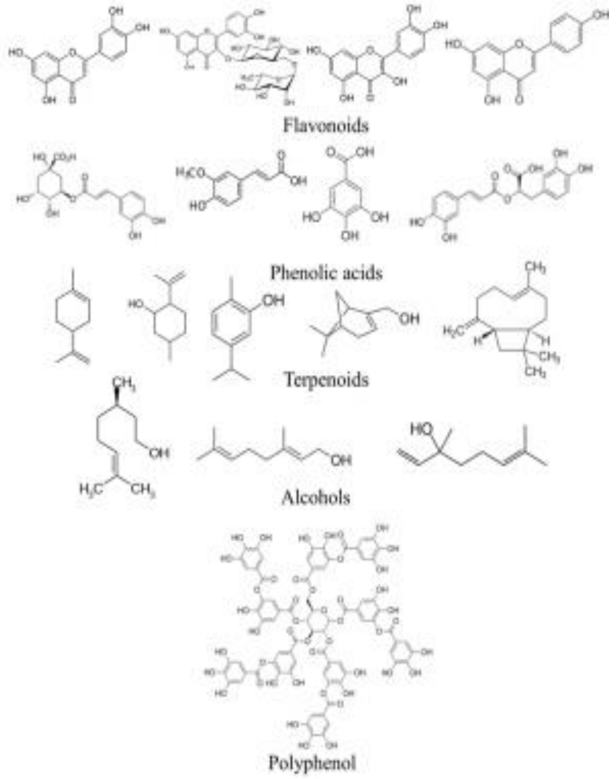
واژه های کلیدی: *رنگزای طبیعی، رنگرزی دوستدار محیط زیست، گیاه بادرنجبویه، پشم، ثبات رنگی*

مقدمه

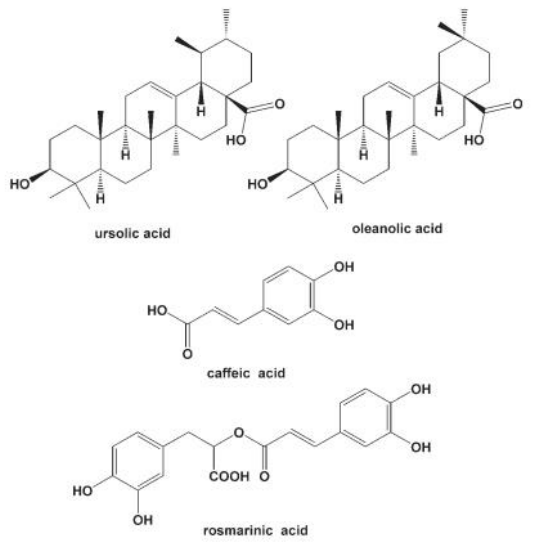
امروزه رنگرزی منسوجات طبیعی و مصنوعی به عنوان یکی از مهم ترین فرایند های آلاینده محیط زیست در نظر گرفته می شوند، زیرا این فرآیند شامل استفاده گسترده از رنگ های مصنوعی است که مسئول انتشار مواد شیمیایی بالقوه در منابع آبی و محیط زیست می باشند.[۱] منسوجات رنگی که عموما با رنگ های آزو و آنتراکینون رنگ می شوند، دارای اثرات مخرب بر محیط زیست می باشند و پس از تماس نزدیک با پوست باعث واکنش های آلرژیک، مسمویت و سرطان زائی می گردند. در این بین، با افزایش نگرانی های زیست محیطی و بهداشتی، رنگ های طبیعی غیر سمی و سازگار با محیط زیست به عنوان جایگزین مناسب برای رنگ های مصنوعی مطرح می شوند[۲, ۳]. از آن جا که رنگ های مصنوعی در تقابل با رنگ های طبیعی دارای ویژگی هایی همچون درخشندگی زیاد، ثبات خوب، تکرار پذیری بالا وهزینه کم می باشند، باعث شده که استفاده از آن ها رو به گسترش باشد اما در سال های اخیر، رنگ

*s.safapour@tabriziau.ac.ir

های طبیعی با دلایل زیر، دوباره توانسته اند باعث جلب نظر مردم و استفاده روز افزون از آنها شوند. رنگ های طبیعی از منابع تجدید پذیری مانند قسمت های مختلف گیاهان چون برگ، ساقه، ریشه، گل و دانه و حشرات بدست می آیند در حالیکه رنگ های مصنوعی از منابع نفتی و زغال سنگ تهیه می شوند که باعث به وجود آمدن بحران در منابع انرژی می گردند[۴, ۵]. علاوه بر این، در مقایسه با رنگ های مصنوعی، رنگ های طبیعی عملکرد و تجزیه پذیری زیستی و سازگاری بهتری را با محیط از خود نشان می دهند[۶]. رنگ های طبیعی به طور کلی در حضور یک ماده واسطه به نام دندانه به کار گرفته می شوند که این دندانه های فلزی باعث تشکیل پیوند کئوردینانسی در درون لیف میگردند. پیوند های شیمیایی تشکیل شده بین مولکول های رنگ و دندانه های فلزی گوناگون باعث به وجود آمدن طیف وسیعی از رنگ های مختلف بر روی الیاف و منسوجات می شوندکه رنگ نهایی به وجود آمده به عواملی چون ترکیبات شیمیایی موجود در ساختار رنگزا، نوع دندانه به کار گرفته شده و pH حمام رنگرزی وابسته می باشد [۷].گیاه بادرنجبویه با نام علمی Melissa officinalis که با نام های دیگری چون فرنجمشک، وارنگ بو و آبتل نیز شناخته می شود، گیاهی است پایا از تیره نعناییان که به طور گسترده در ایالات متحده آمریکا، اروپا، منطقه مدیترانه و شمال ایران کشت می شود[۸]. از گذشته تا به امروز از این گیاه در طب سنتی به طور گستر ده ایی در درمان بسیاری از اختلالات روانی مانند اختلالات خواب عصبی، استرس، اضطراب و افسردگی استفاده می شود[۹]. این گیاه همچنین دارای عملکرد های ضد التهابی، آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی نیز می باشد که برای درمان نارسایی های قلبی، آسم واختلالات گوارشی مانند اسپاسم و نفخ به کار گرفته می شود. عصاره بادرنجبویه دارای ترکیبات شیمیایی نظیر اسانس های روغنی، ترپینوئیدها، ترکیبات پلی فنولیک مانند فلاونوئید ها، رزماریک اسید و تانن است که بسیاری از فعالیت های دارویی این گیاه عمدتا به ترکیبات فنلی و فلاونوئیدی آن نسبت داده شده است[۱۰, ۱۱]. هدف از این پژوهش استفاده از گیاه بادرنجبویه به عنوان یک منبع جدید رنگزای طبیعی همراه با دندانه های فلزی سولفات آلومینیوم، کلرید قلع، سولفات آهن، سولفات مس، دی کرومات پتاسیم، سولفات کبالت، کلرید نیکل و کلرید روی به روش پیش دندانه برروی پشم و بررسی خواص رنگی و ثباتی آن نیز می باشد.



شکل ۱ ترکیبات شیمیایی موجود در گیاه بادرنجبویه[۱۲]



شکل ۲ ترکیبات شیمیایی استخراج شده از گیاه بادرنجبویه با متانول[۱۳]

بخش تجربی

مواد و دستگاه ها

در این پژوهش، از نخ پشمی مرینوس دو لا ۲۰۰ تکس، گیاه بادرنجبویه که از استان آذربایجان شرقی تهیه، تمییز و خشک گردیده، سولفات مضاعف آلومینیوم پتاسیم(زاج سفید) ($KAl(SO_4)_2$)، کلرید قلع ($SnCl_2.2H_2O$)، سولفات آهن ($FeSO_4.5H_2O$)، سولفات مس ($CuSO_4.5H_2O$)، دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$)سولفات کبالت ($CoSO_4.7H_2O$)، کلرید نیکل ($NiCl_2.6H_2O$) و کلرید روی ($Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$)، اسید سولفوریک ۴٪ تهیه شده از شرکت مرک آلمان و شوینده آنیونیک برای شستشوی کالا استفاده شده است.

روش آزمایش

آماده سازی نخ پشمی

در این مرحله ابتدا نخ های پشمی به همراه شوینده آنیونیک به مقدار ۳ گرم بر لیتر در حجم حمام L:R برابر ۴۰:۱ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه شستشو داده شده وسپس از حمام خارج گشته، آبکشی و خشک گردیده تا عاری از هرگونه واکس، مواد چربی و گرد و خاک گردند.

دندانه دهی

از آن جا که یکی از موانع استفاده از رنگ های طبیعی پایین بودن ثبات، عدم تنوع فام رنگی و میل جذبی پایین رنگزاها به الیاف می باشد، بدین منظور استفاده از مواد واسطه تحت عنوان دندانه، که اکثرا نمک های فلزی می باشند، از آن ها برای افزایش میل جذبی ماده رنگزا و استحکام پیوند بین رنگزا و لیف و ایجاد تنوع فام رنگی استفاده می شود[۱۴]. در این جا دندانه دادن نمونه های پشمی به صورت پیش دندانه با دندانه های گوناگون با مقادیر متفاوت که در جدول ۱ آمده است با نسبت حجم حمام به وزن کالا (L:R) برابر ۵۰:۱ در دمای جوش به مدت ۴۵ دقیقه انجام می شود.

جدول ۱ میزان دندانه های مصرفی در عملیات پیش دندانه

دندانه	میزان درصد استفاده شده نسبت به وزن کالا
سولفات آلومینیوم پتاسیم	۵٪
سولفات آهن	۵٪
سولفات مس	۵٪
کلرید قلع	۳٪
دی کرومات پتاسیم	۱٪
سولفات کبالت	۵٪
کلرید نیکل	۵٪
کلرید روی	۵٪

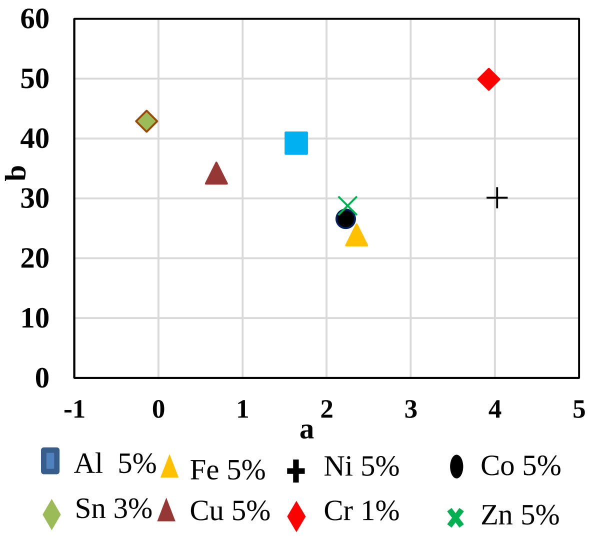
رنگرزی

عملیات رنگرزی برای نمونه های پشمی پیش دندانه شده به صورت زیر انجام گرفت که ابتدا گیاه بادرنجبویه پس از تمییز شدن، در هوای آزاد کاملا خشک و سپس پودر شده تا استفاده از آن در حین عملیات رنگرزی آسان تر شود. سپس نمونه های دندانه دار شده هر کدام جداگانه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد وارد حمام حاوی ۷۵٪ رنگزا و ۴٪ اسید سولفوریک با نسبت حجم حمام به وزن کالای (L:R) برابر ۴۰:۱ شده و دمای حمام رنگرزی در مدت ۳۰ دقیقه به جوش رسانیده و به مدت ۴۵ دقیقه در این دما عملیات رنگرزی صورت می گیرد.

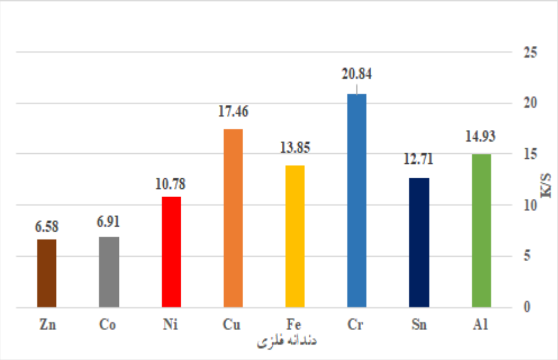
بحث و نتایج

به منظور بررسی، داده های تغییرات فام و ویژگی های رنگی نمونه های رنگرزی شده با عصاره بادرنجبویه به همراه دندانه های متفاوت با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر انعکاسی در

جدول ۲ آورده شده است که با توجه به این جدول مشاهده می شود با تغییر دندانه مصرفی در شرایط ثابت رنگرزی و استفاده برابر رنگزا در تمامی نمونه های رنگرزی شده، پارامتر های رنگی مانند خلوص رنگی (C*)، میزان روشنایی (L*) و فام رنگی (h°) تغییر می کنند هچنین پارامتر های a و b که مولفه های شناسایی رنگ می باشند در شکل ۳ قابل مشاهده می باشند. با تغییر دندانه های استفاده شده در این پژوهش، میزان قدرت رنگی نمونه ها (K/S) نیز با یکدیگر متفاوت می باشد که در شکل ۴ میتوان آن ها را مشاهده کرد. در واقع این تغییر رنگ و قدرت رنگی نمونه های مختلف ناشی از ایجاد کمپلکس یون فلزی دندانه استفاده شده با مولکول رنگزا می باشد که در نهایت یون های فلزی دندانه، با گروه های هیدروکسی موجود در رنگزا تشکیل پیوند می دهند و اثر یون های فلزی بر مولکول های رنگساز رنگزا باعث تغییر رنگ و شیفت رنگی نیز می گردند[۱۵]. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، با توجه به دندانه های مصرفی هر نمونه با مقدار برابر رنگزا و شرایط یکسان رنگرزی به ترتیب می توان گفت نمونه های دندانه دی کرومات پتاسیم، سولفات مس و سولفات مضاعف آلومینیوم پتاسیم دارای بیشترین و دندانه های کلرید روی و سولفات کبالت دارای کمترین میزان قدرت رنگی می باشند.



شکل ۳- مختصات رنگی نمونه های نگرزی شده با دندانه های متفاوت به همراه ۷۵٪ رنگزا بادرنجبویه



شکل ٤-قدرت رنگی (K/S) نمونه های رنگرزی شده با دندانه های متفاوت به همراه ۷۵٪ رنگزا بادرنجبویه

جدول ۲ ویژ گی های رنگی نمونه رنگرزی شده با رنگزا بادرنجبویه ۷۵٪

نمونه	L*	C*	h°	طیف رنگی
سولفات آلومینیوم پتاسیم –۵٪	۶۶/۸۳	۳۹/۲۵	۸۷/۶۱	
کلرید قلع- ۳٪	۷۲/۷۶	۴۲/۸۷	۹۰/۱۹	
دی کروات پتاسیم-۱٪	۵۶/۱۷	۵۰/۰۲	۸۵/۵۰	
سولفات آهن-۵٪	۵۲/۶۵	۲۳/۹۸	۸۴/۳۶	
سولفات مس-۵٪	۵۶/۱۳	۳۴/۱۸	۸۸/۸۴	
کلرید نیکل-۵٪	۶۲/۸۳	۳۰/۳۵	۸۲/۳۷	

سولفات کبالت-۵٪	۶۳/۹۱	۲۶/۶۶	۸۵/۲۰	
کلرید روی-۵٪	۶۷٫۷	۲۸/۸۰	۸۵/۵۲	

رنگ منسوجات ممکن است در برابرنور آفتاب، شستشو، سایش و عرق تغییر کند. اکثر رنگ های طبیعی در مقایسه با رنگ های مصنوعی از ثبات پایین تری برخوردار هستند. بنابراین بخش زیادی از رنگ های طبیعی برای ماندگاری و ثبات بیشتر نیاز به استفاده از دندانه دارند که غلظت و نوع دندانه و ساختار شیمایی رنگزا به کار رفته در رنگرزی تاثیر قابل توجهی بر ثبات رنگ در هنگام شستشو و پایداری آن در برابر نور دارند[۱۶].

ثبات رنگ در برابر شستشو که شامل اثر لکه گذاری بر روی پارچه پنبه ایی و پشمی نیز می باشد، با استفاده از روش استاندارد ISO 105 C06 C2S:1994 (E) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه صورت گرفت و پس از آبکشی و خشک شدن، نتایج آن با مقیاس خاکستری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ثبات رنگ در برابر سایش نیز به دو صورت خشک و تر طبق استاندارد ISO105-X12:1993 (E) بررسی گردید. همچنین ثبات و پایداری رنگ در برابر نور بر اساس استاندارد(E) ISO 105 B02:1988 با استفاده از لامپ قوس زنون مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن با مقیاس آبی تجزیه و تحلیل شد که همگی در جدول ۳ قابل مشاهده می باشند.

جدول ۳ ویژگی های ثباتی نمونه های رنگرزی شده

نمونه	ثبات سایشی		ثبات شستشویی			ثبات نوری
	تر	خشک	لکه گذاری بر پنبه	لکه گذاری بر پشم	تغییر رنگ	
سولفات آلومینیوم	۴	۴-۵	۵	۴-۵	۳	۴
کلرید قلع	۴-۵	۵	۴	۴	۳-۴	۳-۴
دی کرومات پتاسیم	۴-۵	۵	۵	۵	۵	۵-۶
سولفات آهن	۴	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۳-۴	۴-۵
سولفات مس	۳-۴	۴	۴-۵	۴-۵	۲-۳	۵
کلرید نیکل	۳-۴	۴	۵	۴	۲-۳	۳-۴
سولفات کبالت	۴-۵	۴-۵	۵	۵	۴	۴
کلرید روی	۳-۴	۴	۴-۵	۵	۲-۳	۳-۴

نتیجه گیری

در این مطالعه قابلیت رنگرزی گیاه جدید بادرنجبویه به عنوان رنگزا برای اولین بار بر روی نخ های پشمی به همراه دندانه های مختلف به روش پیش دندانه انجام شد و ویژگی های رنگرزی و ثباتی آن نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج بررسی ها نشان داد که استفاده از دندانه های مختلف باعث تغییر شیفت و قدرت رنگی نمونه های رنگرزی شده با گیاه بادرنجبویه می شود و همچنین باعث بهبود ویژگی های ثباتی آن نیز می گردد که با توجه به نتایج بدست آمده، دندانه دی کرومات پتاسیم، از بالاترین قدرت رنگی، ثبات نوری و شستشویی نیز برخوردار می باشد و ثبات سایشی آن در هردو شرایط تر و خشک بسیار خوب گزارش شده است. همچنین نتیجه های حاصل نشان می دهد که از گیاه بادرنجبویه می توان به عنوان یک رنگزای جدید در رنگرزی منسوجات پشمی استفاده کرد.

منابع

[1] Ahmed, N.S.E. and R.M. El-Shishtawy, *The use of new technologies in coloration of textile fibers.* Journal of Materials Science, 2010. 45(5): p. 1143-1153.
[2] Mirjalili, M., K. Nazarpoor, and L. Karimi, *Eco-friendly dyeing of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye.* Journal of Cleaner Production, 2011. 19(9): p. 1045-1051.
[3] Yusuf, M., et al., *Dyeing studies with henna and madder: A research on effect of tin (II) chloride mordant.* Journal of Saudi Chemical Society, 2015. 19(1): p. 64-72.
[4] Bechtold, T., et al., *Natural dyes in modern textile dyehouses — how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future?* Journal of Cleaner Production, 2003. 11(5): p. 499-509.
[5] Yusuf, M., M. Shabbir, and F. Mohammad, *Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects.* Natural Products and Bioprospecting, 2017. 7(1): p. 123-145.
[6] Kasiri, M.B. and S. Safapour, *Natural dyes and antimicrobials for green treatment of textiles.* Environmental Chemistry Letters, 2014. 12(1): p. 1-13.
[7] Ammayappan, L., *Application of natural colours on woolen materials.* Wool technology, 2009: p. 336-348.
[8] Ghazizadeh, J., et al., *Melissa officinalis L. hydro-alcoholic extract inhibits anxiety and depression through prevention of central oxidative stress and apoptosis.* Experimental physiology, 2020. 105(4): p. 707-720.
[9] Heydari, N., et al., *Effect of Melissa officinalis capsule on the mental health of female adolescents with premenstrual syndrome: a clinical trial study.* International journal of adolescent medicine and health, 2019. 31(3).
[10] Bardot, V., et al., *Benefits of the ipowder® extraction process applied to Melissa officinalis L.: improvement of antioxidant activity and in vitro gastro-intestinal release profile of rosmarinic acid.* Food & function, 2020. 11(1): p. 722-729.
[11] Miraj, S., Rafieian-Kopaei, and S. Kiani, *Melissa officinalis L: A Review study with an antioxidant prospective.* Journal of evidence-based complementary & alternative medicine, 2017. 22(3): p. 385-394.
[12] Fierascu, I., et al., *Phyto-mediated metallic nano-architectures via Melissa officinalis L.: synthesis, characterization and biological properties.* Scientific Reports, 2017. 7(1): p. 12428.
[13] Awad, R., et al., *Bioassay- guided fractionation of lemon balm (Melissa officinalis L.) using an in vitro measure of GABA transaminase activity.* Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives, 2009. 23(8): p. 1075-1081.
[14] Bulut, M.O., H. Baydar, and E. Akar, *Ecofriendly natural dyeing of woollen yarn using mordants with enzymatic pretreatments. The Journal of The Textile Institute*, 105(5): 559-568 (2014).
[۱۵] علی, ش.ن and ج. ابوالفضل, رنگرزی پشم با چای به عنوان رنگزای طبیعی.
[16] Ghoreishian, S.M., et al., *Antibacterial properties and color fastness of silk fabric dyed with turmeric extract. Fibers and Polymers, 14(2):* 201-207 ((2013).

Eco-Friendly Dyeing of Wool with Melissa Officinalis Plant Extract and its Color and Fastness Properties

Siyamak Safapour [a*], Majid Mazhar [b], Fatemeh Liaghat [a]

[a] *Faculty of Carpet, Tabriz Islamic Art University, PO BOX 51385-4567, Tabriz, Iran.*

[b] *Chemistry Department, Faculty of Basic Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.*

Abstract*:*

To increase the range of color shades in textiles, especially in carpet industry, it is necessary to use new and various dyes, particularly natural dyes that are eco-friendly and biocompatible. Natural dyes are obtained from various parts of plants such as leaves, stems, roots, bark, flowers and seeds. The main purpose of this study is to use a new and environmentally friendly dye with the scientific name Melissa officinalis from the mint genus, which can be used as a new dye on wool with different metal mordants that can produce wide range of colors. The results obtained by measuring all the color parameters and different fastnesses. It can be said that this dye has good to moderate washing stability and moderate light fastness. Additionally, the color strength (K/S) of the dyed samples with different mordants indicates that potassium dichromate, copper and aluminum sulfate mordants had the highest color strength, and zinc chloride and cobalt sulfate mordants also had the lowest color strength respectively.

Keywords: Natural dyes; Eco- friendly dyeing; Melissa officinalis; Wool, Color fastness

*Corresponding author: s.safapour@tabriziau.ac.ir

مقاله ۱۱۹۹

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک مایع یونی محدود شده بین دو دیواره‌ی موازی روتیل

فرزاد خرمی، محمدحسین کوثری*

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان ۶۶۷۳۱-۴۵۱۳۷، ایران

چکیده: *شبیه سازی دینامیک مولکولی رویکردی کارآمد در بررسی ویژگی‌های سامانه‌های محدود شده نسبت به روش‌های تجربی است. در این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، به جزییات تغییر رفتار دینامیکی و ساختاری مایع یونی زیست‌سازگار کولینیوم گلایسینات محدود شده بین دو صفحه موازی روتیل نسبت به حالت توده ای مایع پرداخته شد. همانگونه که انتظار می رفت توزیع مایع یونی محدود شده بین دیواره‌ها، به‌صورت لایه‌های دوبعدی و به موازات دیواره‌ها مشاهده گردید که لایه‌ی درونی مایع یونی، ساختار و دینامیکی مشابه حالت توده‌ای دارد. لایه بیرونی مجاور دیواره‌ها، خواص دینامیکی متفاوتی نسبت به حالت توده‌ای نشان می دهد؛ به‌طوری که در این لایه، جهت گیری ارجح برای کاتیون‌ها عمود بر سطح دیواره است و دینامیک گونه‌ها در لایه خارجی به‌صورت قابل توجهی کمتر از حالت توده‌ای مایع یونی است.*

واژه های کلیدی: *مایع یونی، سیال محدود شده، روتیل، شبیه سازی دینامیک مولکولی*

مقدمه

هم‌اکنون مایعات یونی به دلیل خواص منحصر به فرد شیمیایی و فیزیکی، تنظیم‌پذیری خواص، پنجره الکتروشیمیایی بزرگ، هدایت یونی و پایداری شیمیایی بالا توجه محققان و صنایع را به‌خود معطوف کرده است. ویژگی‌هایی که آنها را داوطلب‌های عالی برای استفاده به عنوان الکترولیت در باطری‌ها، پیل‌های سوختی، ابرخازن‌ها (EDLCs) و سلول خورشیدی حساس شده به رنگ (DSSC) معرفی می‌کند [۲،۱]. ویژگی مشترک این ابزارها، در تماس بودن مایع یونی با یک سطح جامد است.

در سال‌های اخیر، رفتار مایعات یونی در سطح جامد با استفاده از هر دو رویکردهای تجربی و محاسباتی مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات انجام شده بر مایعات یونی محدودشده در نانو حفره‌هایی از جنس گرافیت، روتیل و سیلیکا تغییرات قابل توجهی را در ساختار و دینامیک مایعات یونی در مجاورت سطح جامد نشان داده است. سلولهای خورشیدی حساس شده به رنگ و ابر خازن‌ها دارای کاتدی هستند که بخشی از آن یک نانوحفره نیم-رسانا همانند دی‌اکسید تیتانیم است [۳]، در نتیجه درک اساسی از خواص مایعات‌یونی در داخل منافذی با اندازه نانومتری برای طراحی منطقی این دستگاه‌ها مهم و به طور قابل توجهی در ارتقاء فناوری‌ها ساخت این دستگاه‌ها موثر است.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی کارآمد برای درک صحیح خواص سطح سیال-الکترود نانو حفره می‌باشد. در سال ۲۰۱۳ سینگ و همکاران [۴] با بررسی مایع یونی

*mhkowsari@iasbs.ac.ir

[EMIM][TFMSI] محدود شده در نانو حفره صفحه‌ای روتیل نشان دادند که مایع یونی بصورت لایه‌های موازی نسبت به دیواره آرایش پیدا کرده و دینامیک لایه‌ها با نزدیک شدن به دیواره کاهش پیدا می‌کند و کاتیون و آنیون در لایه خارجی بصورت موازی با سطح قرار می‌گیرند.

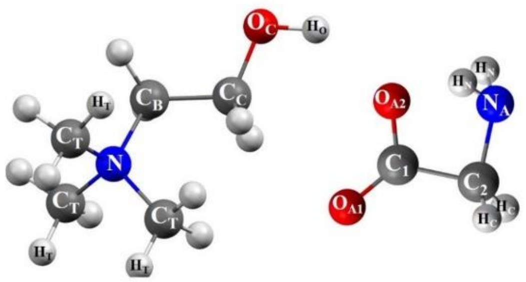
آپاریسیو و همکاران [۵] با بررسی کولینیوم بنزوات و سیلیکات در نانوحفره صفحه‌ای گرافیتی و نانولوله کربنی با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و محاسبات کوانتومی نشان دادند که لایه‌بندی استوانه تو در تو به موازات دیواره نانولوله ایجاد می‌شود و ساختار جامد–مانند در مجاورت صفحات گرافیت مشاهده گردید که جهت‌گیری آنیون‌ها نسبت به کاتیون بیشتر و به موازات دیواره گرافیت بود.

بخش آنیونی مایع‌یونی کولینیوم گلایسینات، [Cho][Gly]، مایع یونی غیر سمی و زیست تخریب پذیر که اولین بار توسط لیو در سال ۲۰۱۲ سنتز گردید، از اسید آمینه دپروتونه گلایسین و کاتیون مایع یونی بر پایه کولین است که در سیستم‌های زیستی گوناگون یافت می‌شود. این مایع یونی دارای کاربردهای شیمیایی و بیوشیمیایی متنوعی همانند پایدارسازی سلولز و ساخت بیوسنسورها است.

در چند سال اخیرحالت توده‌ای مایعات یونی آمینواسیدی بر پایه کولینیوم، [Cho][AA]، بصورت خالص یا مخلوط‌های دوتایی با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یا محاسبات کوانتومی در تحقیقات متعدد مورد مطالعه قرار گرفته اند [۷،۶]. ولی تا کنون مطالعه موثری بر روی حالت محدود شده این مایع یونی انجام نشده است. در این تحقیق مایع یونی کولینیوم گلایسینات محدود شده در فضای نانو حفره صفحه‌ای روتیل مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف تحقیق پیش رو بررسی تغییرات خواص ساختاری سامانه سیال محدود شده نسبت به مایع یونی توده‌ای و بویژه درک ساختار و جهت گیری مایع یونی در مجاورت دیواره روتیل می‌باشد.

بخش محاسباتی

شکل (۱) فرمول ساختاری مایع یونی [Cho][Gly] به همراه برچسب جایگاه‌های اتمی مهم آن را نشان می‌دهد. برای ساخت جعبه شبیه سازی ۱۵۳ جفت از مایع یونی و دو صفحه موازی روتیل با ابعاد ۵۰×۴۴×۴۵/۶ (به Å) به کمک برنامه Packmol طوری در جعبه شبیه سازی با ابعاد ۹۰×۴۴/۴×۴۶ قرار گرفتند که صفحات روتیل به فاصله ۲۴ آنگستروم از هم در مرکز جعبه و مایعات یونی بین صفحات قرار گرفتند و در بالا و پایین خلاء ۲۸ آنگسترومی، با احتساب ضخامت صفحات روتیل، برای حذف برهمکنش با تصویر مجازی جعبه در راستای محدود شده وجود داشت.



شکل ۱- ساختار کلی مایع یونی [Cho][Gly] به همراه برچسب جایگاه های اتمی کلیدی

تعداد جفت یون‌ها بر اساس حجم قابل دسترس طوری انتخاب شد که چگالی برابر حالت توده‌ای یعنی ۱/۰۹۵ گرم بر سانتی متر مکعب باشد. برای تهیه ساختار اولیه نانو حفره صفحه‌ای روتیل از مختصات موجود در فایل بلورنگاری روتیل که هر سلول واحد آن دارای ۲۳ اتم بود، استفاده شد [۸]. پس از بهینه‌سازی انرژی، با استفاده از الگوریتم zero، ابتدا سامانه‌های مذکور با استفاده از مجموعه‌ی *NVT* تا دمای ۶۰۰ کلوین گرم شده و سپس به تدریج طی چند مرحله تا دمای ۳۵۳ کلوین سرد شده‌اند. زمان شبیه‌سازی در مرحله‌ی آخر فرآیند سرد کردن ۳ نانوثانیه بوده است. سپس سامانه‌های مورد نظر به مدت ۱۰ نانوثانیه با مجموعه‌ی *NVT* شبیه‌سازی شدند. میدان نیروی مورداستفاده در این پژوهش، میدان نیروی تمام اتم OPLS بوده که از پارامترهای میدان نیروی بهینه شده توسط هررا و همکاران [۷] استفاده گردید. برهمکنش-های غیرپیوندی با ترکیبی از پتانسیل‌های بلندبرد کولنی برای

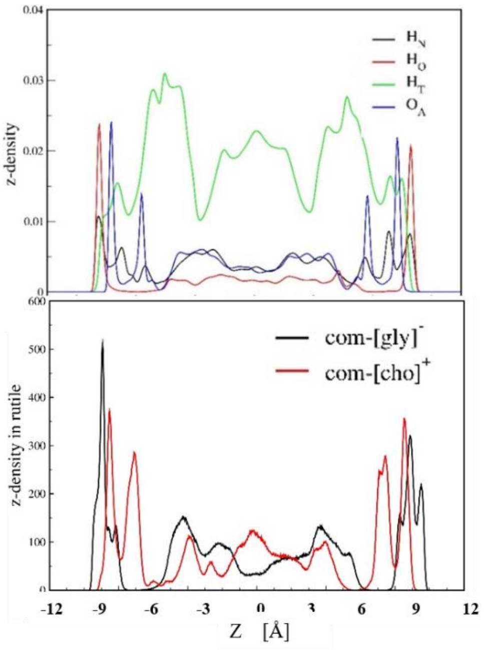
برهمکنش‌های الکتروستاتیک و پتانسیل کوتاه‌برد لناردجونز برای در نظر گرفتن برهمکنش واندروالسی توصیف شده‌اند. شعاع قطع ۱۲ آنگستروم و طول هرگام زمانی در تمام شبیه‌سازی‌ها، ۱ فمتوثانیه بوده است. شرایط مرزی دوره ای در سه بعد اعمال گردید و برای محاسبه برهمکنش‌های بلند برد الکترواستاتیک از روش جمع اولد استفاده شد. محاسبات دینامیک مولکولی این سامانه‌ها با بسته محاسباتی DL_POLY-classic 1.9 صورت گرفته و از برنامه کمکی Travis نیز برای یافتن توابع توزیع شعاعی و پروفایل چگالی سامانه مذکور استفاده شده است.

نتایج و بحث

شکل (۲)، پروفایل چگالی در راستای z برای برخی جایگاه‌های اتمی کاتیون و آنیون را نشان می‌دهد. مایع یونی محدود شده بین صفحات روتیل، رفتار توزیع لایه‌ای مشخصی را برای کاتیون‌ها و آنیون‌ها نشان می‌دهد که در نزدیکی سطوح روتیل بیشترین چگالی را دارند. دامنه نوسان چگالی با دور شدن از دیواره‌های نانوحفره صفحه‌ای کاهش می‌یابد. نمودار پروفایل‌های چگالی برخلاف انتظار، تقارن بالایی را نشان نمی‌دهند که دلیل آن عدم تعادل مناسب سامانه در جهت محور z بدلیل دینامیک بسیار پایین گونه‌ها بواسطه پیوندهای هیدروژنی متعدد بین جایگاه‌های اتمی و همچنین کاهش دینامیک ناشی از محدود شدن بین دیواره‌ها است [۹].

با توجه به پروفایل چگالی مرکز جرم کاتیون و آنیون می‌توان مایع یونی را به یک لایه نزدیک دیواره روتیل و بخش مرکزی تقسیم نمود که با استفاده از برنامه نویسی فرترن و اعمال قیدهایی می‌توان گونه‌های موجود در لایه‌های شناسایی شده را در فایل مسیر(Trajectory) از هم جدا نموده و به تعداد لایه‌ها، فایل مسیر مجزا برای بررسی ناهمگنی ساختاری، ایجاد نمود.

یکی از مهمترین کمیت‌ها برای بررسی آرایش فضایی گونه‌ها نسبت به یکدیگر و تعیین همبستگی ساختاری در شبیه‌سازی، تابع توزیع شعاعی (Radial Distribution Function) یا به اختصار RDF می‌باشد. از آنجایی که $g_{AB}(r)= \rho_{local(B)}/\rho_{total}$ است و چون $\rho_{local(B)} =\rho(z)$ انتظار می‌رود که RDF برای لایه‌های مختلف، متفاوت باشد. از این کمیت برای درک تفاوت ساختاری و آرایش فضایی گونه‌ها نسبت به هم استفاده شد.



شکل ۲- پروفایل چگالی در راستای z برای الف) جایگاه‌های اتمی کاتیون و آنیون ب) مرکز جرم کاتیون و آنیون

نتایج بدست آمده از توابع توزیع شعاعی جایگاه‌های مختلف گونه‌های یونی نشان داد که مهمترین پیوند هیدروژنی بین کاتیون و آنیون مایع یونی در ناحیه مرکزی فضای بین صفحات، بین گروه هیدروکسیل کاتیون با گروه کربوکسیل آنیون مشاهده شده است. این در حالی است که پیوند هیدروژنی مذکور در لایه خارجی مایع یونی محدود شده که در مجاورت صفحه روتیل تشکیل می‌شود، بین کاتیون و آنیون چندان قابل مشاهده نیست.

نتیجه گیری

محاسبات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مایع یونی کولینیوم گلایسینات محدود شده در نانو حفره صفحه‌ای روتیل نشان‌دهنده ساختار ناهمگن لایه‌ای مایع یونی به موازات دیواره روتیل بود که بیشینه پروفایل چگالی برای کاتیون و آنیون در نزدیکی سطح روتیل دیده می‌شود.

منابع

[1] Karadas F., Atilhan M. and Aparicio S., Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO_2 capture and natural gas sweetening. *Energy Fuels*, *24*(11): 5817-5828) 2010.(

[2] Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., and Scrosati B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.*, *8*: 621–629 (2009).

[3] Gratzel M., Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells, *Acc. Chem. Res.*, *42*: 1788–1798 (2009).

[4] Singh R., Rajput N.N., He X., Monk J. and Hung F.R., Molecular dynamics simulations of the ionic liquid [EMIM+][TFMSI−] confined inside rutile (110) slit nanopores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *15*(38):16090-16103 (2013).

[5] Aparicio S. and Atilhan M., Choline-based ionic liquids on graphite surfaces and carbon nanotubes solvation: a molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. C*, 116(22): 12055-12065 (2012).

[6] Khorrami F. and Kowsari M.H., Tracing local nanostructure of the aqueous solutions of the biocompatible [Cho][Gly] ionic liquid: importance of hydrogen bond attraction between like-charged ions. *J. Phys. Chem. B*, *124*(18): 3770-3783 (2020).

[7] Herrera C., García G., Atilhan M., Aparicio S., A molecular dynamics study on aminoacid-based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 213: 201-212 (2016).

[8] American Mineralogist Crystal Structure Database(AMCSD), http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php?mineral

[9] Shen Y., He X. and Hung F.R. Structural and dynamical properties of a deep eutectic solvent confined inside a slit pore. *J. Phys. Chem. C*, *119*(43): 24489-24500 (2015).

Molecular Dynamics Simulation of a Confined Ionic Liquid between Two Parallel Rutile Walls

Farzad Khorrami, Mohammad Hossein Kowsari *

[a] *Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran*

Abstract*:*

Molecular dynamics simulation is an efficient approach in studying the properties of confined systems compared to experimental methods. In this study, using molecular dynamics simulations, the details of changing the dynamic and structural behavior of the confined biocompatible ionic liquid, cholinium glycinate, between two parallel rutile walls relative to the bulk liquid state were investigated. As expected, the distribution behavior of the confined ionic liquid between the walls was observed as two-dimensional layers parallel to the walls, with the ionic liquid's inner layer having the same structure and dynamics as the bulk state. The outer layer adjacent to the walls shows different dynamic properties than the bulk state; In this layer, the preferred orientation for the cations is perpendicular to the wall surface and the dynamics of the species in the outer layer is significantly less than the bulk state of ionic liquid.

Keywords: Ionic Liquid; Confined Fluid; Rutile; Molecular Dynamics Simulation

*Corresponding author: mhkowsari@iasbs.ac.ir

مقاله ۱۲۰۰

اندازه گیری مقدار آلومینیوم در سنگ نفلین سینیت به روش طیف سنجی نشر اتمی شعله

شهرام رستمی[۱]، امیر عباس متین*[۲]، بهزاد سلطانی[۲]

۱- آزمایشگاه مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور، آذرشهر، ایران
۲- گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *در این کار پژوهشی، یک روش سریع و ساده برای تعیین محتوای آلومینیوم در سنگ معدنی نفلین سینیت با استفاده از روش طیف سنجی نشر اتمی شعله ارائه شده است. نمونه سنگ نفلین سینیت ابتدا توسط سنگ شکن فکی، سنگ شکن غلطکی و آسیای دیسکی تا زیر ابعاد ۱۰۶ میکرو متر (معادل الک تیلر با مش ۱۵۰) ،پودر شد، سپس توسط مخلوطی از هیدروفلوئوریک اسید، پرکلریک اسید و هیدروکلریک اسید هضم شد. یک محلول بافر یونیزاسیون KCl به محلول نمونه به دست آمده و محلول های استاندارد اضافه شد. میزان نشر آلومینیوم تمام محلول ها با شعله نیتروز اکسید – استیلن در طول موج ۳۹۶/۱ nm با اصلاح نشر زمینه قرائت و ثبت شد. محتوای آلومینیوم نمونه نفلین سینیت با استفاده از روش طیف سنجی نشر اتمی شعله، ۱۰/۶۸ درصد تعیین شد که با مقدار ۱۰/۴۹ درصد حاصل از روش تیتراسیون کلاسیک مطابقت دارد. در شرایط مطلوب، برای این روش پیشنهادی حد آشکار سازی ۲/۳۵μg/mL Al ،حد تعیین کمی ۷/۸۲μg/mL Al ، و حد خطی بودن روش پیشنهادی برای ۲۶۰μg/mL Al تعیین شد. انحراف استاندارد نسبی ۱/۲۴٪ در غلظت ۶۰ μg/mL از Al (n = ۵) به دست آمد.*

واژه های کلیدی: *نشر اتمی شعله، آلومینیوم، نفلین سینیت*

مقدمه

تجزیه نمونه های حقیقی یکی از اهداف شیمی تجزیه است. فلز آلومینیوم پس از آهن دومین فلز پر مصرف می‌باشد و به همین دلیل روشهای متعددی برای تعیین مقدار آن در مواد معدنی، محصولات صنعتی، نمونه های زیستی و زیست محیطی ارائه شده است. تعیین میزان آلومینیوم در کانه های آلومینیوم دار به روش تیتراسیون کمپلکسومتری برگشتی استاندارد شده است[۱].آلومینیوم در کنسانتره دیالیز به روش استخراج و اسپکترومتری تعیین شده است[۲].

اندازه گیری آلومینیوم در جگر گاو به روش جذب اتمی کوره گزارش شده است [۳]. از آلومینون در اندازه گیری اسپکتروفوتومتری آلومینیوم نمونه های خوراکی پس از تغلیظ اولیه استفاده شده است[۴].آلومینیوم در نمونه های زیستی نیز به روش جذب اتمی کوره اندازه گیری شده است[۵]. روش فاز معکوس HPLC برای اندازه گیری سریع آلومینیوم در انواع نمونه های آب به کار رفته است[۶]. روش کلاسیک وزنی تعیین آلومینیوم با اکسین موجود است[۷]. تعیین میزان آلومینیوم آب ها و نوشیدنی های سبک با استفاده از اریوکروم سیانین آر انجام

*matinchem@gmail.com

شده است[۸]. استخراج نقطه ابری و تعیین اسپکترومتری آلومینیوم در نمونه های زیستی ،آب و غذا گزارش شده است[۹]. روش جذب اتمی شعله برای تعیین میزان آلومینیوم در کانه های آهن [۱۰]، آلیاژهای نیکل[۱۱]، کریولیت طبیعی و مصنوعی [۱۲]، آب [۱۳] و فروسیلیس [۱۴] استاندارد شده است. استاندارد های اندازه گیری آلومینیوم در محصولات آلومینوسیلیکات دیرگداز[۱۵] ، محصولات نفتی[۱۶] و کانه های آهن[۱۷] به روش پلاسمای جفت شده القایی نیز تدوین شده اند.

سوختن لامپ دستگاه جذب اتمی پدیده ای است که اندازه گیری آلومینیوم را با این دستگاه در آزمایشگاه های مجهز به آن تا مدتی مختل می کند. همچنین ممکن است سایر آزمایشگاه های مجهز به دستگاه جذب اتمی به دلیل عدم اندازه گیری روزانه آلومینیوم اقدام به خرید لامپ آلومینیوم نکرده باشند. بنابراین جا دارد روشی برای چنین آزمایشگاه هایی ارائه گردد تا برای پرهیز از تحمیل هزینه های مازاد ناشی از خرید لامپ آلومینیوم یا مواد شیمیایی مورد نیاز در روش های کلاسیک تعیین آلومینیوم، یک روش جایگزین اندازه گیری آلومینیوم را داشته باشند.

بخش تجربی

واکنش گرها: از مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده شد. نیتریک اسید ۶۹-۷۱٪، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و هیدروفلوئوریک اسید ۴۸٪ از شرکت LOBA CHEMIE PVT.LTD. ، نوار فلزی آلومینیوم خالص، پتاسیم کلرید و پرکلریک اسید ۷۰-۷۲٪ از شرکت Merck KGaA تهیه شد.

آماده سازی نمونه: سنگ نفلین سینیت توسط آسیای فکی ، غلطکی و دیسکی تا ابعاد زیر ۱۰۶میکرومتر (معادل الک تیلور شماره مش ۱۵۰) پودر شد.

حل کردن نمونه: ۰/۲۵ گرم از پودر سنگ نفلین سینیت توزین، و به بشر ۲۵۰mL PTFE منتقل شد. 5mL از پرکلریک اسید ، 15mL از هیدروفلوئوریک اسید و ۳۰mL آب مقطر به بشر اضافه شد. بشر PTFE به همراه محتویات آن بر روی هات پلیت و زیر هود آنقدر حرارت داده شد تا همه مایع تبخیر گردد. جامد باقی مانده در 5mL هیدروکلریک اسید و ۲۰mL آب مقطر ضمن حرارت دادن حل شد. محلول حاصل به بالن ژوژه ۲۵۰mLمنتقل شد و با آب مقطر به حجم رسید.

محلول ذخیره بافر یونیزاسیون: با استفاده از پتاسیم کلرید و آب مقطر در یک بالن ژوژه ۱۰۰۰mL محلول ۱۰۰۰۰µg/mL پتاسیم تهیه شد.

محلول ذخیره آلومینیومµg/mL ۱۰۰۰: دقیقاً یک گرم از نوار آلومینیوم فلزی توزین و به بشر پیرکس ۲۵۰mL انتقال داده شد. با استفاده از تیزاب سلطانی(۱۰mL از اسید نیتریک و ۳۰mL از هیدروکلریک اسید) ضمن حرارت دهی روی هات پلیت و در زیر هود آلومینیوم فلزی بطور کامل حل شد. پس از خنک شدن محلول به دست آمده ۲۰mL از هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد و نهایتاً همه آن در یک بالن ژوژه به حجم ۱۰۰۰mL رسانده شد.

محلول های استاندارد: با استفاده از محلول ذخیره آلومینیوم و محلول ذخیره بافر یونیزاسیون در یک سری بالن ژوژه ۱۰۰mL محلول آلومینیوم با غلظت های µg/mL ۰، ۲۰µg/mL، ۴۰µg/mL، ۶۰ µg/mL، ۸۰ µg/mL، ۱۰۰ µg/mL، ۱۲۰ µg/mL، ۱۴۰µg/mL، ۱۶۰ µg/mL، ۱۸۰ µg/mL، ۲۰۰ µg/mL، ۲۲۰µg/mL، ۲۴۰ µg/mL، و پتاسیم با غلظت ۲۰۰۰µg/mLتهیه شد.

محلول نمونه: ۵۰mL از محلول نمونه حل شده نفلین سینیت و ۲۰mL از محلول ذخیره بافر یونیزاسیون به یک بالن ژوژه ۱۰۰mL انتقال داده شد و به حجم ۱۰۰mL رسید.

دستگاه جذب اتمی: از یک دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مدل VARIAN 220 برای اندازه گیری ها استفاده شد.

اندازه گیری: مقدار نشر آلومینیوم نمونه و استاندارد ها در طول موج ۳۹۶/۱nm با استفاده از شعله احیاء کننده استیلن – نیتروز اکسید و اصلاح نشر زمینه توسط لامپ دئوتریوم قرائت شد. جهت بررسی صحت روش آلومینیوم نمونه نفلین سینیت به روش تیتراسیون کمپلکسومتری برگشتی[۱] نیز تعیین شد.

نتایج و بحث

مقادیر قرائت شده تکرار(هر کدام ۵ بار) نشر آلومینیوم در محلول های استاندارد ۰ μg/mL و ۶۰μg/mL در جدول ۱ ،و مقادیر قرائت شده نشر آلومینیوم در محلول های استاندارد و نمونه در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱- شدت نسبی تکرار نشر آلومینیوم محلول های استاندارد

غلظت μg/mL	شدت نسبی نشر		
0	-۰/۰۱۶۸	-۰/۰۱۵۹	-۰/۰۱۱۶
	-۰/۰۱۷۱	-۰/۰۱۲۱	
60	۰/۲۶۹۴	۰/۲۶۷۳	۰/۲۶۱۱
	۰/۲۶۴۰	۰/۲۶۳۵	

n = ۵

جدول ۲- شدت نسبی نشر آلومینیوم محلول های استاندارد و نمونه

غلظت استاندارد μg/mL	شدت نسبی نشر
20	۰/۱۱۵۸
40	۰/۱۶۸۰
60	۰/۲۶۹٤
80	۰/۳۸۰٦
100	۰/٤۲۰۲
120	۰/٤۸۳٦
140	۰/٥٦۰۳
160	۰/٦۲۰۰
180	۰/۷۰۱۹
200	۰/۷۷۳۰
220	۰/۸۲٤۰
240	۰/۸٦٦۰
260	۰/۹۰۰۰
نمونه	۰/۲٤۳۳

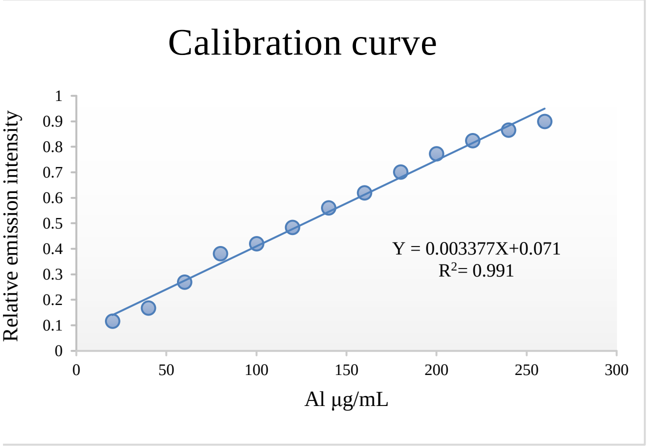
منحنی کالیبراسیون برای اندازه گیری آلومینیوم به روش نشر اتمی شعله در شکل ۱ آمده است.

با استفاده از مقادیر شدت نسبی نشر اندازه گیری شده محلول های استاندارد ۰ μg/mL و ۶۰μg/mL مندرج در جدول ۱ مقدار انحراف استاندارد محلول شاهد SD، $۱۰^{-۳}$ ×۲/۶۴ و مقدار انحراف استاندارد نسبی RSD محلول ۶۰μg/mL، ۱/۲۴٪ محاسبه می گردد.

با استفاده از مقادیر شدت نسبی نشر اندازه گیری شده محلول های استاندارد ۲۰μg/mL تا ۲۶۰μg/mL مندرج در جدول ۲ مقدار شیب منحنی کالیبراسیون $۱۰^{-۳}$ ×۳/۳۷۷ ، مقدار عرض از مبدأ ،۰/۰۷۱ ، و مقدار ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ محاسبه می گردد.

حد آشکار سازی LOD و حد تعیین کمی LOQ به ترتیب ۲/۳۵μg/mL و ۷/۸۲μg/mL محاسبه می‌شود. مقدار نشر پیش بینی شده برای محلول با غلظت ۲۶۰μg/mL ، ۰/۹۴۸۷ محاسبه می‌شود که مقدار نشر واقعی ۰/۹۰۰۰ به مقدار ۵/۱ ٪ از آن کمتر است. بنابراین حد خطی بودن منحنی کالیبراسیون LOL، ۲۶۰μg/mL و دامنه دینامیکی روش ۷/۸۲μg/mL تا ۲۶۰μg/mL تعیین می‌شود.

با قراردادن میزان شدت نسبی نشر نمونه نفلین سینیت ۰/۲۵۱۰ در رابطه فوق غلظت ۵۳/۴μg/mL برای نمونه نفلین سینیت به دست می آید . نتیجتاً محتوای آلومینیوم نمونه نفلین سینیت ۱۰/۶۸٪ حاصل می گردد. میزان آلومینیوم نمونه نفلین سینیت به روش تیتراسیون برگشتی کمپلکسومتری [1] ۱۰/۴۹٪ به دست آمد . بنابراین نتایج این دو روش تطابق خوبی نشان می‌دهند.



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون شدت نشر اتمی آلومینیوم

نتیجه گیری

تکرار پذیری قابل قبول و تطابق خوب نتیجه حاصل از این روش با روش کلاسیک استاندارد شده ، اندازه گیری آلومینیوم

در سنگ نفلین سینیت به روش نشر اتمی شعله را بعنوان یک روش جایگزین کمکی برای اندازه گیری آلومینیوم بدون استفاده از لامپ آن با دستگاه جذب اتمی معرفی می کند.

تقدیر و تشکر

از مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور برای اجازه استفاده از داده های آزمایشگاهی و صنعتی قدر دانی به عمل می-آید.

منابع

[1] ISO 6994:1986, Aluminium ores – Determination of aluminium content – EDTA titrimetric method.

[2] Zaijun Li , Naping Lu, Xia Zhou, Qijun Song, Extraction spectrophotometric determination of aluminum in dialysis concentrates with 3,5-ditertbutylsalicylfluorone and ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate, *J. Pharm. Biomed. Anal. 43(5):*1609-1614 (2007).

[3] Noremberg S., Veiga Marlei., Denise B., Viana C., Cícero do Nascimento P., Machado de Carvalho L., Mattiazzi P., Determination of aluminum and silicon in bovine liver by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dissolution with tetramethylammoniumhydroxide, *Anal. Methods. 7:* 500-506 (2015).

[4] Fathi, M.R., Pourreza, N., Ardan, Z., Determination of aluminum in food samples after preconcentration as aluminon complex on microcrystalline naphthalene by spectrophotometry. *Química Nova*, *34*(3): 404-407 (2011).

[5] Gorsky, J.E., Dietz, A.A., Determination of aluminum in biological samples by atomic absorption spectrophotometry with a graphite furnace. *Clin. Chem. 24*(9): 1485-1490 (1978).

[6] Rekhi H., Kaur R., Rani S., Malik A.K., Kabir A., Furton, K.G., Direct Rapid Determination of Trace Aluminum in Various Water Samples with Quercetin by Reverse Phase High-Performance Liquid Chromatography Based on Fabric Phase Sorptive Extraction Technique. *J. Chromatogr. Sci. 56*(5): 452-460 (2018).

[7] Kassner J.L., Ozier M.A., Direct Gravimetric Determination of Aluminum with 8-Hydroxyquinoline. *J. Am. Ceram. Soc. 33*(8): 250-252 (1950).

[8] Siriangkhawut W., Tontrong S., Chantiratikul P., Quantitation of aluminium content in waters and soft drinks by spectrophotometry using eriochrome cyanine R. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 4*(3): 1154-1161(2013).

[9] Amin A.S., Mallah Z.A., A Novel Green Nano Determination of Aluminium in Food, Biological and Water Samples Using a Cloud Point Extraction Combined with Spectrophotometry. *Int. J. Anal. Tech, 4*(1): 1-10. (2018).

[10] ISO/TR 4688-1:2017, Iron ores, Determination of aluminium, Part 1: Flame atomic absorption spectrometric method.

[11] ISO 7530-7:1992 Nickel alloys, Flame atomic absorption spectrometric analysis, Part 7: Determination of aluminium content.

[12] Cryolite, natural and artificial, Determination of aluminium content — Atomic absorption method.

[13] ISO 12020:1997 Water quality, Determination of aluminium, Atomic absorption spectrometric methods.

[14] ISO 4139:1979 Ferrosilicon, Determination of aluminium content, Flame atomic absorption spectrometric method.

[15] ISO 21587-3:2007 Chemical analysis of aluminosilicate refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method), Part 3: Inductively coupled plasma and atomic absorption spectrometry methods

[16] ISO 10478:1994 Petroleum products, Determination of aluminium and silicon in fuel oils, Inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy methods.

[17] ISO11535:2006 Iron ores, Determination of various elements, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method.

Determination of Aluminium Content in Nepheline Syenite Ore by Flame Atomic Emission Spectrometric Method

Shahram Rostami [a], Amir Abbas Matin [b]*, Behzad Soltani [b]

[a] *Laboratory of West Country Minerals Application Research Centre, Azarshahr, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

We report a rapid and simple method for the determination of aluminium content in Nepheline syenite ore employing flame atomic emission spectrometry. Nepheline syenite ore sample was primarily powdered by jaw crusher, roll crusher and disk mortar to the size below 106µm (equal Tayler sieve no 150 mesh), then was wet-digested by a mixture of hydrofluoric acid and sulfuric acid solution. A KCl ionization buffer solution were added to obtained sample solution and standard solutions. All solutions were aspirated into a nitrous oxide-acetylene flame. Aluminium emission was recorded at 396.1 nm wave length with correction for background emission. The aluminium content of the Nepheline syenite sample was determined 10.68% by the flame atomic emission spectrometric method, which is in good agreement with the classical titrimetric method [1] at10.49%. Under the optimal condition the limit of detection of this method for Al is 2.35 µg mL^{-1}, limit of quantitation of this method for Al is 7.82 µg mL^{-1}, and limit of linearity of the proposed method for Al is 260 µg mL^{-1}. Relative standard deviation is 1.24% at 60µg mL^{-1}Al level (n = 5).

Keywords: Flame atomic emission; Aluminium; Nepheline syenite

*Corresponding author:matinchem@gmail.com

مقاله ۱۲۰۲

تهیه و به کارگیری هیدروکسید دوگانه لایه ای نیکل-آهن کلسینه شده به عنوان یک نانو جاذب موثر برای استخراج مقادیر بسیار کم فلز روی از آب آشامیدنی، مواد غذایی و پساب‌های صنعتی

حسین عبدالمحمدزاده*[۱]، زهرا ایازی[۲]، مهسا ولادی[۳]

۱- عضو هیئت علمی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، گروه شیمی/شیمی تجزیه
۲- عضو هیئت علمی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، گروه شیمی/شیمی تجزیه
۳- دانشجوی دکتری دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، گروه شیمی/شیمی تجزیه

چکیده: *در این کار پژوهشی، یک نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید (MNC) مبتنی بر هیدروکسید دوگانه لا یه ای نیکل-آهن کلسینه شده ($NiO-NiFe_2O_4$) با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شده و به عنوان نانوجاذبی موثر برای استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE)یون روی استفاده شده است. نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش اشعه X ، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مشخصه یابی گردید. پس از سنتز موفقیت آمیز $NiO-NiFe_2O_4$ MNC و اثبات کارایی آن برای استخراج یون های روی (II) ، پارامترهای اساسی موثر بر بازیابی استخراج، قبل از اندازه گیری با استفاده از روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفتند. با توجه به اعتبارسنجی روش MSPE ، خطی بودن این روش در محدوده غلظت ۰/۳ تا ۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۶ و حد تشخیص۰/۰۴ نانوگرم بر میلی لیتر محاسبه شد. تکرارپذیری بین روزی و بین روزی این روش با شش تکرار به ترتیب ۱/۵ و ۳/۵ درصد بود. صحت روش با تجزیه و تحلیل یک نمونه مرجع معتبر (NINST SRM 1549) ارزیابی شد. روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه گیری یون روی (II) در آب آشامیدنی، مواد غذایی و پساب های صنعتی مختلف مورد استفاده قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *استخراج فاز جامد مغناطیسی، هیدروکسید دوگانه لا یه ای نیکل-آهن ، نانوکامپوزیت مغناطیسی، یون روی، اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای*

مقدمه

روی یک عنصر حیاتی برای همه موجودات زنده است ، اما در غلظت های بالا اثرات سمی بر روی موجودات زنده نشان می دهد [۱و۲]. روی یک عنصر ضروری برای بدن است که در فعالیتهای عمده شامل سنتز بیو اسید نوکلئیک ، متابولیسم لیپید و کربوهیدرات ، ایمنی ، رشد و تجزیه پروتئین ها وجود دارد [۳]. بنابراین ، کمبود روی می تواند منجر به کاهش توانایی سیستم ایمنی، تاخیر در رشد ، اسهال ، آلزایمر ، پارکینسون و بیماری های مختلف مربوط به چشم و پوست شود [۴و۵]. کمبود روی در دوران کودکی می تواند منجر به عقب ماندگی جسمی شود. از طرف دیگر ، مقدار زیاد روی در بدن منجر به عدم تعادل ، بی حالی و کمبود مس می شود. با توجه به این واقعیت که ، نیمه

*h.abdol@azaruniv.ac.ir

عمر روی موجود در بدن انسان یک سال است ، مقدار بالای روی در بدن باعث ایجاد مشکلات جدی در سلامتی می شود. امروزه وجود روی در پساب های صنعتی و ورود آنها به رودخانه، غلظت این فلز را در آب رودخانه به حدود ۲۰ ppm افزایش داده است [۶]. اندازه گیری غلظت روی در آب آشامیدنی به دلیل حفظ کیفیت آب از نظر غلظت فلزات سنگین و کنترل آلودگی احتمالی این منابع مهم است. از این رو، با توجه به اهمیت تعیین عنصر روی حتی در غلظت های کم، نیاز به ایجاد یک روش تجزیه ای ارزشمند شامل یک روش پیش تغلیظ و استخراج مناسب برای اندازه گیری روی در نمونه های مختلف واقعی مانند آب آشامیدنی، آب های محیطی، محصولات دارویی، مواد غذایی و نمونه های بیولوژیکی است.

در این کار پژوهشی، یک MNC جدید برپایه هیدروکسید دوگانه لایه ای نیکل-آهن کلسینه شده از طریق روش هیدروترمال سنتز شد. پس از تأیید سنتز موفقیت آمیز $NiO-NiFe_2O_4$ MNC توسط خصوصیات ساختاری و ریخت شناسی، $NiO-NiFe_2O_4$ MNC سنتز شده به عنوان نانو جاذب کارآمد برای MSPE در غلظت های کم یون Zn (II) و به دنبال آن اندازه گیری به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای استفاده شده است و عوامل موثر در بهبود استخراج نیز مورد بررسی قرار گرفته اند.

بخش تجربی

این مطالعه با هدف تعیین غلظت روی با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی $NiO-NiFe_2O_4$ به عنوان جاذب برای اندازه‌گیری یون Zn(II) از نمونه‌های آب، پساب صنعتی و انواع شیر مورد استفاده قرارگرفت.

روش سنتز نانوکامپوزیت مورد استفاده

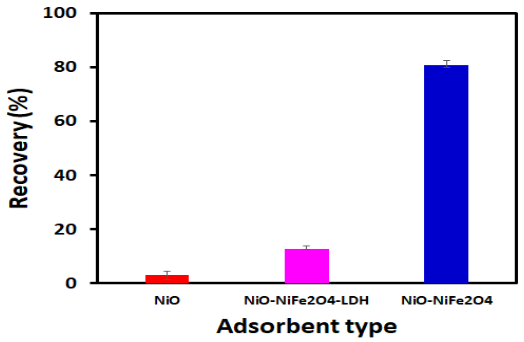
نیکل‌نیترات ۶ آبه و آهن‌نیترات ۹ آبه را به ترتیب در مقادیر ۱/۹۱ و ۱/۳۳ گرم به‌همراه ۳ گرم اوره در ۱۶۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به‌مدت ۲۰ دقیقه برروی استایرر قرار داده‌شد. محلول حاصل به اتوکلاو منتقل و به‌مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد کوره، حرارت‌دهی شد. بعد از اتمام زمان کوره و سردشدن محلول مورد نظر، محلول سانتریفوژ گردید به طوری که چندین مرتبه با آب و چندین مرتبه با اتانول به منظور حذف پیش‌ماده‌های اضافی باقی مانده، شستشو داده‌شد. سپس رسوب حاصل به‌مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد آون، کاملاً خشک شد. پودر قهوه‌ای مایل به سیاه رنگ حاصل به کروزه منتقل و در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت حرارت‌دهی شد تا کلسینه گردد[۷].

روش پیشنهادی برای استخراج فاز جامد مغناطیسی

به منظور استخراج فاز جامد مغناطیسی روی، از نانوکامپوزیت $NiO-NiFe_2O_4$ به‌عنوان جاذب مغناطیسی استفاده گردید. برای شروع، ۱۵۰mL محلول آبی اسپایک شده یا نمونه‌ی حقیقی حاوی روی در محدوده‌ی غلظتی $20\,ng\,mL^{-1}$ تا ۰/۳ به یک بشر حاوی ۱۰۰mg جاذب سنتزی افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مکانیکی هم زده شد. پس از جذب روی توسط جاذب، با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، مخلوط نمونه و جاذب جدا گردید. در مرحله‌ی شویش ۱mL استیک-اسید ۲ مولار برروی جاذب افزوده و همزدن به مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. درنهایت جاذب و شوینده با کمک آهن‌ربا ازهم جدا و محلول شویش حاوی روی تغلیظ‌شده، برای اندازه‌گیری به‌روش جذب اتمی شعله‌ای جمع‌آوری شد.

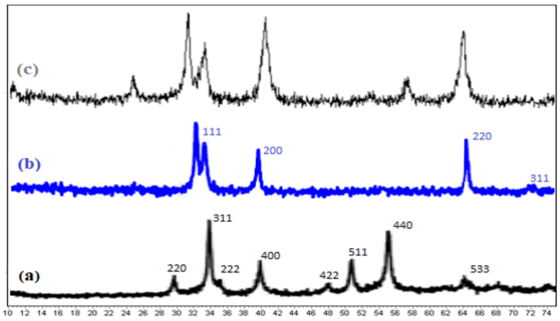
نتایج و بحث

از میان مواد مغناطیسی، نیکل اکسید به دلیل خاصیت مغناطیسی بالای خود انتخاب شد. در این کار پژوهشی به‌منظور انتخاب جاذب برای پیش‌تغلیظ یون روی مقایسه‌ای بین سه نانوکامپوزیت بر پایه‌ی نیکل‌اکسید انجام گرفت که نتایج در شکل (۱) آورده شده است.

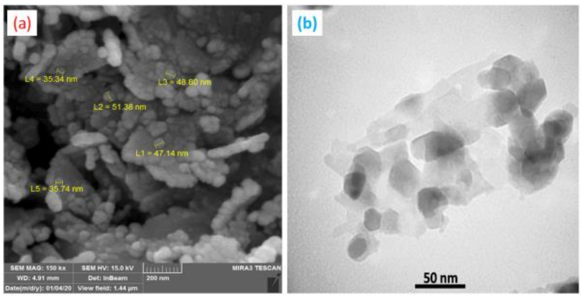


شکل (۱) انتخاب جاذب برای استخراج یون‌های Zn

مطالعه‌ی ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی نانو ذرات -NiO $NiFe_2O_4$ با روش FT-IR, XRD FE-SEM, HR-TEM, انجام گرفت که در شکلهای(۲و۳) قابل مشاهده است. بررسی و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نانو ذرات سنتز شده توسط تکنیک VSM صورت گرفت.



شکل (۲) طیف XRD (a $NiO-NiFe_2O_4$ (b NiO (c $NiFe_2O_4$



شکل (۳) a تصویر FESEM نانو ذرات $NiO-NiFe_2O_4$, b تصویر -HR TEM نانو ذرات $NiO-NiFe_2O_4$

به منظور دستیابی به حداکثر درصد بازیابی در فرآیند استخراج، پارامترهای مؤثر در جذب و واجذب از جمله نوع شوینده، غلظت و حجم شوینده و زمان جذب، pH_{pzc} ، pH ، مقدار جاذب، زمان واجذب و حجم نمونه و ظرفیت جذبی جاذب بهینه‌سازی شد. باتوجه به روش پیشنهادی مراحل بهینه سازی انجام شد و نتایج مهم به شرح جدول (۱) بدست آمد.

جدول ۱- شرایط تجربی به کاربرده شده در اندازه گیری روی

pH	۶
غلظت روی ($ng\ mL^{-1}$)	۱۰
مقدار جاذب (mg)	۱۰۰
حجم نمونه(mL)	۱۵۰
حجم شوینده (mL)	۱

برای رسم نمودار کالیبراسیون پس از بهینه‌سازی تمامی پارامترهای مؤثر بر استخراج، محلول‌های استاندارد روی با غلظت‌های متفاوت مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نمودار کالیبراسیون با معادله‌ی y =۰/۰۷۶۷x +۰/۰۱۳۸ در محدوده‌ی غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۲۰/۳-۰ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۶ خطی می‌باشد. مقدار حد تشخیص از طریق تقسیم سه برابر انحراف استاندارد برای سیگنال دستگاهی ثبت‌شده برای چندین محلول بلانک بر شیب نمودار کالیبراسیون قابل محاسبه است. برای بدست آوردن حد شخیص اندازه‌گیری روی با استفاده از روش پیشنهادی، سیگنال مربوط به ۶ نمونه بلانک اندازه‌گیری شد و حد تشخیص روش برابر با $ng\ mL^{-1}$ ۰/۰۴ محاسبه شد.

صحت روش نزدیکی مقدار اندازه‌گیری‌شده و مقدار واقعی در یک نمونه را بیان می‌کند که برای بررسی صحت این روش پیشنهادی از مقایسه با ماده‌ی استاندارد استفاده شد. در این کار پژوهشی برای ارزیابی صحت، از آنالیز نمونه استاندارد پودر شیرخشک NIST SRM 1549 استفاده شد که در جدول (۲) نتایج بدست آمده آورده شده است. تجزیه و تحلیل آماری این نتایج با آزمون t نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین مقدار بدست آمده و مقدار واقعی با سطح اطمینان ۹۵٪ وجود ندارد و روش از صحت خوبی برخوردار می‌باشد.

جدول (۲) مقدار Zn(II) بر حسب $\mu g\ L^{-1}$ در محلول نمونه و محلول استاندارد

ریکاوری	مقدار بدست آمده	مقدار	نمونه

استاندارد	استاندارد µg L^{-1}	با روش پیشنهادی µg L^{-1}	(%)
NIST SRM 1549	۴۶/۱۰ ± ۲/۲	۴۵/۸۴ ± ۱/۸	۹۹/۴۳

برای بررسی مزاحمت، نسبت‌های متفاوتی از یون‌های مزاحم به محلول حاوی روی با غلظت ۱۰ ng mL^{-1} افزوده شد. سپس تحت شرایط بهینه استخراج و اندازه‌گیری روی صورت گرفت و نتایج در جدول (۳) آورده شده است.

جدول(۳) بررسی اثر حضور یون‌های مزاحم در استخراج فاز جامد مغناطیسی روی با غلظت 10ng mL^{-1}

یون‌های مزاحم	نسبت آنالیت به یون مزاحم
SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $H_2PO_4^-$, F^- , Cl^- , I^- , BrO_3^- , NO_3^- , IO_3^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}	۱:۱۰۰۰
Cd^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+}	۱:۴۰۰
Fe^{3+} , Cr^{3+}, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}	۱:۱۰۰

روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه‌گیری روی در نمونه‌های آبی مختلف مانند آب‌آشامیدنی، آب رودخانه، آب چاه و آب چشمه، انواع پساب صنعتی از قبیل پساب فولادسازی، کارخانه تراکتورسازی و فاضلاب چرم شهر مایان و همچنین انواع شیر همچون شیر پاستوریزه، شیر گوسفندی و شیر خشک نوزاد، به منظور مطالعه قابلیت این روش برای اندازه‌گیری روی در ماتریس‌های حقیقی، بکار گرفته شد. همچنین از روش اسپایک کردن، به منظور ارزیابی صحت مقدار بدست آمده و عدم تأثیر ماتریس نمونه بر آن استفاده‌شد. با توجه به نتایج حاصل، درصد بازیابی در محدوده‌ی ٪۱۰۳/۳۰-۹۶ می‌باشد. همچنین طبق نتایج آزمون t در همه‌ی موارد تجربی t کمتر از بحرانیt بوده و اختلاف معناداری بین مقادیر واقعی و مقادیر بدست آمده وجود ندارد. (مقدار بحرانیt برای درجه آزادی ۲ برابر با ۴/۳ می‌باشد.

نتیجه گیری

در نهایت روش استخراج روی با استفاده از نانوکامپوزیت نیکل اکسید- نیکل فریت، ازلحاظ مقادیر تجزیه‌ای گوناگون از قبیل حد تشخیص، محدوده‌ی خطی، تکرارپذیری و فاکتور تغلیظ با سایر روش‌های گوناگون که در منابع متفاوت گزارش شده‌است، مقایسه شده‌است که روش پیشنهادی از لحاظ فاکتورهای تجزیه‌ای قابل مقایسه و روشی موثر و حساس برای اندازه‌گیری روی می‌باشد. صرفه‌جویی در زمان مرحله‌ی پیش تیمار نمونه‌ی حقیقی، از مزیت‌های مهم برای نانوذرات بر پایه-ی NiO محسوب می‌شود. نانوکامپوزیت سنتزی بر پایه‌ی نیکل- اکسید، برای استخراج فلزات سنگینی همچون روی بسیار موثر عمل کردند که به دلیل ظرفیت جذبی بالا، پایداری خوب و سهولت استخراج آنها می‌باشد. پایداری، صرفه اقتصادی، گزینش پذیری، فاکتور تغلیظ بسیار خوب، حد تشخیص کم، قابلیت استفاده مجدد زیاد و ظرفیت جذبی خوب همگی از مزایای نانوکامپوزیت $NiO\text{-}NiFe_2O_4$ برای استخراج فاز جامد مغناطیسی روی به شمار می‌روند.

منابع

[1] Onianwa , I.G. Adetola, Iwegbue C.M.A., Ojo M.F., Tella O.O., Trace heavy metals composition of some Nigerian beverages and food drinks, *Food Chemistry., 66(3):* 275-279 (1999).
[2] Onianwa P. , Adetola I., Iwegbue C., Ojo M., Tella O., Trace heavy metals composition of some Nigerian beverages and food drinks, *Food Chemistry., 66(3):* 275-279 (1999).
[3] Prasad A.S., Impact of the discovery of human zinc deficiency on health, *Journal of the American College of Nutrition., 28(3):* 257-265 (2009).
[4] Scherz H., Kirchhoff E., Trace elements in foods: zinc contents of raw foods—a comparison of data originating from different geographical regions of the world, *Journal of Food Composition and Analysis., 19(5):* 420-433 (2006).
[5] Al-Kindy S.M., Al-Bulushi S.T., Suliman F.E.O., Spectrofluorimetric determination of zinc using 8-hydroxy-7-(4-sulfo-1-naphthylazo)-5-quinoline sulfonic acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy., 71(2):* 676-681 (2008).
[6] Pirsaheb M., Khosravi T., Sharafi K., L. Babajani, Rezaei M., Measurement of heavy metals concentration in drinking water from source to consumption site in

Kermanshah-Iran, *World Applied Sciences Journal*., 21(3): 416-423 (2013).
[7] Xiaochen Xu,, et al. NiO-NiFe$_2$O$_4$-rGO Magnetic Nanomaterials for Activated Peroxymonosulfate Degradation of Rhodamine B, *Water*., *11(2):* 38-48 (2019).

Preparation and Application of Calcined Ni-Fe Layered Double Hydroxide as an Effectual Nano-Sorbent for Extraction of Trace Zinc from Drinking Water, Foods and Industrial Wastewater Samples

Hossein Abdolmohammad-Zadeh *, **Zahra Ayazi**, **Mahsa Veladi**

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, P.O. Box 53714-161 Tabriz, Iran

Abstract*:*

In this work, a novel magnetic nanocomposite (MNC) based on calcined Ni-Fe layered double hydroxide ($NiO-NiFe_2O_4$) was synthesized by hydrothermal method and applied as an effectual adsorbent for magnetic solid phase extraction (MSPE) of zinc ions followed by flame atomic absorption spectrometry detection. The characterization of the synthesized $NiO-NiFe_2O_4$ MNC was performed applying Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, tunneling electron microscopy, field emission scanning electron microscopy, and vibrating sample magnetometry. After successful synthesis of $NiO-NiFe_2O_4$ MNC and proving its efficiency for extraction of Zn(II) ions, essential factors affecting the extraction recovery were investigated and optimized through one at a time approach. Considering the validation of the MSPE method, the method's linearity was in the concentration range of 0.3 to 20 ng mL^{-1} with a correlation coefficient of 0.9996 and the limit of detection was calculated to be 0.04 ng mL^{-1}. The method's intera-day and inter-day repeatability with six replicates were 1.5 % and 3.5 %, respectively. The accuracy of the developed method was evaluated by the analysis of a certified reference sample. The developed method was applied for determination of Zn(II) ions in drinking water, foods and various industrial wastewater samples, in which, high relative recoveries were resulted.

Keywords: Magnetic solid phase extraction; Ni-Fe layered double hydroxide; Magnetic nanocomposite; Zinc ion, Flame atomic absorption spectrometry

*Corresponding author: h.abdol@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۲۰۳

سنتز و به کارگیری نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید نیکل–نیکل فریت–کیتوزان به عنوان نانو جاذب جدید و کارآمد برای استخراج فاز جامد مغناطیسی یون کادمیوم

حسین عبدالمحمدزاده*[۱]، زهرا ایازی[۲]، مهسا ولادی[۳]

۱- عضو هیئت علمی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، گروه شیمی/شیمی تجزیه

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، گروه شیمی/شیمی تجزیه

۳- دانشجوی دکتری دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، گروه شیمی/شیمی تجزیه

چکیده: *در این کار پژوهشی ، یک نانو کامپوزیت مغناطیسی جدید (MNC) با هیبریداسیون کیتوزان (CS) با نانوذرات مغناطیسی نیکل اکسید- نیکل فریت ($NiO-NiFe_2O_4$) از طریق تغییر pH کیتوزان و پخش $NiO-NiFe_2O_4$ سنتز شد. نانوکامپوزیت $NiO-NiFe_2O_4-CS$ آماده شده به عنوان یک جاذب موثر برای استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) یونهای کادمیوم با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شد. $NiO-NiFe_2O_4-CS$ MNC سنتز شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش اشعه X ، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مشخصه یابی شد. پس از تأیید سنتز موفق $NiO-NiFe_2O_4-CS$ MNC و توانایی آن در استخراج یون های کادمیوم ، پارامترهای مهم موثر بر بازیابی استخراج مورد مطالعه قرار گرفت و بهینه سازی شد. بر اساس اعتبارسنجی ، روش پیشنهادی در محدوده غلظت ۰/۲ تا ۳۰ نانوگرم در میلی لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۶ و خط تشخیص۰/۰۲ نانوگرم در میلی لیتر محاسبه شد. تکرارپذیری بین روزی و بین روزی این روش با شش تکرار به ترتیب ۱/۴۲ و۲/۱۱ درصد بود. صحت روش توسعه یافته با آنالیز یک نمونه مرجع معتبر ارزیابی شد. روش توسعه یافته برای تعیین یون های Cd (II) در نمونه های حقیقی مختلف آب استفاده شده است که اثر ماتریس ناچیز و کاربرد روش توسعه یافته را تأیید می کند.*

واژه های کلیدی: *کیتوزان؛ اکسید نیکل؛ نیکل فریت؛ نانو کامپوزیت مغناطیسی؛ استخراج فاز جامد مغناطیسی ، یون کادمیوم*

مقدمه

کادمیوم فلزی سنگین و سمی است که جذب مقدار بیش از حد آن در بدن باعث ایجاد اختلال در سیستم گردش خون و کلیه‌ها می‌شود. کادمیوم به عنوان ماده‌ی معدنی به شمار می‌رود که به دنبال پاره‌ای از فعالیت‌های صنعتی و استخراج معادن، وارد هوا و غذا می‌شود و محیط زیست را آلوده می‌کند. وجود کادمیوم به طور طبیعی به میزان کمی در آب شرب یافت می‌شود. اما مقادیر بالاتر از حد مجاز، نشان‌دهنده‌ی آلودگی‌های محیطی مثل ورود فاضلاب یا استفاده از کودهای شیمیایی در کشاورزی و ورود آن‌ها به منابع آب شرب می‌باشد [۱]. با توجه به اینکه این فلز بیشتر از طریق سموم شیمیایی و یا کودهای فسفره به محیط-زیست وارد شده و به منابع آب‌های زیرزمینی راه می‌یابد، می توان گفت فعالیت‌های کشاورزی و فاضلاب‌های انسانی از دلایل مهم تأثیرگذار بر میزان غلظت کادمیوم در منابع آب شرب می‌باشند [۲]. میزان ذخیره کادمیوم در بدن با کمبود روی افزایش می‌یابد. لذا افزایش کادمیوم با کاهش روی در بدن همراه می‌باشد که باعث کاهش واکنش‌های آنزیمی در بدن می گردد [۳]. کادمیوم

*h.abdol@azaruniv.ac.ir

به لحاظ کاربردهای گسترده‌ی آن در محصولات مدرن الکترونیکی در سال‌های اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته‌است و لذا توسعه کاربردهای این عنصر در صنعت، سبب شده‌است که شاغلین این بخش از صنعت نظیر معدنکاوان، به‌طور مضاعف هم از طریق محیط‌های عمومی و هم از طریق محیط‌های حرفه‌ای (طی مراحل انفجار در معدن تا استخراج، ذوب و تغلیظ در کارخانه ذوب فلزات) در معرض این آلاینده زیست‌محیطی قرار گیرند. سهولت ورود این ماده به بدن از طریق دستگاه‌های تنفس و گوارش و قابلیت تجمع آن در برخی اندام‌ها و نیز پتانسیل بیماری‌زایی آن، آن هم بیماری‌های خطرناک و مهلک نظیر انواع سرطان‌ها، نفریت‌ها و ... حائز اهمیت فراوان می‌باشد. این عنصر پس از ورود به بدن وارد خون شده و در کبد یا کلیه تجمع یافته، پس از رسیدن به حد بحرانی، فعالیت طبیعی دستگاه‌های تنفس، دفع ادرار، گوارش و تولید مثل را تحت تأثیر قرار داده و سبب بروز اختلال در فعالیت‌های طبیعی فرد می‌گردد [۴]. با توجه به اهمیت اندازه‌گیری کادمیوم، تکنیک‌های زیادی برای تعیین غلظت این عنصر در نمونه‌های حقیقی توسعه یافته‌است. به همین دلیل، در این کار پژوهشی، از نانوکامپوزیت NiO-NiFe$_2$O$_4$-CS با هدف پایدارسازی و افزایش گزینش‌پذیری این نانوذرات مغناطیسی استفاده شده‌است. در نهایت از کارایی این نانوکامپوزیت مغناطیسی در تغلیظ کادمیوم پیش از اندازه‌گیری توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای، مورد استفاده قرار داده شده‌است.

بخش تجربی

این مطالعه با هدف تعیین غلظت روی با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی NiO-NiFe$_2$O$_4$-CS به عنوان جاذب برای اندازه‌گیری یون Cd(II) از نمونه‌های حقیقی مختلف آب مورد استفاده قرارگرفت.

روش سنتز نانوکامپوزیت نیکل اکسید- نیکل فریت- کیتوزان NiO-NiFe$_2$O$_4$-CS

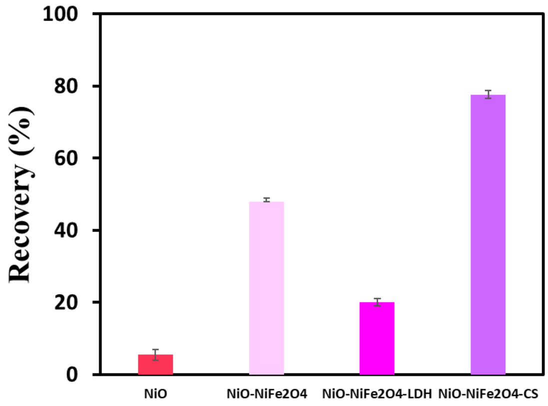
در وهله‌ی اول کیتوزان سنتز و سپس نانو کیتوزان سنتز شد. در مرحله ی سوم اقدام به تهیه محلول Ni-Fe-LDH گردید و در پی آن مرحله چهارم سنتز شامل تهیه نانوکامپوزیت NiO-NiFe$_2$O$_4$-CS که طبق دستورالعمل زیر انجام گرفت: ۰/۵ گرم نانوکیتوزان را در ۵۰ میلی‌لیتر محلول استیک اسید ۱٪ حجمی-حجمی اضافه و اولتراسونیک گردید. ژل حاصل را به محلول حاصله از مرحله سوم، افزوده و به مدت ۶۰ دقیقه اولتراسونیک گردید. با استفاده از محلول سود ۱ مولار، pH محلول به حوالی ۱۰-۹ رسانده‌شد. به مدت ۳۰ دقیقه بر روی استایرر در دمای اتاق، هم زدن ادامه داده شد. رسوب حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد درون کروزه در کوره حرارت‌دهی شد تا کلسینه گردد [۵].

روش پیشنهادی برای استخراج فاز جامد مغناطیسی کادمیوم

از نانوکامپوزیت NiO-NiFe$_2$O$_4$-CS به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد مغناطیسی کادمیوم استفاده شد. برای این هدف، نانو جاذب سنتزشده به مقدار ۱۰۰mg به یک بشر حاوی ۱۰۰mL محلول آب اسپایک شده یا نمونه حقیقی حاوی کادمیوم در محدوده‌ی غلظتی ۰/۲-۳۰ ng mL^{-1} به همراه ۱ mL بافر فسفات به غلظت ۰/۱ mol L^{-1} افزوده شد. مخلوط نمونه و جاذب به مدت ۱۵ دقیقه برروی همزن مکانیکی هم زده شد تا آنالیت به طور کامل جذب شود. سپس جاذب و توسط آهن‌ربا از محلول جداسازی شد. واجذب کادمیوم از سطح جاذب، با استفاده از ۱mL محلول اسیدنیتریک ۰/۵ mol L^{-1} در مدت زمان ۱۰ دقیقه برروی همزن مکانیکی، انجام شد. در نهایت جاذب توسط آهن‌ربا از محلول جدا شد و محلول شویش به منظور آنالیز میزان کادمیوم توسط FAAS در تیوب‌های کوچک جمع‌آوری شد و جاذب برای استفاده مجدد نگهداری شد.

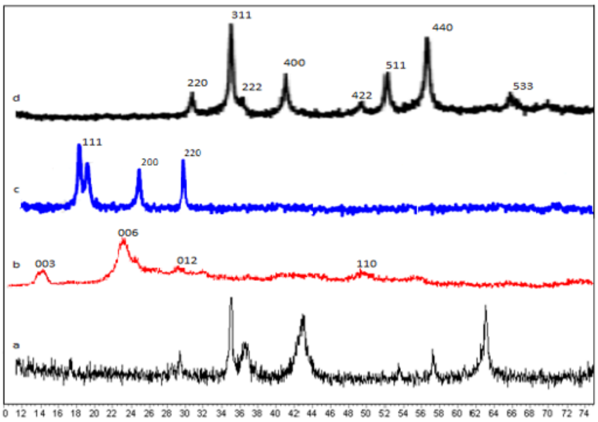
نتایج و بحث

نیکل اکسید و فریت به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی خوب، کاربرد فراوانی در تهیه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی دارند. کیتوزان به‌دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی همچون سمیت پایین، قیمت ارزان، دوستدار زیست‌محیطی، در این کار پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته است. به‌منظور انتخاب جاذب برای پیش تغلیظ کادمیوم مقایسه‌ای بین NiO-NiFe$_2$O$_4$-CS ، NiO-NiFe$_2$O$_4$ ، NiO, NiO-NiFe$_2$O$_4$-LDH انجام گرفت. همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، بازده استخراج زمانی که از نانو جاذب نیکل اکسید- نیکل فریت- کیتوزان استفاده شده است، به طور چشمگیری بالاتر است. کیتوزان با توجه به اینکه قابلیت جذب و اتصال به یون‌های فلزی را دارد، می‌تواند با سایر مواد، نانو کامپوزیت‌هایی به مراتب با کاربرد تجزیه‌ای و الکتروشیمیایی بهتر تشکیل دهد. از این رو نانوکامپوزیت سنتزی با پایداری بسیار خوبی سنتز و مورد استفاده قرار گرفت.



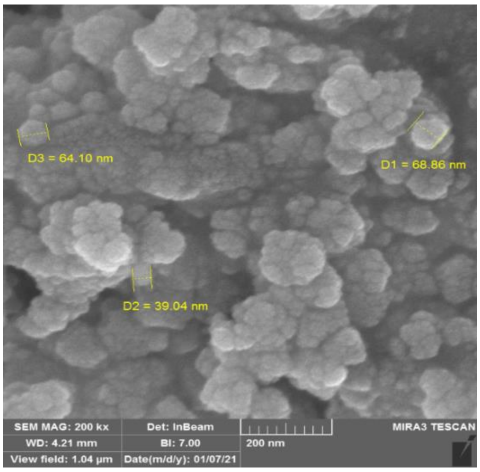
شکل ۱- انتخاب جاذب برای استخراج یون های کادمیوم

دنیای نانو مواد، فرصت‌های استثنایی برای تولید مواد کامپوزیتی بوجود آورده است. از این رو با هدف شناسایی ریز ساختار هر ماده و ویژگی‌های آن ماده، نیاز به شناسایی ساختاری آن ماده است. از روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و گروه-های عاملی گونه‌های شیمیایی به کاربرده شد. تکنیک XRD برای مطالعه مواد با ساختار کریستالی استفاده شد که در شکل (۲) مشاهده می شود.

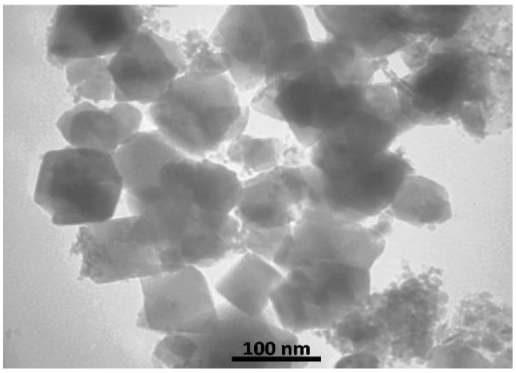


شکل ۲- طیف XRD (a NiO-NiFe$_2$O$_4$- (b CS (c NiO (d NiFe$_2$O$_4$

برای بررسی و تعیین اندازه‌ی ذرات در ابعاد نانومتر و بررسی مورفولوژی ریزساختارهای سطحی، آنالیز FESEM بکاربرده-شد. HRTEM روشی است که قابلیت تصویربرداری مستقیم از ذرات تا اندازه یک اتم را ایجاد می کند که در مطالعه نانوذرات نقش اساسی دارد و برای تعیین اندازه آن‌ها می‌باشد که نتایج هردو به ترتیب در شکل (۳و۴) آورده شده است. بررسی و اندازه گیری خواص مغناطیسی نانو ذرات سنتز شده توسط تکنیک VSM صورت گرفت.



شکل ۳- تصویر FESEM نانوذرات NiO-NiFe$_2$O$_4$-CS



شکل٤- تصویر HR-TEM نانو ذرات $NiO\text{-}NiFe_2O_4\text{-}CS$

پارامترهای مؤثر در جذب و واجذب از جمله pH ، مقدار جاذب، نوع شوینده، حجم و غلظت شوینده، حجم نمونه و زمان جذب و واجذب، به منظور دستیابی به بالاترین درصد بازیابی و کارایی استخراج، بهینه‌سازی شد. درصد بازیابی از نسبت غلظت اولیه و غلظت نهایی آنالیت ضرب درصد بدست‌آمد. مهمترین نتایج به شرح جدول (۱) بدست آمد:

جدول ۱- شرایط تجربی به کاربرده شده در اندازه گیری کادمیوم

pH	۸
غلظت کادمیوم ($ng\ mL^{-1}$)	۲۰
غلظت بافر ($mol\ L^{-1}$)	۰/۱
مقدار جاذب (mg)	۱۰۰
حجم نمونه (mL)	۱۰۰
حجم شوینده (mL)	۱

نمودار کالیبراسیون در شرایط بهینه‌سازی شده‌ی تمامی پارامترهای مؤثر بر استخراج با غلظت‌های متفاوت محلول‌های کادمیوم با روش معرفی‌شده، مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج نمودار کالیبراسیون به‌صورت معادله‌ی y=۰/۰۳۲۵x +۰/۰۰۰۴ در محدوده‌ی غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۰/۲ تا ۳۰ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۶ خطی بدست آمد. برای بدست آوردن حد تشخیص اندازه‌گیری کادمیوم بااستفاده از روش پیشنهادی ، سیگنال مربوط به ۶ نمونه بلانک اندازه‌گیری و حد تشخیص روش برابر با $ng\ mL^{-1}$ ۰/۰۲ محاسبه شد.

دقت روش، معیاری از تکرارپذیری داده‌های تجزیه‌ای است. برای اینکه تکرارپذیری روش‌های مختلف قابل مقایسه باشد، از انحراف استاندارد نسبی (RSD) استفاده می شود و با فرمول قابل محاسبه است. تکرارپذیری روش ازطریق استخراج و اندازه‌گیری سیگنال ۶ نمونه حاوی کادمیوم به غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۲۰ در یک روز (درون روزی) و در چند روز متوالی (بین روزی) محاسبه شد و به ترتیب برابر۱/۴۲ و ۲/۱۱ درصد بدست‌آمد.

در این کار پژوهشی، برای ارزیابی صحت و اعتبارسنجی روش معرفی شده، از آنالیز نمونه استاندارد آب NIST SRM 1643e استفاده شد. مقدار به‌دست آمده برای کادمیوم توسط روش معرفی‌شده، هم‌خوانی خوبی با مقدار واقعی دارد که موجب می‌شود تجزیه و تحلیل آماری این نتایج با آزمون t نشان دهد که اختلاف معنی‌داری بین مقدار بدست‌آمده و مقدار واقعی در سطح اطمینان ۹۵٪ وجود ندارد و روش از صحت خوبی برخوردار می‌باشد. جدول (۲) نتایج حاصل را نشان می‌دهد.

جدول ۲- مقدار Cd(II) بر حسب $\mu g\ L^{-1}$ در محلول نمونه و محلول استاندارد

ریکاوری (%)	مقدار بدست آمده با روش پیشنهادی $\mu g\ L^{-1}$	مقدار استاندارد $\mu g\ L^{-1}$	نمونه استاندارد
۹۷/۴۴	۶/۴۰۰ ± ۰/۰۵۱	۶/۵۶۸ ± ۰/۰۷۳	NIST SRM 1643e

تأثیر آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که ممکن است در نمونه‌های حقیقی همراه با کادمیوم وجود داشته باشد و در استخراج و اندازه‌گیری کادمیوم تداخل ایجاد کنند، مورد بررسی قرار گرفت. حد مزاحمت، بیشترین مقدار از یون خارجی است که منجر به تغییر سیگنال آنالیت به مقدار بیش از ۵ درصد شود. نتایج مربوط به حد مزاحمت آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف در جدول (۳) آورده شده است.

جدول۳- بررسی اثر حضور یون‌های مزاحم در استخراج فاز جامد مغناطیسی روی با غلظت $20 ng\ mL^{-1}$

نسبت آنالیت به یون مزاحم	یون‌های مزاحم
۱:۱۰۰۰	NO_3^- , $H_2PO_4^-$, CH_3COO^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , I^- , BrO_3^- IO_3^- , MnO_4^- , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
۱:۸۰۰	Ba^{2+} , Mn^{2+}
۱:۳۰۰	Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+
۱:۱۰۰	Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+}

به منظور مطالعه قابلیت روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در ماتریس‌های حقیقی، روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه-گیری کادمیوم در نمونه‌های آبی مختلف مانند آب آشامیدنی، آب رودخانه، آب چاه، آب چشمه، پساب کارخانه تراکتورسازی، پساب صنعتی فولاد بناب و فاضلاب چرم شهر مایان به کارگرفته شد. همچنین به منظور ارزیابی صحت مقدار بدست‌آمده و عدم تأثیر ماتریس نمونه بر آن، از روش اسپایک کردن استفاده شد. درصد بازیابی در محدوده‌ی ۱۰۳/۸۷-۹۷/۶۰٪ می‌باشد. طبق نتایج آزمون t در همه‌ی موارد $t_{\text{تجربی}}$ کمتر از $t_{\text{بحرانی}}$ بوده و اختلاف معناداری بین مقادیر واقعی و مقادیر بدست‌آمده وجود ندارد. (مقدار $t_{\text{بحرانی}}$ برای درجه آزادی ۲ برابر با ۴/۳ می‌باشد).

نتیجه گیری

در نهایت روش ارائه‌شده برای استخراج کادمیوم بااستفاده از نانوکامپوزیت نیکل اکسید- نیکل فریت- کیتوزان، به‌عنوان جاذب مغناطیسی از لحاظ حد تشخیص، محدوده‌ی خطی، تکرارپذیری و فاکتورتغلیظ با سایر روش‌ها و جاذبهای گوناگون پیش‌تغلیظ و جداسازی کادمیوم که در منابع گزارش شده، مقایسه شده‌است که روش پیشنهادی از لحاظ فاکتورهای تجزیه‌ای قابل مقایسه و حتی بهتر از سایر روش‌ها عمل می‌کند. بنابراین می‌توان گفت این روش، روشی موثر و حساس برای اندازه‌گیری کادمیوم می‌باشد. نانوکامپوزیت مغناطیسی $NiO\text{-}NiFe_2O_4\text{-}CS$ با راحتی روش سنتز آن، فاکتور تغلیظ بالا و حد تشخیص کم، برای آنالیز کادمیوم در نمونه‌های آبی به طور موفق به کار برده‌شد. اندازه-گیری کادمیوم، با کمک جاذب پیشنهادی با تلفیق روش پیش-تغلیظ پیشنهادی و استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای، فراهم گردید که به‌طور کلی می‌توان از آن به عنوان روشی موثر، حساس و اقتصادی یاد کرد. پایداری، صرفه اقتصادی، گزینش پذیری، فاکتور تغلیظ بسیار خوب، حد تشخیص کم، قابلیت استفاده مجدد زیاد و ظرفیت جذبی خوب همگی از مزایای نانوکامپوزیت پیشنهادی برای استخراج فاز جامد مغناطیسی روی به شمار می‌روند.

منابع

[1] Behbahani M., et al. Application of a dispersive micro- solid- phase extraction method for pre- concentration and ultra- trace determination of cadmium ions in water and biological samples, *Applied Organometallic Chemistry*., *32(2):* 34-41 (2018).

[2] Chien S. H., et al. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*., *89(5):* 55-95 (2011).

[3] Iftci C., Aru H., Separation and solid phase extraction method for the determination of cadmium in environmental samples, *Desalination*., *26(3):* 18-22 (2010).

[4] Nikhil J., Jacquillet G., and Unwin R., Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney, *Biometals*., *23(4):* 37-42 (2010).

[5] Abdolmohammad-Zadeh H., Ayazi Z., and Naghdi Z., Nickel oxide/chitosan nano-composite as a magnetic adsorbent for pre-concentration of Zn (II) ions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*., *48(8):* 16-21 (2019).

Synthesis and Application of Nickel Oxide-Nickel Ferrite-Chitosan Magnetic Nanocomposite as a Novel and Efficient Nano-Sorbent for Magnetic Solid Phase Extraction of Cadmium Ion

Hossein Abdolmohammad-Zadeh *, **Zahra Ayazi** [a], **Mahsa Veladi**

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, P.O. Box 53714-161 Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this research, a novel magnetic nanocomposite (MNC) was synthesized by hybridation of chitosan (CS) with nickel oxide-nickel ferrite (NiO-$NiFe_2O_4$) magnetic nanoparticles through pH change of chitosan and NiO-$NiFe_2O_4$ dispersion. The prepared NiO-$NiFe_2O_4$-CS magnetic nanocomposite was applied as an effectual adsorbent for magnetic solid phase extraction (MSPE) of cadmium ions followed by determination using flame atomic absorption spectrometry. The synthesized NiO-$NiFe_2O_4$-CS MNC was characterized using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, vibrating sample magnetometry, field emission scanning electron microscopy and tunneling electron microscopy. After confirming the successful synthesis of NiO-$NiFe_2O_4$-CS MNC and its ability to extract cadmium ions, important parameters influencing the extraction recovery were studied and optimized via one at a time approach. Based on the method validation, the method is linear in the concentration range of 0.2 to 30 ng mL^{-1} with a correlation coefficient of 0.9996 and the limit of detection was calculated to be 0.02 ng mL^{-1}. The method's intera-day and inter-day repeatability with six replicates were 1.42 % and 2.11 %, respectively. The accuracy of the developed method was evaluated by the analysis of a certified reference sample. The developed method was applied for determination of Cd(II) ions in various real water samples, in which high recoveries were resulted, confirming the insignificant matrix effect and applicability of the developed method.

Keywords: Chitosan; Nickel oxide; Nickel ferrite; Magnetic nanocomposite; Magnetic solid phase extraction, Cadmium ion

*Corresponding author: h.abdol@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۲۰۴

مطالعه نظری خواص ساختاری و برهم کنش‌های پیوند هیدروژنی در مخلوط‌های اوتکتیک بر پایه منتول و اسید میریستیک

سمانه بارانی پور[۱]، جابر جهانبین سرد رودی*[۲]، علیرضا راستکار ابراهیم زاده[۳]

۱- آزمایشگاه شبیه سازی دینامیک مولکولی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- گروه شیمی، آزمایشگاه شبیه سازی دینامیک مولکولی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۳- گروه فیزیک، آزمایشگاه شبیه سازی دینامیک مولکولی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *در کار حاضر، شبیه سازی دینامیک مولکولی حلال اوتکتیک بر پایه منتول با اسید چرب میریستیک و منتول در حالت خالص در دمای ۳۲۳ کلوین به منظور بررسی خواص ساختاری مخلوط اوتکتیک انجام شد. ویژگی‌های ساختاری مخلوط دوتایی با آنالیز تابع توزیع شعاعی (RDF) و شبکه پیوند هیدروژنی بین گونه‌های تشکیل دهنده حلال و تابع توزیع فضایی(SDF)[۱] به منظور درک برهمکنش‌های مؤثر در شکل گیری مخلوط اوتکتیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج گزارش شده نقش برهمکنش بین گروه های هیدروکسیل مولکول‌های منتول و گروه کربوکسیلیک اسیدها را در تشکیل مخلوط اوتکتیک نشان می‌دهد.*

واژه های کلیدی: *حلال‌های اوتکتیک عمیق، منتول، میریستیک اسید ، شبیه سازی دینامیک مولکولی.*

مقدمه

با گسترش روز افزون فرایند جداسازی با استفاده از حلال های آلی سمی و فرار که بخش عمده‌ای از گازهای خطرناک آلاینده هوا را تولید می‌کنند، یافتن جایگزین مناسب برای این حلال‌ها جهت کاهش آسیب های بشر بر محیط زیست از اهمیت زیادی برخوردار است[۱]. در این راستا به کارگیری مایعات یونی (ILS) برای جایگزینی این حلال‌ها از مهمترین پیشرفت‌ها در این زمینه می‌باشد که در مجامع علمی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند و مقالات پژوهشی زیادی در این زمینه منتشر شده است. مایعات یونی که تا مدتی به آنها نمک‌های مذاب می گفتند[۲] نمک‌های آلی با نقطه ذوب کمتر از 100 درجه سانتیگراد با خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه فرد مانند پایداری حرارتی بالا، عدم فراریت، عدم اشتعال، قطبیت قابل تنظیم می‌باشند که با تغییر در ساختار و نوع آنیون و کاتیون می‌توان هریک از این خواص را تنظیم نمود[۳]. علیرغم قابلیت متنوع این ترکیبات و کاربردهای زیادی در جهت اهداف گوناگون، اما هنوز محدودیت‌های بسیاری از قبیل تجزیه پذیری ضعیف، سمیت در برابر محیط، خوردگی و هزینه زیاد وجود دارد که مانع از کاربرد در صنعت شیمیایی واقعی می‌شود. بنابراین برای غلبه بر هزینه بالا و سمیت مایعات یونی، نسل جدیدی از حلال‌ها، به نام حلال‌های اوتکتیک عمیق (DES) ظهور کرده است. حلال‌های اوتکتیک عمیق را می توان به عنوان مخلوطی از دو یا چند جزء ترکیب آلی تعریف کرد که عدم تقارن اجزاء منجربه کاهش انرژی شبکه و در نتیجه نقطه ذوب پایین تر مخلوط نسبت به اجزاء جداگانه می‌شود[۴]. در واقع عدم استقرار بار از طریق پیوند هیدروژنی بین دو جزء اهداء کننده و گیرنده پیوند هیدروژنی مسئول کاهش نقطه ذوب مخلوط اوتکتیک است[4]. از آنجا که بیشتر حلال های اوتکتیک برپایه کولین کلراید، به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی

*jsardroodi@azaruniv.ac.ir

و اهداء کننده های طبیعی مانند اسیدهای چرب، اوره، گلوکز و گلیسرول می‌باشند، این ترکیبات بسیار ارزان، زیست تخریب پذیر و غیر سمی هستند که می‌توانند از طریق زیست توده استخراج شود[۵] نگاهی گذرا به حلال‌های اوتکتیک مطرح شده در مقالات نشان می‌دهد که اکثریت این حلال‌ها بسیار آب دوست هستند، اخیراً، عدم پایداری شیمیایی حلال‌های آبدوست مبتنی بر نمک‌های آمونیوم هنگام تماس با آب انگیزه طراحی حلال‌های اوتکتیک آبگریز به عنوان جایگزین‌های سبز برای حلال‌های آلی پرکاربرد دوچندان کرده است .حلال‌های اوتکتیک آبگریز برپایه ترپن‌های و اسیدهای چرب کابرد زیادی در استخراج بیومولکول‌های مانند تریپتوفان، اسید ایزوفتالیک، وانیلین و هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه‌ای از محلول‌های آبی دارد[۶]. بنابراین هدف اصلی این مقاله طراحی و توصیف خواص ساختاری مخلوط اوتکتیک تشکیل شده از منتول و اسید میریستیک است. فاز مایع مخلوط دوتایی منتول و اسید میریستیک و منتول در حالت خالص مورد بررسی قرار گرفته است.

شبیه سازی دینامیک مولکولی

شبیه سازی دینامیک مولکولی تکنیکی نوین از شاخه‌های محاسباتی مبتنی بر معادلات حرکت نیوتن است که در بررسی رفتار دینامیکی واقعی مایعات کاربرد گسترده دارد.این روش را می‌توان یک آزمایش عددی برای مواد سنتز نشد در آزمایشگاه تلقی کرد. به طور خلاصه در شبیه سازی با استفاده از این روش به مولکول‌ها اجازه داده می‌شود که که در یک بازه زمانی خاصی تحت قوانین شناخته شده کلاسیک با یکدیگر برهمکنش کنند و در نهایت چشم اندازی از حرکت مولکول‌ها در هنگام برخورد با یکدیگر و برخورد احتمالی با محیط اطراف را به نمایش می گذارد. مبنای اصلی این روش مؤثر، حل معادلات نیوتن در حرکت مولکول‌ها با استفاده از سرعت و مکان وپتانسیل برهمکنش بین مولکول‌ها است[7]. با اعمال این شرایط و با کمک روش های انتگرال گیری و محاسبه مسیرهای حرکت در گام‌های مختلف زمانی، شبیه سازی دینامیک مولکولی اطلاعاتی در سطح میکروسکوپی مانند موقعیت و سرعت جدید مولکول ها در اختیار می‌دهد. این چرخه تکرار می‌شود تا زمانی که سیستم به تعادل برسد سپس متوسط کمیت‌های ترمودینامیکی با استفاده از تحلیل مکانیک آماری بررسی می‌شوند.در واقع دینامیک مولکولی روابط بین ساختار مولکول‌ها، حرکت تدریجی مولکول‌ها با زمان است. پتانسیل لنارد – جونز ۶-۱۲ در الگوریتم دینامیک مولکولی اعمال شده و رفتار ترمودینامیکی حلال اوتکتیک بررسی شده است.

شبیه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از نرم افزار نمد تحت شرایط مرزی و با فشار ثابت (NPT) صورت گرفت. برای کنترل دما و فشار به ترتیب از ترموستات لنجوین، باروستات پیستون لنجوین نوز- هووراستفاده شده است. مخلوط دوتایی منتول و میریستیک اسید با استفاده از نرم افزار گرافیکی پکمول تهیه شد. نرم افزار VMD برای تهیه پیکربندی اولیه (PDB) و طراحی فایل های ورودی و تجزیه وتحلیل فایل های خروجی با استفاده از نرم افزار VMD طراحی شده است. فایل توپولوژیحاوی نوع اتم و بار جهت تهیه فایل ساختار ثانویه (PSF) با استفاده از همین نرم افزار و محاسبات کوانتومی آماده سازی شده است. میدان نیروی CHARMM36 برای انجام شبیه سازی مورد استفاده قرار گرفته است که انرژی حاصل از پتانسیل (CHARMM) جملات متفاوتی دارد که توسط معادله 1 ارائه شده است.

$$E_{bonded} = \sum_{bonds} k_b\,(b-b_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \sum_{\substack{improper\\ dihedrals}} k_\varphi(\varphi-\varphi_0)^2 + \sum_{dihedrals}\sum_{n=1}^{6} k_{\emptyset,n}\,(1+\cos(n\emptyset-\delta_n)),$$

$$E_{nonbonded} = \sum_{\substack{nonbonded\\ pair\ i,j}} \frac{q_i q_j}{4\pi D\left|\left|r_i-r_j\right|\right|} + \sum_{\substack{nonbonded\\ pair\ i,j}} \epsilon_{ij}\left[\left(\frac{R_{min,ij}}{\left|\left|r_i-r_j\right|\right|}\right)^{12} - 2\left(\frac{R_{min,ij}}{\left|\left|r_i-r_j\right|\right|}\right)^{6}\right] \quad (1)$$

این پتانسیل شامل بخش پیوندی مانند پیوندها، زاویه ها و برهمکنش دایهدرال است و بخش غیر پیوندی شامل برهمکنش های الکترواستاتیک و ون در والس (vdW) است که به ترتیب توسط معادله کولومبیک و لنارد-جونز محاسبه می شوند. در کلیه شبیه سازی ها ، معادلات حرکت برای مولکول های سازنده با

استفاده از الگوریتم ورله، با گام زمانی fs1 حل شده است. شعاع قطع ۱۲آنگستریم برای برهمکنش غیر پیوندی تنظیم شده است.

نتایج و بحث

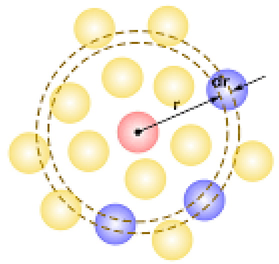
تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی یا تابع همبستگی جفت یک کمیت مفید درشبیه سازی دینامیک مولکولی است که نشان دهنده بیانگر احتمال یافتن یک مولکول در فاصله‌ی خاص از یک مولکول مرکزی اختیاری است. این تابع برای درک برای فهم برهمکنش‌های مؤثر در بین مولکول‌ها کاربرد گسترده دارد که با g(r)نمایش داده می‌شود که r فاصله ی بین مولکولی است. رابطه ریاضی این تابع به صورت زیر است.

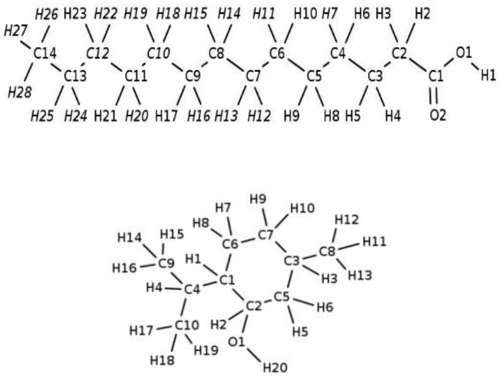
$$g(r) = {dN}/{(4\pi r^2 p)} \qquad (2)$$

در معادله ۲، dN تعداد مولکول‌های موجود در فاصله‌ای به شعاع r را در اطراف مولکول مرجع نشان می‌دهد، که در شکل ۱ نشان داده شده است p نمایانگر چگالی متوسط سیستم است. چنانچه تعداد مولکول‌ها حول مولکول مرجع افزایش یابد شدت پیک RDF بیشتر و در صورتی که فاصله مولکول‌ها از مولکول رفرنس افزایش یابد شدت پیک RDF کاهش می‌یابد. از تجزیه و تحلیل نمودار RDF می‌توان اطلاعات ساختاری سیستم دست یافت با مشاهده تفاوت در موقعیت و ارتفاع و عرض پیک‌ها یا قله‌ها می‌توان تغییر در موقعیت مولکول‌ها را بیابیم. تابع توزیع مولکول های منتول اطراف یکدیگر در مخلوط اوتکتیک شکل ۳ ترسیم شده است.

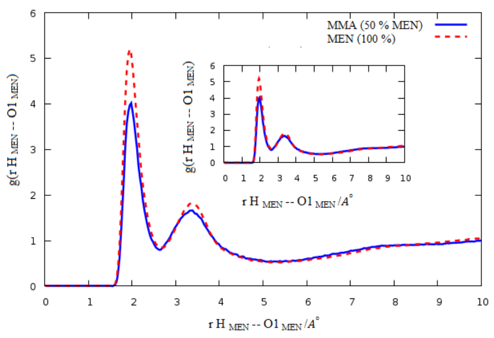
همانطور که می‌بینیم تابع توزیع شعاعی مربوط به مولکول های منتول دارای دو پیک در فواصل ۲ و ۳٫۵ آنگستروم است. اولین پیک نیز در حالت خالص دارای ارتفاع ۵ آنگستروم است که در حضور مولکول های اسید کاهش چشم گیری پیدا کرده است. به عبارت دیگر تعدادی از مولکول‌های منتول توسط مولکول‌های اسید احاطه شده است.



شکل ۱-فاکتور توزیع شعاعی



شکل ۲. شماتیک منتول و اسید میریستیک با نام گذاری اصلی.



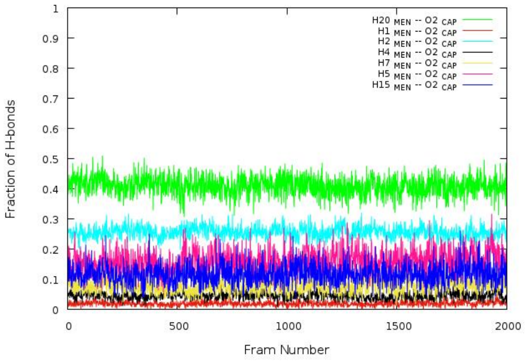
شکل ۳. نمودار تابع توزیع شعاعی مولکول های منتول اطراف یکدیگر در مخلوط اوتکتیک و منتول خالص.

پیوند هیدروژنی بین‌مولکولی

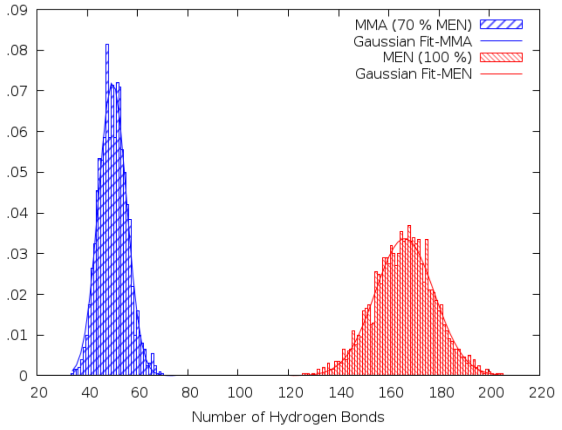
تجزیه و تحلیل شبکه پیوند هیدروژنی به منظور درک بهتر ساختار مولکولی مخلوط منتول و میریستیک اسید و ارائه توضیحی قابل قبول برای برهمکنش‌های مؤثر بر تشکیل حلال‌های اوتکتیک عمیق، انجام شده است. بنابراین، زاویه D-H-A بیشتر از ۳۰ درجه (که D اهدا کننده و A گیرنده پیوند هیدروژنی است) و فاصله کمتر از ۳/۵ آنگستروم بین اهدا کننده و

گیرنده به عنوان یک معیار پیوند هیدروژنی بین اجزای موجود در این سیستم‌ها مورد استفاده قرار گرفت. تعداد پیوند هیدروژنی برای 20 نانوثانیه آخر شبیه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از ابزارهای پیوند هیدروژنی نرم افزار VMD تعیین شده است. نمودار تعداد پیوند مابین مولکول‌ها منتول بصورت نرمال شده و کسری از پیوند هیدروژنی بین اتم‌های مختلف منتول و اتم اکسیژن اسید بر حسب زمان در شکل ۴ (الف و ب) آورده شده است.

نتایج شکل ۴ نشان می دهد که اتم‌های هیدروژن گره هیدروکسیل بیشترین نقش را در تشکیل پیوند هیدروژنی بین دو گونه دارند. علاوه بر این توزیع تعداد پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های منتول کاهش متوسط تعداد پیوند هیدرونی از ۱۵۰ تا ۵۰ نشان می‌دهد. این نتیجه تایید بر نقش پیوند هیدروژنی بین دو گونه در تشکیل حلال‌های اوتکتیک است.



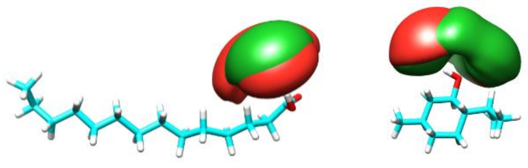
شکل ٤ (الف). پیوند هیدروژنی بین اتم های مختلف منتول و اتم اکسیژن اسید.



شکل ٤ (ب). توزیع تعداد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربوکسیل مولکول‌های منتول در مخلوط‌های دوتایی با درصد مولی 70٪ و منتول در خالت خالص.

تابع توزیع فضاعی

تابع توزیع فضاعی (SDFs) یکی دیگر از ابزارهای مفید برای تجسم توزیع مولکول‌ها است که اطلاعات ارزشمندی در مورد توزیع چگالی سه بعدی مولکول‌ها در اطراف یک مولکول مرکزی ارائه داده است. توزیع چگالی سه بعدی گونه‌های مختلف در اطراف یک مرجع با استفاده از نرم افزارTRAVIS بدست می‌آید. برای تعیین مجموعه SDF ها در مخلوط منتول/ اسید اتم C7 به عنوان مرکز جرم مولکول اسید میریستیک و اتم C2 به عنوان مرکز جرم منتول در نظر گرفته شده است. بررسی تابع توزیع فضایی مخلوط دوتایی نشان می‌دهد که توزیع مولکول‌های منتول در اطراف گروه کربوکسیل اسید دارای بیشترین مقدار است. بررسی توزیع مولکول‌های منتول و اسید در اطراف مولکول منتول مرجع، تمایل گروه هیدروکسیل مولکول‌های منتول برای تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی را نشان می‌دهد.



شکل ۵. توابع توزیع فضایی (SDF) اجزای مخلوط دوتایی در۳۲۳ K.

نتیجه گیری

از مخلوط منوترپن‌های مانند منتول و اسید میریستیک می‌توانند حلال‌های اوتکتیک مناسبی تهیه کرد. تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل منتول و گروه کربوکسیلیک اسید منجربه کاهش نقطه ذوب دو جزء می‌شود. این برهمکنش بین مولکولی منجربه کاهش توزیع مولکول‌های منتول اطراف یکدیگر می‌شود.

منابع

[1] Dua, R.; Shrivastava, S.; Shrivastava, S. L.; Srivastava, S., Green Chemistry and environmentally friendly technologies: *a review. Middle-East Journal of Scientific Research 11 (7)*, 846-855 (2012).

[2] Tavares, A. P.; Rodríguez, O.; Macedo, E. A., New generations of ionic liquids applied to enzymatic biocatalysis. In Ionic liquids-New aspects for the future, *IntechOpen:* 2013.

[3] Pena- Pereira, F.; Namieśnik, J., Ionic liquids and deep eutectic mixtures: sustainable solvents for extraction processes. *ChemSusChem 7 (7):* 1784-1800(2014).

[4] van Osch, D. J.; Zubeir, L. F.; van den BruinhorstA.; Rocha, M. A.; Kroon, M. C., Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. *Green Chemistry 17 (9)*, 4518-4521(2015).

[5] Dwamena, A., Recent advances in hydrophobic deep eutectic solvents for extraction. *Separations 6:* 9. (2019).

[6] Martins, M. A.; Crespo, E. A.; Pontes, P. V.; Silva, L. P.; Bülow, M.; Maximo, G. J.; Batista, E. A.; Held, C.; Pinho, S. o. P.; Coutinho, J. o. A., Tunable hydrophobic eutectic solvents based on terpenes and monocarboxylic acids. *ACS sustainable chemistry & engineering 6 (7)*, 8836-8846 (2018).

[7] Nair, P. C.; Miners, J. O., Molecular dynamics simulations: from structure function relationships to drug discovery. *In silico pharmacology, 2 (1),* 1-4 (2014).

Theoretical Study on the Structural Properties and Hydrogen-Bonding Interactions in Eutectic Mixtures on based Menthol and Myristic Acid

Samaneh Barani Pour [a,b,d], **JaberJahanbin Sardroodi** [a,b,d,*] , **Alireza Rastkar Ebrahimzadeh** [a,c,d]

[a] *Molecular Simulation Lab, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b]*Department of Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran)*

[c]*Department of Physics, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[d]*Molecular Science and Engineering Research Group (MSERG), Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract:

In the present work, molecular dynamics simulations were performed to investigate the structural properties of the eutectic mixtures based on menthol (MEN) and Myristic acid (MRA) at 323 K. In order to understand the effective interactions in the formation of the eutectic mixture, structural characteristics of the binary mixture were analyzed by the radial distribution functions (RDFs), and the Hydrogen bonding network between species and Spatial distribution functions (SDF). The reported results show the role of interaction between the hydroxyl groups of menthol molecules and the carboxylic group of acids in the formation of the eutectic mixture.

Keywords: Deep Eutectic Solvents; Menthol (MEN); Myristic Acid (MRA); Molecular Dynamics Simulations.

---

*Corresponding author: jsardroodi@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۲۰۵

خواص دینامیکی حلال‌های اوتکتیک عمیق بر پایه اسید دکانوئیک و کولین کلراید: شبیه سازی دینامیک مولکولی

سمانه بارانی پور[۱]، جابر جهانبین سردرودی [۱]*، علیرضا راستکار ابراهیم زاده[۳]
۱- آزمایشگاه شبیه سازی دینامیک مولکولی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲- گروه شیمی، آزمایشگاه شبیه سازی دینامیک مولکولی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۳- گروه فیزیک، آزمایشگاه شبیه سازی دینامیک مولکولی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده: *در این کار، خواص دینامیکی حلال‌های اوتکتیک بر پایه کولین کلرید و دکانوئیک با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. خواص انتقالی گونه‌ها در مخلوط دوتایی با محاسبه میانگین مربع جابه جایی (MSD) برای مرکز جرم و ضریب نفوذ گونه‌ها بررسی شد. ما بر روی رابطه بین ویژگی‌های ساختاری و دینامیکی مخلوط اوتکتیک $[Ch^+][Cl^-]$ و DEC در دمای ۳۵۳ کلوین تمرکز کردیم. نتایج شبیه سازی نشان داد که برهمکنش‌های بین مولکولی تأثیر قابل توجهی بر خواص پویایی گونه‌ها دارد. علاوه بر این، نتایج حاضر ممکن است تا حدی اطلاعات ارزشمندی را برای توسعه و کاربرد بیشتر حلال‌های اوتکتیک عمیق ارائه دهد.*

واژه های کلیدی: *شبیه سازی دینامیک مولکولی، اسید دکانوئیک، کولین کلراید، حلال اوتکتیک عمیق، خواص دینامیکی.*

مقدمه

فناوری‌های سبز با جدیت به دنبال یافتن حلال‌های جدیدی هستند تا آنها را با حلال‌های سمی و فرار که بخش عمده‌ای از گازهای خطرناک آلاینده هوا را تولید می‌کنند جایگزین کنند تا بخشی از آسیب‌هایی را که بشر بر محیط زیست وارد می‌کند حذف یا کاهش دهد[۱]. از مهمترین پیشرفت‌ها در این زمینه که در طول سه دهه گذشته حاصل شده تولید و بکارگیری مایعات یونی (ILS) می‌باشد که توجهات زیادی را به خود جلب کرده و مقالات پژوهشی زیادی در این زمینه منتشر شده است اما به خاطر عدم صرفه اقتصادی و بالا بودن قیمت آنها، در صنایع با استقبال زیادی مواجه نشده‌اند. مایعات یونی که تا مدتی به آنها نمک‌های مذاب می‌گفتند، در دمای اتاق مایع هستند و بخاطر چنین ساختار منحصر بفردی، خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی را دارا می‌باشند. علاوه بر این خواص آنها مانند ویسکوزیته، چگالی، آب دوستی و حلالیت با تغییر در ساختار و نوع آنیون‌ها و کاتیون‌ها می‌تون تنظیم نمود[۲]. همانطور که بیان شد، با وجود مطالعات و پژوهش‌های فراوان که بر روی این ترکیبات صورت گرفته است، نتوانستند در صنعت نقش مهمی را برعهده بگیرند بنابراین برای غلبه بر هزینه بالا و سمیت مایعات یونی، نسل جدیدی از حلال‌ها، به نام حلال‌های اوتکتیک عمیق DES ظهور کرده است.

حلال‌های اوتکتیک عمیق ساختاری مشابه مایعات یونی دارند و جایگزینی مناسبی برای این ترکیبات می‌باشند. مزیت عمده حلال‌های اوتکتیک نسبت به مایعات یونی، سهولت تهیه آنها می‌باشد.

حلال‌های اوتکتیک که مخلوطی از ترکیبات آلی با نقطه ذوب پایین‌تر از هریک از اجزاء هستند که کاهش نقطه ذوب مخلوط نسبت به نقطه ذوب اجزاء خالص به دلیل ایجاد عدم استقرار بار می‌باشد. در واقع حلال‌های با ایجاد یک کمپلکس بین دو جزء بی خطر (ارزان، قابل تجدید و زیست تخریب پذیر)،که یکی اهداء کننده پیوند هیدروژنی و دیگری گیرنده پیوند هیدروژنی به دست می‌آیند [۳].

متداول‌ترین DES ها بر پایه کولین کلراید به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی، و کربوکسیلیک اسیدها، سیتریک اسید، سوکسنیک اسید و دیگر اهداء کننده پیوند هیدروژنی مانند اوره و گلیسرول می‌باشند. کولین کلراید یک نمک آمونیوم چهارظرفیتی بسیار ارزان، زیست تخریب پذیر و غیر سمی است که می‌تواند از طریق زیست توده استخراج شود[۴]. اگر چه بیشتر DESها از کولین کلراید به عنوان یک گونه یونی ساخته می‌شوند، DES ها نمی‌توانند به عنوان مایعات یونی در نظر گرفته شوند زیرا DES ها به طور کامل از گونه‌های یونی تشکیل نشده و همچنین می توانند از گونه‌های غیر یونی بدست آید. اگرچه DESها دارای خواصی مشابه مایعات یونی می‌باشند اماحلال‌های اوتکتیکعمیق حاصل از کولین کلراید از مزایای بسیاری از جمله قیمت پایین، آماده سازی آسان، غیر سمّی و اغلب زیست تخریب پذیر هستند.

حلال‌های اوتکتیک با قیمت پایین، آماده سازی آسان، غیرسمّی و اغلب زیست تخریب پذیر زیادی را می توان جهت کاربردهای خاص از جمله استخراج تهیه کرد. اخیراً تعداد زیادی حلال‌های اوتکتیک جهت جذب و جداسازی آلاینده‌ها و میکرو آلاینده‌ها استفاده شده‌اند که برخی از این حلال‌ها دارای کاربردهای دارویی مانند افزایش انحلال پذیری داروها، استخراج داروها از محیط سنتز آنها می‌باشند.

شبیه سازی دینامیک مولکولی

شبیه سازی مولکولی به روش‌هایی گفته می‌شود که با در نظر گرفتن مولکول‌های یک سیستم و مدل بر هم کنش آنها و محاسبه موقعیت‌ها و سرعت‌های آن ذرات در هر لحظه از زمان و استفاده از روابط مکانیک آماری خواص ماکروسکوپی سیستم را محاسبه می‌کند. یکی از تکنیک‌های که می توان خواص ساختاری و دینامیکی بالک ماده را محاسبه کرد، روش شبیه سازی دینامیک مولکولی است. به ویژه برای کمیت‌هایی که دستیابی به مقادیر تجربی علاوه بر این، نتایج شبیه سازی های رایانه ی را می‌توان در حد نتایج آزمایش های واقعی دانست. بدین ترتیب این گونه روش ها می‌توانند به منظور آزمایش مدل‌های ارائه شده مولکولی به کار روند و یا با استفاده از مدل‌های تایید شده برای محاسبه خواص مدل مورد استفاده قرار گیرند. این نقش دوگانه شبیه سازی به صورت پلی میان مدل‌ها و پیش بینی های نظری و مدل ها و نتایج آزمایشگاهی است. آنها در شرایط غیر متعارفی سخت است می‌توان از تکنیک شبیه سازی دینامیک مولکولی استفاده کرد. برنامه NAMD برای دسترسی به اطلاعات دینامیکی پیش بینی شده ساختارها مورد استفاده قرار گرفت. یک جعبه مکعبی متشکل از ۵۰۰ جفت یون کولین کلراید و ۵۰۰ مولکول اسید، در ابتدا با استفاده از برنامه پکمول تهیه شد. این سیستم ها تحت هنگرد هم دما – هم فشار (NPT)به مدت ۵۰ نانوثانیه در دمای ۳۵۳ و فشار 1 بار به تعادل رسیدند. دما و فشار سیستم‌های طراحی شده با استفاده از ترموستات لنجوین، باروستات پیستون لنجوین نوز-هوور به ترتیب ثابت نگه داشته شد. روش جمع اوالد (PME) برای بررسی برهمکنش‌های الکتروستاتیک به کار گرفته شد. شعاع قطع برای فعل و انفعالات کوتاه برد ۱۲ آنگسترم تنظیم شد. برای محاسبه همه خواص، بیست نانو ثانیه آخر در هر گام زمانی ۱ fs ذخیره شد. پارامترهای میدان نیرو CHARMM36 برای کاتیون کولین و آنیون کلرید به کاربرده شد. پارامترهای برای دکانوئیک اسید در مطالعه قبلی که توسط گروه ما گزارش شده است برای گونه‌های دهنده پیوند هیدروژنی استفاده شده است.

پنجمین سمینار شیمی کاربردی ایران
(5IACS)
۹-۱۱ شهریور ۱۴۰۰، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

نتایج و بحث

ضریب نفوذ

ضریب نفوذ پارامتری است که توانایی و سرعت نفوذ ماده نفوذکننده را بیان می‌کند. با استفاده از موقعیت مولکول‌ها در زمان‌های مختلف و با استفاده از مکانیک آماری ضریب نفوذ محاسبه می‌گردد. ضرایب انتقال که جزء خواص دینامیکی ماده است را می‌توان از شبیه سازی دینامیک مولکولی استخراج کرد. که در اینجا برای به دست آوردن ضریب خودنفوذی از معادله انیشتین استفاده می‌گردد. محاسبه میانگین مربع جابه جایی (MSDs) به منظور بررسی رفتار دینامیکی مولکول‌های تشکیل دهنده حلال و پیش بینی دقیق ضرایب نفوذ گونه مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل نقش اساسی حمل و نقل مولکول ها در خواص ترمودینامیکی حلال‌های اوتکتیک عمیق محاسبه ضریب نفوذ از اهمیت ویژه ای برخوردار است. میانگین مربع جابجای، اطلاعاتی راجع به پخش مولکول‌ها را در بردارد. اگر سیستم مورد مطالعه جامد باشد به مقدار متناهی میل می‌کند ولی اگر سیستم مایع باشد مقدار معمولا به طور خطی با زمان افزایش می‌یابد.

MSDبا ضریب نفوذ گونه i با استفاده از رابطه انیشتین مرتبط است.

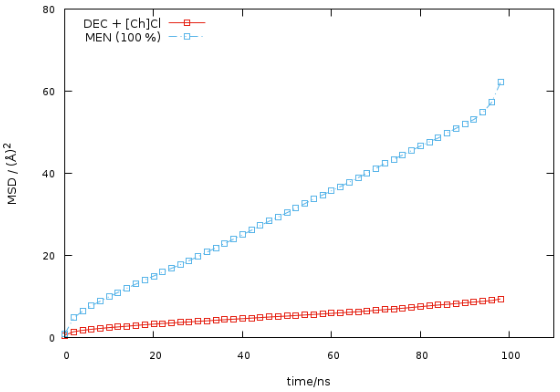
$$D = \frac{1}{6}\lim_{t\to\infty}\frac{d}{dt} < \Delta r(t)^2 > \qquad (1)$$

که $\Delta r(t)^2$ به عنوان مسافت طی شده توسط گونه در واحد زمان یا همان مخفف MSD تعریف شده است[۵]. نمودار MSD برحسب زمان برای مرکز جرم مولکول‌های اسید در مخلوط دوتایی و اسید در حالت خالص در شکل ۱ ترسیم شده است.

شیب منحنی MSD مرکز جرم مولکول‌های اسید در حالت خالص بیشتر از مخلوط دوتایی است. شیب بیشتر منحنی MSD در حالت خاص نشان دهند مهاجرت راحتر مولکول‌های اسید است. به نظر می‌رسد تشکیل پیوند هیدروژنی بین دو گونه منجربه این کاهش شده است. ضریب نفوذ گونه‌ها در سیستم‌های شبیه سازی شده در جدول ۱ جمع آوری شده است. برای اطمینان از مقادیر ضرایب نفوذ، ضریب نفوذ در منطقه انتشار $(\beta = 1)$محاسبه شده است. در منطقه انتشار، میانگین مربع جابه جایی با زمان رابطه خطی خوبی دارد و بنابراین ضرایب نفوذ در این منطقه گرفته شده است . پارامتر β به عنوان شیب نمودار MSD بر حسب زمان شبیه سازی است. که MSD و β به وسیله رابطه زیر به هم مرتبط اند.

$$\beta = \frac{d\log_{10} < \Delta r(t)^2 >}{d\log_{10} t} \qquad (2)$$

مطابق با داده‌های جدول ۱ آنیون کلراید دارای بیشترین ضریب نفوذ است که این احتمالاً به علت جرم مولکولی کم این گونه است. کاهش ضریب نفوذ مولکول اسید را می‌توان به پایداری پیوند هیدروژنی بین آنیون کلراید و اتم هیدروژن گروه کربوکسیلی اسید نسبت داد.



شکل ۱. میانگین مربع جابه جایی مولکول اسید در مخلوط و اسید خالص

جدول ۱. مقادیر ضریب نفوذ مولکول‌های حلال‌های اوتکتیک طراحی شده

		D × ns $^{-1}$		
	T/K(323)	D $_{Ch^+}$ (β)	D $_{Cl^-}$ (β)	D $_{DEC}$ (β)
DES	353	0.06898	1.20	۰,۰۸۲۴۳
pure	353	-	-	0.۱۶۴۱

نتیجه گیری

در این مقاله، خواص دینامیکی مخلوط اوتکتیک بر پایه کولین کلراید و دکانوئیک اسید با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. برهمکنش قوی بین آنیون‌های کلراید و اتم هیدروژن گروه هیدروکسیل اسید مانع مهاجرت راحتر مولکول های اسید شده است.

منابع

[1] Dua, R.; Shrivastava, S.; Shrivastava, S. L.; Srivastava, S., Green Chemistry and environmentally friendly technologies: a review. *Middle-East Journal of Scientific Research* 2012, *11* (7), 846-855.

[2] Pena-Pereira, F.; Namieśnik, J., Ionic liquids and deep eutectic mixtures: sustainable solvents for extraction processes. *ChemSusChem* 2014, *7* (7), 1784-1800.

[3] Dwamena, A. K., Recent advances in hydrophobic deep eutectic solvents for extraction. *Separations* 2019, *6* (1), 9.

[4] Smith, E. L.; Abbott, A. P ;.Ryder, K. S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews* 2014, *114* (21), 11060-11082.

[5] Kowsari, M. H.; Fakhraee, M., Influence of butyl side chain elimination, tail amine functional addition, and C2 methylation on the dynamics and transport properties of imidazolium-based [Tf2N–] ionic liquids from molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2015, *60* (3), 551-560.

Dynamic Properties of the Deep Eutectic Solvents based on Decanoic Acid and Choline Chloride: Molecular Dynamics Simulation

Samaneh Barani Pour [a,b,d], **JaberJahanbin Sardroodi** [a,b,d,*] , **Alireza Rastkar Ebrahimzadeh** [a,c,d]

[a] *Molecular Simulation Lab, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[b]*Department of Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran)*

[c]*Department of Physics, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

[d]*Molecular Science and Engineering Research Group (MSERG), Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this work, the dynamic properties of autistic solvents of choline chloride and Decanoic were analyzed using molecular dynamics simulations. The transport properties of the species in the binary mixtures were investigated by studying the mean square displacement (MSD) of the centers of mass and diffusion coefficients of the species. We focused on the relationship between the structural and dynamical properties of the eutectic mixtures of $[Ch^+]$ $[Cl^-]$ and DEC at 353. The simulation results indicated that intermolecular interactions have a significant effect on the dynamic properties of species. In addition, the present results may provide some valuable information for the further development and application of deep eutectic solvents.

Keywords: MD Simulations; Decanoic acid; Choline chloride; Deep eutectic solvent; Dynamic properties.

*Corresponding author: jsardroodi@azaruniv.ac.ir

مقاله ۱۲۰۶

استفاده از فرآیند پلاسما در حضور کاتالیست $N\text{-}TiO_2$ برای تصفیه پساب شهرک صنعتی اشتهارد

محسن شیدائی*، پریسا محرمخانی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران

چکیده: *حذف آلاینده های شیمیایی پرخطر از آب یکی از مباحث مهم و حیاتی در تحقیقات زیست محیطی است و روشهای مختلف فیزیکی و شیمیایی برای حذف یا تخریب این آلاینده ها شناسایی و استفاده می شود. در این کار پژوهشی عملکرد فرآیند تلفیقی پلاسما و تخریب فوتوکاتالیستی در تصفیه پساب ورودی به تصفیه خانه شهرک صنعتی اشتهارد بررسی شد. برای این منظور ابتدا راکتور پلاسما طراحی و ساخته شد. سپس کاتالیست $N\text{-}TiO_2$ به روش خشک سنتز شد. ویژگی های کاتالیست تهیه شده با آنالیزهای XRD و FE-SEM بررسی شد که تایید کننده صحت تولید کاتالیست بود. از $N\text{-}TiO_2$ به عنوان کاتالیست در فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی برای تصفیه پساب شهرک صنعتی استفاده شد. فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی توانست پساب با COD اولیه ۱۹۶۰ ppm را به مقدار ۸۶/۷ ٪ کاهش دهد.*

واژه های کلیدی: *پلاسما، تخریب فتوکاتالیستی، پساب صنعتی، COD، $N\text{-}TiO_2$*

مقدمه

به دلیل کمبود آب در دنیا تصفیه پساب و بازگرداندن آب مصرف شده به چرخه استفاده مجدد اهمیت پیدا کرده است. توسعه تصفیه‌خانه‌های فاضلاب مستلزم رفع موانع موجود و ارائه راه‌کارهای جدید است. قدیمی بودن فناوری‌های به کار رفته یکی از مهمترین چالش‌های پیش روی صنعت تصفیه فاضلاب است. امروزه روش‌های تصفیه فاضلاب بدلیل کاهش مشکلات ناشی از کمبود آب و جلوگیری از آلوده کردن محیط زیست در اثر رها کردن در طبیعت، از اهمیت زیادی برخوردارند.

در حال حاضر در شهرک صنعتی اشتهارد تعداد زیادی واحد صنعتی از جمله صنایع دارویی، غذایی، آرایشی و بهداشتی، نساجی، سلولزی و شیمیایی مشغول فعالیت است و این شهرک را به یکی از شهرک های صنعتی فعال کشور تبدیل کرده است. بر این اساس حجم زیادی پساب حاوی انواع مواد شیمیایی در این شهرک تولید می شود که لازم است با روشی موثر تصفیه شوند.. هدف از این مطالعه بهبود کارایی تصفیه پساب و استفاده مجدد از پساب شهرک صنعتی اشتهارد جهت مصارف کشاورزی و آبیاری فضای سبز و ... است.

پلاسما گاز جزئی یا کاملا یونیزه است که شامل الکترون‌ها، رادیکال‌های آزاد، یون‌ها و گونه‌های خنثی است و می توان آن را با انواع مختلف تخلیه الکتریکی تولید کرد. پلاسما که شامل هر دو یون‌های مثبت و منفی و الکترون‌ها و همچنین گونه‌های

*mohsen_sheydaei@khu.ac.ir

خنثی است، معمولا به عنوان حالت چهارم ماده شناخته می‌شود [۱]. فناوری پلاسما به عنوان نسل جدید فناوری‌های تصفیه فاضلاب در دنیا شناخته می‌شود. این فناوری نسبت به سایر فناوری‌های موجود دارای مزایایی است که موجب شده تحقیقات گسترده‌ای در راستای صنعتی کردن آن انجام شود. از جمله مزایای مهم این فناوری در تصفیه آب مقرون به صرفه بودن در کاربردهای صنعتی، افزایش ظرفیت تصفیه خانه‌های فاضلاب و عدم استفاده از مواد شیمیایی است.

یکی از اهداف اصلی این کار پژوهشی، بررسی امکان استفاده از تکنولوژی پلاسما و پلاسما-فوتوکاتالیستی در تصفیه پساب واقعی است. امروزه برای بهبود بهره‌وری انرژی، ترکیبی از تکنولوژی پلاسما با کاتالیستها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. برای رسیدن به این هدف در این کار تحقیقاتی ابتدا سیستم راکتور پلاسما طراحی و آماده گردید و سپس کاتالیست $N\text{-}TiO_2$ سنتز شد و میزان تصفیه پساب شهرک صنعتی اشتهارد توسط پلاسمای سرد به همراه فرآیند فتوکاتالیستی در حضور کاتالیست $N\text{-}TiO_2$ و نور مرئی بررسی شد.

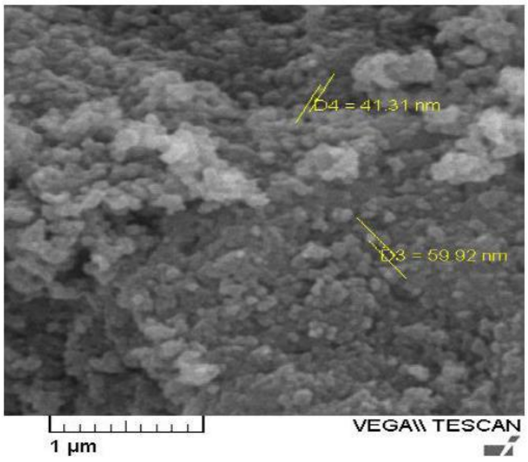
بخش تجربی

برای تهیه کاتالیست $N\text{-}TiO_2$، مقدار ۶ g اوره و ۱ g نانو ذره TiO_2 داخل یک هاون کاملا با هم مخلوط شد و به مدت ۵ h داخل کوره الکتریکی در دمای ۴۵۰°C قرار گرفت. بعد از گذشت زمان فوق نمونه از داخل کوره خارج و خنک شد. بعد از خنک شدن، نمونه با استفاده از کاغذ صافی، ۶ بار با آب مقطر و ۲ بار با اتانول شستشو داده شد. نمونه شستشو داده شده داخل آون با دمای ۱۰۰°C به مدت ۹۰ min قرار گرفت تا خشک شود. به دست آمدن پودری کرم رنگ نشان دهنده این است که نانو ذره با نیتروژن دوپه شده است[۲].

سیستم آزمایش پلاسما شامل سه بخش منبع تغذیه، راکتورپلاسما و تجهیزات کمکی است. از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تنظیم ولتاژ از ۰-۳۵ KV استفاده شد. راکتور پلاسما شامل دو الکترود مفتولی جدا از هم است. الکترود پایه از جنس تیتانیوم (Ti) با طول ۱۲cmو داخل آب قرار دارد و الکترود ولتاژ بالا از جنس پلاتین (Pt) با طول ۱۹ cm و قطر ۱/۱ mm است که داخل یک لوله شیشه‌ای با فاصله ۵ mm از سطح آب قرار گرفت، دو الکترود با فاصله ۲/۵ cm از هم جدا شده‌اند. ظرف واکنش یک بشر پیرکس با حجم ۱۵۰ mL انتخاب شد و گاز واکنش (کار) از طریق لوله شیشه‌ای وارد سیستم پلاسما شد. وقتی که ولتاژ بالا DC بین دو الکترود اعمال می‌شود تخلیه جرقه در لوله شیشه‌ای بین دو الکترود القا می‌شود و گاز ورودی برانگیخته شده و پلاسما شکل می گیرد. هندسه پلاسما از نوع نقطه به نقطه است. تجهیزات کمکی مانند، پمپ و دستگاه اکسیژن ساز برای هدایت گاز کار (هوا یا اکسیژن یا نیتروژن) به درون راکتور استفاده شد. به منظور بررسی عملکرد راکتور پلاسما طراحی شده بهمراه کاتالیست در تصفیه پساب شهرک صنعتی اشتهارد طی فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی، ۵۰mL از پساب به ظرف واکنش منتقل شد و مقدار مشخصی از کاتالیست به محلول اضافه شد. ظرف واکنش بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و الکترودها داخل محلول گذاشته شدند. گاز کار با استفاده از پمپ از طریق لوله شیشه‌ای به ظرف واکنش وارد شد. ولتاژ با منبع تغذیه تنظیم شد و محلول تحت تصفیه قرار گرفت. آزمایش‌ها در دما و فشار محیط انجام شدند. مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) پساب، قبل و بعد از تصفیه اندازه گیری شد.

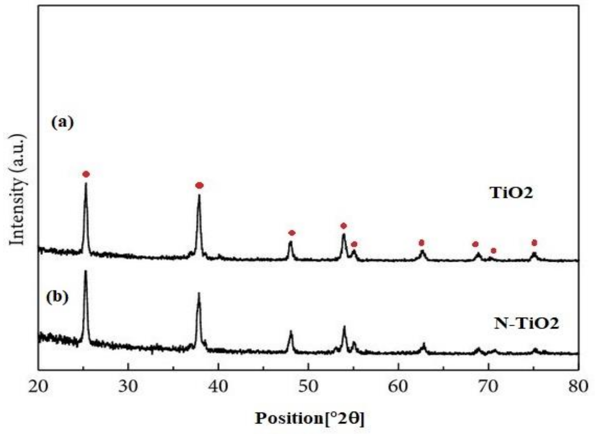
نتایج و بحث

در شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانوذرات $N\text{-}TiO_2$ نشان داده شده است. طبق نتایج بدست آمده اندازه ذرات کروی شکل $N\text{-}TiO_2$ بین ۳۰ nm تا ۶۰ می‌باشد. برای سنتز نانوذرات $N\text{-}TiO_2$ از پودر تجاری $TiO_2\text{-}P25$ که نسبت فاز کریستالی آناتاز به روتیل در آن ۸۰٪ به ۲۰٪ بوده و سطح ویژه‌ای در حدود ۵۰ m^2/g و اندازه ذرات ۲۵ nm را دارد، استفاده شد.



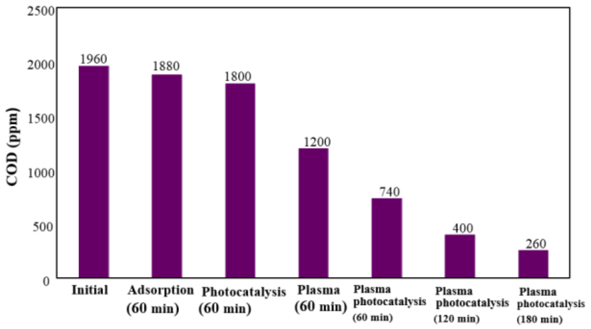
شکل ۱- تصویر FE-SEM نانوذرات $N-TiO_2$

طیف XRD کاتالیست‌های TiO_2 و $N-TiO_2$ در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در پراش (a) برابر با ۲۶، ۳۸، ۴۹، ۵۳، ۵۴، ۶۵، ۶۷، ۶۹ و ۷۵ که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) تیتانیوم دی اکسید با ساختار بلوری آناتاز می‌شوند [۳]. در پراش (b) که مربوط به TiO_2 دوپه شده با نیتروژن است، پیک‌های مشاهده شده در $N-TiO_2$ مشابه پیک‌های TiO_2 خالص می‌باشد که نشان میدهد افزودن عنصر نیتروژن در ساختار کریستالی کاتالیست تاثیری نداشته است.



شکل ۲. طیف XRD نمونه TiO_2 و $N-TiO_2$

برای تصفیه پساب با استفاده از فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی، ابتدا مقدار COD پساب اندازه گیری شد که برابر با ۱۹۶۰ ppm بود. برای ارزیابی عملکرد سیستم پلاسما-فوتوکاتالیستی در تصفیه پساب واقعی شهرک صنعتی اشتهارد، آزمایشهای مربوطه در شرایط ولتاژ پلاسما برابر با ۳۵ KV، مقدار کاتالیست TiO_2 برابر با ۰/۰۵ g، pH برابر با ۴/۵، فاصله الکترود از سطح آب ۵ mm، جریان هوا با سرعت ۰/۵ L/min و توان تابش نور مرئی ۳۶ W، انجام شد. همچنین یک سری آزمایش به منظور مقایسه عملکرد فرآیندهای جذب سطحی، تخریب فتوکاتالیستی و پلاسما با فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی طراحی و انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده (شکل ۳) عملکرد فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی به مراتب از سایر فرآیندها بیشتر بود که حاکی از تاثیر هم افزایی فرآیندهای تخریب فتوکاتالیستی و پلاسما در تصفیه پساب شهرک صنعتی است. همچنین بر اساس نتایج نمایش داده شده در شکل ۳ با افزایش زمان فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی، مقدار COD پساب کاهش یافت. این روند نشان دهنده توانایی فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی در کاهش غلظت آلاینده‌های موجود در پساب را به خوبی نشان میدهد.



شکل ۳. کاهش مقدار COD با تصفیه توسط فرآیندهای مختلف (pH برابر با ۷/۵، ولتاژ ۳۵ KV، مقدار کاتالیست ۰/۰۵ g، فاصله الکترود از سطح آب ۵ mm، جریان هوا با سرعت ۰/۵ L/min و توان تابش نور مرئی ۳۶ W)

نتیجه گیری

راکتور پلاسما با موفقیت برای انجام فرآیند پلاسما-فوتوکاتالیستی جهت تصفیه پساب شهرک صنعتی ساخته شد و آزمایشهای تصفیه انجام شدند. طی تصفیه پساب مقدار COD پساب ورودی به تصفیه خانه از ۱۹۶۰ به ۲۶۰ ppm کاهش یافت.

بنابراین، سیستم پلاسما فوتوکاتالیستی می تواند به عنوان یک گزینه موثر برای تخریب آلاینده ها در فاضلاب استفاده شود.

تقدیر و تشکر

با تشکر از دانشگاه خوارزمی و شرکت شهرکهای صنعتی استان البرز بابت حمایت مادی و معنوی از این کار پژوهشی.

منابع

[1] Cheng H.-H., Chen S.-S., Wu Y.-C., Ho D.-L., Non-thermal plasma technology for degradation of organic compounds in wastewater control: a critical review, *Journal of Environmental Engineering and Management, 17:* 427 (2007).

[2] Ayoubi-Feiz B., Mashhadizadeh M.H., Sheydaei M., Preparation of reusable nano N-TiO_2/graphene/titanium grid sheet for electrosorption-assisted visible light photoelectrocatalytic degradation of a pesticide: Effect of parameters and neural network modeling, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *823:* 713-722 (2018).

[3] Thamaphat K., Limsuwan P., Ngotawornchai B., Phase characterization of TiO_2 powder by XRD and TEM, *Kasetsart J.(Nat. Sci.), 42 :* 357-361 (2008).

Eshtehard Industrial Park Wastewater Treatment Using Plasma Process in the Presence of N-TiO_2 Catalyst

Mohsen Sheydaei *, Parisa Moharramkhani

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, 15719-14911 Tehran, Iran.

Abstract*:*

Degradation of high-risk chemical pollutants in water is one of the most important and vital topics in environmental research. There are different physical and chemical methods for removal of these pollutants. In this work, ability the plasma-photocatalysis pro-cess in treatment of the effluent of the industrial town was investigated. Accordingly, the plasma reactor was designed and prepared, then the N-TiO_2 catalyst was synthesized by dry method. The properties of the prepared catalyst were evaluated by XRD and FE-SEM analyses, which confirmed the accuracy of the catalyst production. The prepared catalyst was used in the plasma-photocatalysis reactor for treatment of wastewater and had ability to reduce the effluent of the industrial town with an initial COD of 1960 ppm by 86.7%.

Keywords: Plasma; Photocatalysis; COD; Industrial wastewater; N-TiO_2;

*Corresponding author: mohsen_sheydaei@khu.ac.ir