دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
6-5 شهریور 1396، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

بررسی اثر حضور *نانوذرات هیدروکسید دوتایی لایه‌ای CoNiAl* بر روی گرافیت به عنوان الکترود آند پیل سوختی میکروبی

سهیل عابر*[1]، پروین صفرپور[1]، فاطمه خدام[1]

1- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *پیل‌های سوختی میکروبی به دلیل تولید انرژی الکتریکی تجدیدپذیر با استفاده از طیف گسترده‌ای از مواد آلی توجه زیادی را جلب کرده‌اند. مواد مورد استفاده در الکترودها نقش مهمی در بهبود عملکرد پیل‌های سوختی، به‌خصوص در ولتاژ خروجی و کاهش هزینه‌ی آن‌ها دارند. با توجه به هدایت الکتریکی بالای گرافیت، این ماده کاربرد زیادی درپیل‌های سوختی میکروبی به عنوان الکترود تجاری دارد. با این حال، صفحه‌های گرافیت، متخلخل نیستند و در نتیجه توان کمتری نسبت به مساحت سطح هندسی‌شان دارند. به طور عمده از نانو ساختارها برای تغییر خواص سطحی مواد گرافیتی استفاده می‌شود. استفاده از هیدروکسیدهای دوتایی لایه‌ای به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی که دارند به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. درمطالعه‌ی حاضر هیدروکسید دوتایی لایه‌ای CoNiAl با روش هم‌رسوبی تهیه و بر روی گرافیت صفحه‌ای تثبیت شد. تصاویر SEM توزیع یکنواخت هیدروکسید دوتایی لایه‌ای CoNiAl بر روی گرافیت را نشان داد. تولید ولتاژ با استفاده از گرافیت و گرافیت پوشش داده شده با هیدروکسید دوتایی لایه‌ای CoNiAl به عنوان الکترود آند در پیل سوختی دو محفظه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. ولتاژ خروجی با استفاده گرافیت پوشش داده شده با LDH بیشتر از گرافیت بدون پوشش گزارش شد.*

واژه های کلیدی: *پیل سوختی میکروبی، الکترود آند، گرافیت، هیدروکسید دوتایی لایه‌ای.*

مقدمه

پیل‌های سوختی میکروبی برای مقابله با بحران انرژی و همچنین تولید الکتریسیته همزمان با تصفیه‌ی فاضلاب به کار گرفته می‌شوند [1]. پیل‌های سوختی میکروبی از نظر اینکه می‌توانند با استفاده از فاضلاب به عنوان سوبسترا، از یک سو الکتریسته تولید و از سوی دیگر به طور همزمان فاضلاب را تصفیه کنند، گزینه مناسبی برای کاهش هزینه‌های عملیاتی تصفیه‌ی فاضلاب محسوب می‌شوند و به عنوان یک فناوری پایدار، نویدبخش و کارآمد به‌شمار می‌آیند [2].

در پیل سوختی میکروبی (MFC: Microbial fuel cell) انواع ترکیبات آلی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها به‌عنوان کاتالیست زیستی، به الکتریسیته (بیوالکتریسیته) تبدیل می‌شوند [3, 4]. از لحاظ تئوری، اکثر میکروب‌ها می‌توانند به طور بالقوه به عنوان بیوکاتالیست در MFCها استفاده شوند. اولین مشاهدات مربوط به تولید جریان الکتریکی با استفاده از باکتری‌ها توسط پاتر در سال 1911 گزارش شد [5]. ولی تا سال 1966 پیشرفت‌های علمی کمی در این زمینه صورت گرفت. در اوایل سال 1990، پیل‌های سوختی میکروبی بیشتر مورد توجه قرار گرفتند و مطالعات بر روی آنها افزایش یافت [6].

مطالعه بر روی پیل‌های سوختی میکروبی از نظر پارامترهای

* نویسنده مسئول: soheil_aber@yahoo.com

بیولوژیکی مانند نوع بیوراکتور، نوع محیط باکتریایی، نوع سوبسترا و یا از نظر پارامترهای الکتروشیمیایی مانند نوع الکترود آند، الکترود کاتد و یا غشا حائز اهمیت می‌باشد [7, 8].

با توجه به انعطاف پذیری MFCها در بهره‌برداری از منابع گوناگون باکتری‌ها، این فناوری در حسگرهای زیستی، مطالعات بیوفیلمی، تولید هیدروژن و در سیستم‌های سنتز شیمیایی کاربرد دارد. با این حال مشکلات دستیابی به عملکرد بالا و هزینه پایین مواد، کاربردهای صنعتی MFCها را محدود کرده است [9].

در سال‌های اخیر، تلاش‌های بسیاری برای توسعه و اصلاح مواد الکترود با هدف ارتقاء عملکرد MFCها انجام شده است. توسعه‌ی الکترودهایی با خواص کاتالیتیکی مناسب و عملکرد پایدار حائز اهمیت می‌باشد [10].

الکترودهای مختلف از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی به عنوان مثال مساحت سطح، هدایت الکتریکی، و ثبات شیمیایی با یکدیگر متفاوت هستند. بنابراین، اثر آنها بر تثبیت میکروبی، انتقال الکترون، مقاومت الکترود و سرعت واکنش سطحی الکترود متفاوت است [2]. الکترود آند به عنوان یک مولد الکترون عمل می‌کند و در نتیجه نقش عمده‌ای در ولتاژ خروجی MFC ایفا می‌کند [11].

هیدروکسیدهای دوتایی لایه‌ای (LDH: Layered double hydroxides) گروهی از ترکیبات لایه‌ای جامد هستند که به دلیل انعطاف پذیری در برابر تغییر ساختار لایه‌ها، پتانسیل بالایی را در حوضه‌های مختلف کاربردی از خود نشان می‌دهند. مواد طبیعی دو بعدی LDH ترکیبات مختلفی داشته و چگالی بار تنظیم پذیر دارند [12]. با توجه به ویژگی‌های LDHها از جمله ساختار دو بعدی، بار مثبت سطحی، قرار گرفتن فلزات دو و سه ظرفیتی متنوع در ساختار، و ارزان بودن، آن‌ها می‌توانند جهت کاربردهای کاتالیستی مطرح باشند. همچنین مطالعات پیشین نشان داده است که استفاده از LDHها در ولتامتری چرخه‌ای باعث بهبود انتقال بار می‌شود [13].

هدف از کار پژوهشی حاضر اصلاح سطح گرافیت صفحه-ای با هیدروکسید دوتایی لایه‌ای (CoNiAl-LDH) به عنوان الکترود آند می‌باشد.

بخش تجربی

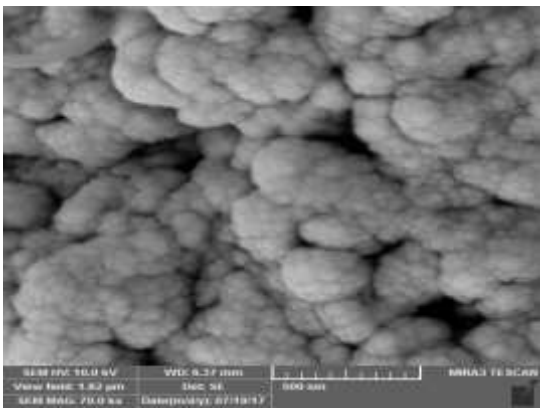
پیل سوختی میکروبی دو محفظه‌ای از جنس پلکسی گلس با ابعاد $7\times10\times10\ cm^3$ ساخته و هر کدام از محفظه‌ها با ml 500 از الکترولیت آند و الکترولیت کاتد به طور جداگانه پر شد. محلول الکترولیت کاتد از بافر فسفات mM 50 و پتاسیم فری‌سیانید M 0/1 و محلول الکترولیت آند از بافر فسفات mM 50 و گلوگز تهیه شد. بین دو محفظه، غشا نافیون- فلمیون به منظور انتقال پروتون و جلوگیری از نفوذ اکسیژن به آند قرار داده شد. محفظه‌ی آند در ابتدا به وسیله‌ی نیتروژن هوا زدایی شد تا شرایط برای رشد باکتری‌های بی هوازی فراهم گردد و سپس به طور مداوم هم‌زده شد. محفظه‌ی کاتد هوادهی می‌شد. از گرافیت صفحه‌ای پوشش داده شده با CoNiAl-LDH و گرافیت بدون پوشش با ابعاد $6\times4/5\ cm^2$ به ترتیب به عنوان الکترود آند و کاتد استفاده شد. به منظور تشکیل بیوفیلم بر روی گرافیت اصلاح شده با CoNiAl-LDH، الکترود به مدت 2 روز در محلول حاوی باکتری بی‌هوازی، بافر فسفات و خوراک گلوگز قرار گرفت و سپس به راکتور انتقال داده شد. پس از تنظیم کلیه‌ی شرایط، کاتد وآند از طریق مقاومت الکتریکی (1000Ω) به یکدیگر متصل شده و ولتاژ توسط مولتی‌متر و کامپیوتر ثبت شد.

نانو ذرات هیدروکسید دوتایی لایه‌ای (Co-Ni-Al) با روش هم-رسوبی تهیه شدند و تثبیت LDH بر روی گرافیت با روش الکتروفورز انجام شد.

نتایج و بحث

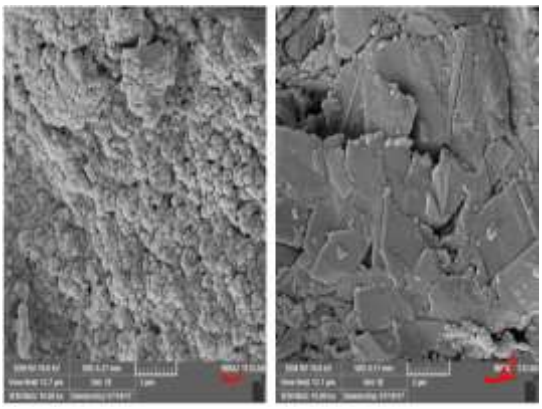
بررسی تصاویر SEM

تصاویر SEM (Scanning electron microscope) ساختار صفحه‌ای و یکنواخت هیدروکسیدهای دوتایی لایه‌ای سنتز شده را (شکل (1)) نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشخص است ذرات در مقیاس نانوسنتز شده و اندازه ذرات LDH-CoNiAl حدود 40-60 نانومتر است.



شکل 1- تصویر SEM ساختار CoNiAl-LDH سنتز شده

شکل (2) (الف) و(ب) به ترتیب تصاویر SEM گرافیت صفحه-ای و هیدروکسید دوتایی لایه‌ای پوشش داده شده بر روی گرافیت را نشان می‌دهد. CoNiAl-LDH توزیع یکنواختی بر روی گرافیت صفحه‌ای دارد که موجب نزدیک شدن به هدف اصلی یعنی افزایش مساحت سطح و بهبود خواص آن می‌شود.



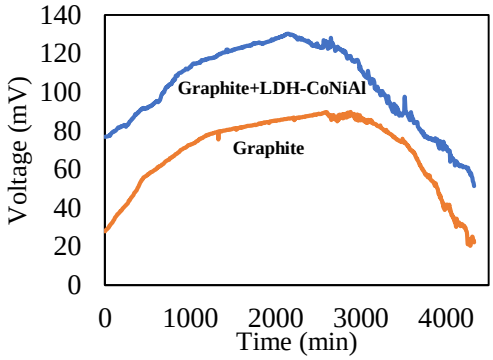
شکل 2- تصاویر SEM (الف) گرافیت صفحه‌ای بدون پوشش و (ب) CoNiAl-LDH پوشش داده شده بر روی گرافیت

عملکرد MFC

به منظور درک اثر عملکرد آند پوشش داده شده با LDH - CoNiAl، تولید ولتاژ با دو استفاده از گرافیت صفحه‌ای ساده به عنوان الکترود آند وکاتد مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که تولید ولتاژ با استفاده از الکترود گرافیت صفحه‌ای با اضافه کردن لجن بی‌هوازی و 0/4 g/L گلوگز در حالت ناپیوسته به محفظه‌ی آند به طور محسوسی شروع به افزایش می-کند و تقریبا بعد از گذشت 48 ساعت به مقدار حداکثر mV 89/7 می‌رسد (شکل (3)). مقدار COD (Chemical oxygen demand) در هنگام راه اندازی برابر با 1280mg O_2/L بود که در پایان چرخه به حدود 450mg O_2/L رسید.

برای تولید ولتاژ پایدار، منحنی ولتاژ سه فاز مجزا را نشان می-دهد: فاز اول: افزایش تدریجی ولتاژ، فاز دوم، ولتاژ حداکثر که در طی مدتی پایدار است و فاز سوم، که کاهش تدریجی در ولتاژ مشاهده می‌شود [14] افزایش تدریجی ولتاژ در فاز اول به دلیل بالا بودن میزان خوراک در دسترس باکتری‌ها است، و کاهش خوراک در دسترس باکتری‌ها و تجمع محصولات سمی حاصل از فعالیت آنها باعث کاهش ولتاژ در قسمت آخر نمودار می‌شود [14].

همانطور که در شکل (3) نشان داده شده است زمانی که از گرافیت پوشش داده شده با CoNiAl-LDH به عنوان الکترود آند استفاده می‌شود حداکثر ولتاژ تقریبا بعد از گذشت 36 ساعت از راه‌اندازی سیستم برابر با mV 130/3 خواهد بود. مقدار COD اولیه 1240mg O_2/L بود که به مقدار COD نهایی در حدود 390mg O_2/L کاهش یافت. روند کاهش COD در هر دو الکترود بکار برده شده به عنوان آند پیل سوختی میکروبی مشاهده می‌شود.



شکل 3- تولید ولتاژ با استفاده از الکترود گرافیت پوشش داده شده با CoNiAl LDH و گرافیت بدون پوشش به عنوان الکترود آند

افزودن CoNiAl-LDH به گرافیت تولید ولتاژ را افزایش می‌دهد. به نظر می‌رسد تثبیت LDH می‌تواند موجب افزایش سطح الکترود شود. افزایش سطح الکترود فضای بیشتری برای چسبندگی باکتری‌ها فراهم می‌کند [15]. تثبیت LDH همچنین می‌تواند باعث بهبود انتقال بار شود [13]. عوامل مذکور در بالا همگی منجر به افزایش تولید ولتاژ می‌گردند.

نتیجه‌گیری

تکنولوژی MFC گزینه مناسبی برای تصفیه فاضلاب به شمار می‌رود. استفاده از LDHها برای اصلاح سطح گرافیت موجب بهبود خواص سطحی می‌شود و در نتیجه روش مناسبی برای افزایش ولتاژ خروجی در MFC محسوب می‌شود. حداکثر ولتاژ خروجی با استفاده از گرافیت به عنوان الکترود آند برابر با 89/7 mV بدست آمد، این در حالی است که حداکثر ولتاژ با استفاده از گرافیت اصلاح شده با CoNiAl-LDH برابر با 130/3 mV حاصل شد.

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] Z. Du, H. Li, T. Gu, A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnol Adv*, **2007**, 25: 464-482.
[2] M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, T. Jin, An overview of electrode materials in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196: 4427-4435.
[3] B.E. Logan, Microbial fuel cells, *John Wiley & Sons*, **2008**.
[4] D. Pant, G. Van Bogaert, L. Diels, K. Vanbroekhoven, A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production, *Bioresour Technol*, **2010**, 101: 1533-1543.
[5] M.C. Potter, Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds, Proceedings of the Royal Society of London. Series B, *Containing Papers of a Biological Character*, **1911**, 84: 260-276.
[6] R.M. Allen, H.P. Bennetto, Microbial fuel-cells, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **1993**, 39: 27-40.
[7] S. Li, C. Cheng, A. Thomas, Carbon-Based Microbial-Fuel-Cell Electrodes: From Conductive Supports to Active Catalysts, Adv Mater, **2017**, 29.
[8] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40: 5181-5192.
[9] A.A. Yazdi, L. D'Angelo, N. Omer, G. Windiasti, X. Lu, J. Xu, Carbon nanotube modification of microbial fuel cell electrodes, *Biosens Bioelectron*, **2016**, 85: 536-552.
[10] J. Wei, P. Liang, X. Huang, Recent progress in electrodes for microbial fuel cells, *Bioresour Technol*, **2011**, 102: 9335-9344.
[11] B. Min, B.E. Logan, Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell, *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38: 5809-5814.
[12] P. Nalawade, B. Aware, V. Kadam, R. Hirlekar, Layered double hydroxides: A review, *JSIR*, **2009**, 68(04).
[13] M.A. Djebbi, M. Braiek, P. Namour, A.B.H. Amara, N. Jaffrezic-Renault, Layered double hydroxide materials coated carbon electrode: New challenge to future electrochemical power devices, *Applied Surface Science*, **2016**, 386: 352-363.
[14] S. Cheng, P. Kiely, B.E. Logan, Pre-acclimation of a wastewater inoculum to cellulose in an aqueous-cathode MEC improves power generation in air-

cathode MFCs, *Bioresour Technol*, **2011**, 102: 367-371.
[15] H.-Y. Tsai, W.-H. Hsu, Y.-C. Huang, Characterization of Carbon Nanotube/Graphene on Carbon Cloth as an Electrode for Air-Cathode Microbial Fuel Cells, *Journal of Nanomaterials*, **2015**, :1-7.

Immobilization of layered double hydroxide nanoparticles (Co-Ni-Al) on graphite as the anode electrode of microbial fuel cell

Soheil Aber[a*], Parvin Safarpour[a], Fatemeh Khodam[a]

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

Abstract*:*

Microbial fuel cells (MFCs) have attracted a lot of attentions due to the production of renewable electrical energy using a wide range of organic materials. Electrode materials play an important role in improving the performance of the fuel cells, especially on the output voltage and reducing their costs. Due to the high electrical conductivity of graphite, it is widely used in MFCs as commercial electrodes. However, the graphite sheets are not porous and so, their power production ability to geometric surface area ratio is low. Nanostructured materials are mostly used to improve the surface properties of graphite. Layered double hydroxides (LDHs) has been widely used due to their unique physical and chemical properties. In the present study, CoNiAl- LDH was prepared using a co-precipitation method and immobilized on graphite sheets. SEM images showed the uniform distribution of CoNiAl- LDH on graphite. The amount of voltage from bare graphite and graphite coated with CoNiAl- LDH as anode electrodes in MFC were compared. The results showed that the output voltage using graphite coated with LDH was more than bare graphite.

Keywords: Microbial fuel cell; Anode electrode; Graphite; Layered double hydroxide

*Corresponding author: soheil_aber@yahoo.com

سنتز نانو کاتالیست سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی سطح نانو ذرات مغناطیسی و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن در فرایند استری شدن

سعید صالحی راد[۱]، فرهادکبیری اصفهانی*[۲]، بابک کریمی*[۳]

۱- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: saeedsalehi622@yahoo.com
۲- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: f.kabiri@znu.ac.ir
۳- دانشکده علوم، دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان، زنجان، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: karimi@iasbs.ac.ir

چکیده:

هدف اصلی این پژوهش، سنتز ارگانوسولفونیک اسیدتثبیت شده برروی بستر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشیده شده با سیلیکا (هسته-پوسته) و کاربرد آن در سنتز استرهای مورد نظر از الکل‌ها و اسیدها می‌باشد. به این منظور، ابتدا گروه‌های سولفونیک اسید برروی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشیده شده با سیلیکا تثبیت و سپس توسط تکنیک‌های مختلف شناسایی می‌گردد. این کاتالیزور پس از سنتزو شناسایی در واکنش استری شدن در شرایط دمایی ۶۰ درجه سانتی‌گراد و عدم حضور حلال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده بیانگر فعالیت بالای این کاتالیزور در تولید محصول استری است. نکته حائز اهمیت در خصوص این سیستم کاتالیزوری، بازیافت بسیار ساده کاتالیزور از محیط واکنش توسط یک آهنربای خارجی است.

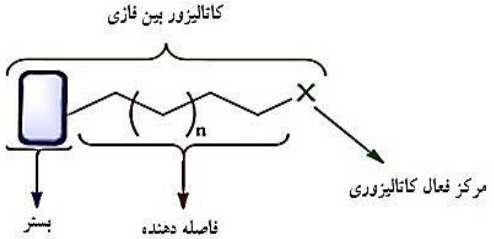
واژه های کلیدی: *نانوذرات مغناطیسی، شیمی‌سبز، کاتالیزور اسیدی، استری شدن*

مقدمه

گسترش و ایجاد الگویی جدید مبتنی بر حذف پسماندهای شیمیایی و ممانعت از استفاده از مواد سمی، نگرشی ضروری و حائز اهمیت می‌باشد، که به این گونه نگرش شیمی‌سبز اطلاق می‌گردد. این نگرش بر اساس گذشته و تاریخچه‌ای که داشته است بر ۱۲ اصل پایه‌گذاری شده است.

نهمین اصل از اصول دوازده‌گانه شیمی سبز به امر اشاره دارد که: بهتر است بجای استفاده از مقادیر هم‌ارز واکنش‌گرها، از کاتالیزورها بهره‌گیری شود، که بر اساس این اصل می‌توان این امر را بیان کرد که کاتالیزورها کلید تبدیلات شیمیایی در شیمی سبز می‌باشند [۱].

از همین رو محققان به منظور اینکه بتوانند بطور همزمان از محاسن هر دو نوع از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن استفاده کنند، کاتالیزورهای بین فازی را طراحی کردند که در شکل ۱ طرح شماتیک این نوع از کاتالیزور را می‌توان مشاهده کرد[۲].



شکل ۱- طرح شماتیک کاتالیزورهای بین فازی [۲]

بمنظور تهیه کاتالیزورهای بین فازی از ناهمگن نمودن

نویسنده مسئول: Karimi@iasbs.ac.ir f.Kabiri@znu.ac.ir

کاتالیزورهای همگن استفاده می‌شود. به همین منظور برای این کار می‌بایست از یک‌سری بسترهایی استفاده کرد که پرکاربردترین این نوع ازبسترها عبارتند از:

۱- سطوح معدنی
۲- سطوح پلیمری
۳- بسترهای نانوحفره
۴- نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته

از میان بسترهای مورد استفاده در کاتالیزورهای بین فازی، استفاده از نانوذرات مغناطیسی، بیشتر مورد توجه قرار گرفت، چراکه موجب بازیافت آسان و استفاده مجدد کاتالیزورها می‌گردند [۳].

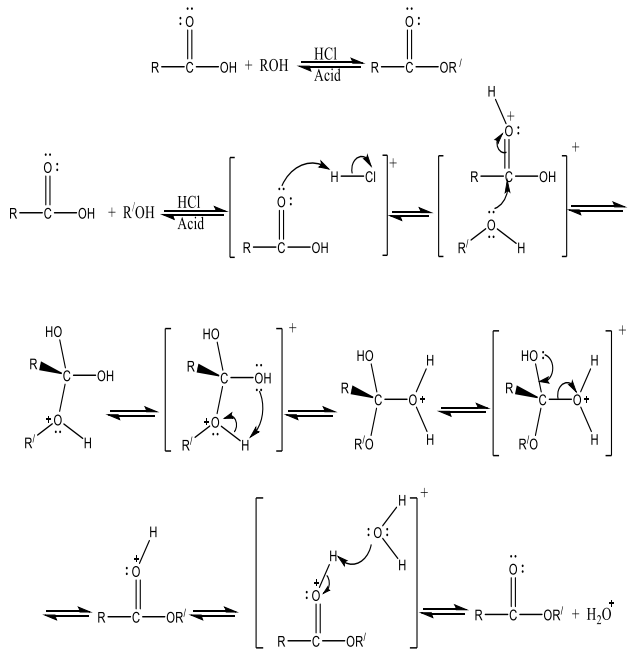
سالیانه مقدار زیادی سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی برای تولید مواد شیمیایی مهم مانند استرها، الکل‌ها، اترها و مواد مختلف پلیمری و رزین‌ها استفاده می‌شود. اگرچه سولفونیک اسید استفاده شده بمنظور تولید مواد شیمیایی حیاتی و مهم بکار برده می‌شود، ولی از چندین نقص رنج می‌برد: تولید مقدار زیادی ضایعات که توسط خنثی‌سازی سولفونیک اسید ایجاد می‌گردد، جداسازی سولفات‌های ناپایدار که از فرایند خنثی‌سازی ایجاد می‌گردد، تصفیه دشوار محصول، صرف انرژی و مواد شیمیایی زیاد.

بر این اساس با توجه به استانداردهای محیط زیستی و فشارهای اقتصادی، توجه قابل ملاحظه‌ای به استفاده از کاتالیزورهای اسیدی جامد برای رسیدن به جداسازی موثر کاتالیزور، کاهش ضایعات و تصفیه ساده محصول صورت گرفته است [۴].

ساخت‌و بکارگیری نانوکاتالیزورهای سولفونیک اسید تثبیت شده برروی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشیده شده با سیلیکا، به عنوان یک کاتالیزور اسیدی جامد موجب بهره‌گیری از مزایای سطح مؤثر بالا، پایدار بودن در برابر حرارت، قابلیت بازیافت آسان شده است که موجب گردیده تا این نوع کاتالیزورها توانایی استفاده در بسیاری از فرایندهای شیمیایی از جمله واکنش استری شدن را دارا باشند.

ترکیبات استری دسته مهمی از مواد شیمیایی هستند که دارای کاربردهای زیادی در زمینه‌هایی از جمله حلال‌ها، نرم‌کننده‌ها، آرایشی، پلاستیک‌ها، غذا، دارو و پزشکی می‌باشند [۵].

واکنش‌های سنتز استر معمولاً با کمک کاتالیزورهای اسیدی و بازی هدایت می‌شوند، از طرفی آب گریز بودن کاتالیزور سنتز شده، به دلیل اینکه محصول فرعی واکنش استری شدن آب می‌باشد، به پیشبرد هرچه بیشتر واکنش و افزایش بازده در تولید محصول کمک می‌کند. مکانیسم واکنش استری شدن در شکل ۲ آمده است.



شکل۲- مکانیسم واکنش استری شدن [۶]

بخش تجربی

۱- روش تهیه $Fe_3O_4@SiO_2$

در ابتدا ۱/۷۵ گرم SDBS در ۱۵ میلی‌لیتر زایلن حل می‌شود. از سوی دیگر محلول آبی از نمک‌های آهن به‌وسیله حل کردن کلرید آهن (II)، کلرید آهن (III) و نیترات آهن در ۰/۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه می‌گردد. تحت یک همزدن شدید، محلول نمک آهن را به میکروامولسیون اضافه شده و در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت همزده می‌شود. پس از ۱۲ ساعت محلول مایسل معکوس به تدریج تحت یک جریان پیوسته آرگون بمدت یک ساعت در ۹۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده می‌شود. هنگامی

که درجه حرارت به ۹۰ درجه سانتی‌گراد رسید، ۱ میلی‌لیتر هیدرازین به محلول اضافه شده و مخلوط در این دما به مدت ۳ ساعت تحت یک جریان آرگون همزده می‌شود. سپس درجه حرارت تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد پایین آورده شده و ۲ میلی‌لیتر تترااتوکسی‌سایلان تحت همزدن قوی به مخلوط واکنش اضافه می‌شود. سپس به‌منظور تشکیل پوسته سیلیکایی روی سطح نانوذرات مغناطیسی به‌مدت ۱۵ ساعت همزده شده و در نهایت نانوذرات مغناطیسی هسته پوسته به دست آمده و بوسیله یک آهنربا قوی خارجی، جداسازی می‌شوند. سپس ۳ مرتبه با آب دیونیزه و ۳ مرتبه با اتانول شسته شده و به‌مدت یک شب در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرند.

۲- تثبیت گروه اسیدی برروی بستر مغناطیسی

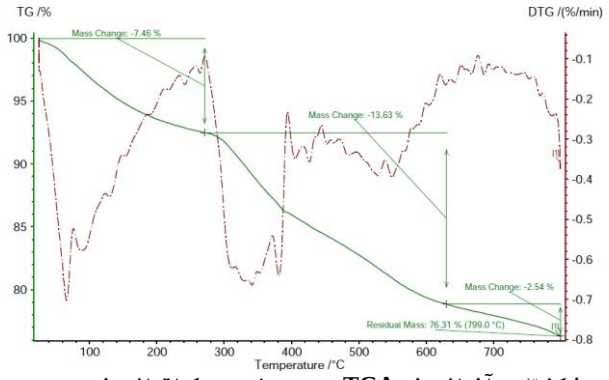
به‌منظور قرار دادن زنجیره مرکاپتوپروپیل ابتدأ مقدار ۱۰ گرم از هسته پوسته سنتز شده بوسیله حمام التراسونیک به‌مدت ۳۰ دقیقه، درون ۲۰۰ میلی‌لیتر تولوئن پراکنده کرده و سپس ۲/۵ میلی‌لیتر ۳-مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سایلان به مخلوط واکنش اضافه شده و دمای مخلوط واکنش به آرامی تا ۱۰۵ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد و در این دما به مدت ۲۰ ساعت تحت رفلاکس همزده شود. پس از ۲۰ ساعت مخلوط واکنش سرد شده و بوسیله یک آهنربای خارجی ماده جامد جدا می‌گردد، و ۳ مرتبه بوسیله آب و اتانول شستشو داده شده و در نهایت تحت خلا درون دسی‌کاتور خشک می‌گردد.

به‌منظور قراردادن زنجیره چهارتایی بر روی نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته پوشیده شده با مرکاپتوپروپیل، ابتدا ترکیب تهیه شده در مرحله قبل را بوسیله حمام التراسونیک، بمدت ۱۰ دقیقه داخل ۶ میلی‌لیتر از حلال تتراهیدروفوران پراکنده کرده و به‌مدت ۳۰ دقیقه همزده می‌شود. سپس۰/۰۵ گرم سدیم هیدرید در تتراهیدروفوران حل شده و به مخلوط واکنش تحت شرایط همزدن شدید و در دمای ۷۸- درجه سانتی‌گراد اضافه می‌شود و این مخلوط به‌مدت ۹۰ دقیقه در این قرار می‌گیرد. سپس مقدار ۰/۳۵ گرم ۳،۱ پروپان سولطان به مخلوط واکنش اضافه می‌گردد. سپس واکنش در دمای محیط به‌مدت ۳ ساعت همزده می‌شود. در ادامه مخلوط واکنش ۳ مرتبه با اتانول و آب شستشو شده و پس از جداسازی کاتالیست بوسیله یک آهنربا خارجی، ماده جامد حاصله به‌مدت ۳ ساعت درون ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک هم زده، و در نهایت بوسیله آهنربا جداسازی می‌شود

نتایج و بحث

با توجه به اهداف تعیین شده برای این مقاله، که کسب بازده‌ای قابل قبول برای واکنش استری شدن و طراحی کاتالیزور اسیدی مناسب بمنظور این واکنش می‌باشد، با توجه به آنالیزهای گرفته شده این اهداف حاصل گردید.

اطلاعات حاصل از گرماسنجی حرارتی (شکل ۳) بیانگر آن است که بارگذاری زنجیره اسیدی برروی بستر مغناطیسی موفقیت آمیز بوده است. کاهش وزن اولیه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به از دست دادن آب موجود در نمونه می‌باشد.کاهش وزن‌های بعدی اتفاق افتاده مربوط به از دست دادن زنجیره اسیدی بارگذاری شده برروی بستر مغناطیسی می‌باشد.

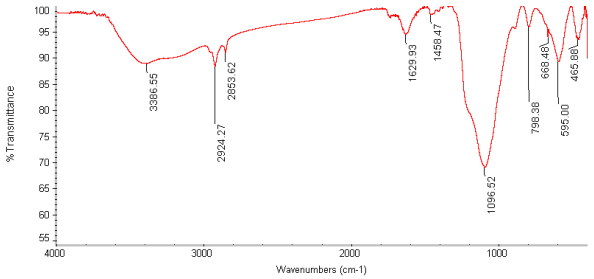


شکل۳- آنالیز TGA مربوط به کاتالیزور نهایی

آنالیز پلاسمای جفت شده القایی نشان داد که میزان بارگیری عنصر گوگرد بر روی نانوذرات مغناطیسی هسته پوسته تهیه شده ۰/۰۲۱ میلی‌مول بر گرم می‌باشد.

برطبق آنالیز FT-IR گرفته شده از کاتالیزور (شکل۴) پیک‌های پهن موجود در ناحیه ۳۳۰۰ نشان‌دهنده OH های سطح کاتالیزور می‌باشد. حضور پیک‌های نمایان در ۱۰۹۶ و ۷۹۸ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si موجود در

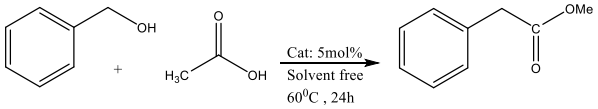
پوسته سیلیکایی می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در ۵۹۵ و ۴۶۵ مربوط به اتصالات Fe-O-Fe هسته مغناطیسی می‌باشد. حضور گروه‌های آلکیل در زنجیره اسیدی، توسط پیک‌های ضعیف موجود در ناحیه ۲۹۵۴ و ۲۸۵۳ که مربوط به ارتعاشات کششی C-H های آلیفاتیک می‌باشد، اثبات گردیده است.



شکل٤- طیف FT-IR کاتالیزور نهایی

این تجزیه و تحلیل بارگذاری موفقیت آمیز گروه‌های SO_3H را برروی بستر مغناطیسی توسط زنجیره اسیدی تأیید می‌کند.

پس از اطمینان از صحت ساخت کاتالیزور، واکنش استری شدن کربوکسیلیک‌اسید و بنزیل الکل تحت شرایط بدون حلال، دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و ۵ درصد مولی از کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت (شکل۵). نتایج بدست آمده نشان دهنده فعالیت بالای این کاتالیزور در فرآیند استری شدن می‌باشد.



شکل۵- واکنش استری شدن کربوکسیلیک و بنزیل الکل

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیزور سولفونیک اسید بر پایه بستر نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته طراحی و سنتز گردید و بوسیله آنالیزهای مختلف مورد شناسایی قرار گرفتند. بررسی و عملکرد این کاتالیزور در واکنش استری شدن نشان داد که کاتالیزور استفاده شده به دلیل در دسترس بودن گروه‌های اسیدی سطح کاتالیزور عملکرد مناسبی را در این واکنش دارا می‌باشد. همچنین با توجه به خصلت مغناطیسی کاتالیزور مورد استفاده، جداسازی و بازیافت کاتالیزور بوسیله یک آهنربا خارجی، آسان می‌باشد.

منابع

[1] Zhang Q., Luo J., Wei Y., *Green Chem.*, **2010**, 12, 2246.
[2] Lindner E., Schneller T., Auer F., Mayer H. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2154.
[3] Ghosh Chaudhuri R., Paria, S. *Chemical reviews*, **2011,** 112, 2373
[4] Kabiri Esfahani F., Zareyee, D., Yousefi, R., *ChemCatChem*, **2014**, 6, 3333.
[5] Kirk R. E., Othmer D. F., *Encyclopedia of chem. Tech.*, Wiley and Sons. Inc. New York, **1980**.
[6] Fisher E., Speier A. *Chemische Berichte* **1895**, 28, 3252.

Synthesis of Nano-Sulfonic Acid Catalyst Stabilized on the Surface of Magnetic Nanoparticles and its Catalytic Properties in the Esterification

Saeed Salehi rad[a], Fardad Kabiri Esfahani[a]*, Babak Karimi[b]*

[a]Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, P.O. Box 45371-38791 Islamic Republic of Iran
[b]Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Gava Zang,Zanjan, P.O. Box 45137-6731 Islamic Republic of Iran

Abstract*:*

The main objective of this study is the synthesis of organo-sulfonic acid fixed on the silica-coated iron oxide magnetic nanoparticles (core-shell) and its application in the synthesis of the esters desired from alcohols and acids. To this end, first, the sulfonic acid groups are fixed on silica-coated iron oxide magnetic nanoparticles and then reconnoitre by various techniques. This catalyst was detected after the synthesis and reconnoitre in the esterification reaction at 60 °C and the absence of solvent. The results indicate the high activity of this catalyst in the production of a ester product. The important thing about this catalytic system is the very simple recovery of the catalyst from the reaction environment by an external magnet.

Keywords: Magnetice nanoparticles, Green chemistry, Acid catalyst, Esterification

*Corresponding author: f.Kabiri@znu.ac.ir, karimi@iasbs.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

مطالعه سینتیک فرآیند اکسایش فوتو شیمیایی ترکیبی UV/PS/Ce(IV) و ارزیابی هزینه عملیاتی آن

علی رضا سلیمانی*

دانشگاه ملایر، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی.

چکیده: *در این پژوهش، به مطالعه مدل سینتیکی تخریب مولکول دایرکت رد ۱۶ (DR16) با استفاده از فرآیندهای فوتوشیمیایی منفرد و ترکیبی UV/PS و UV/PS/Ce(IV) در دو غلظت از اکسنده ها پرداخته شده است. در این راستا روش دیفرانسیلی پردازش داده های تجربی برای بدست آوردن مقادیر ثابت سرعت و مرتبه واکنش در مدل های سینتیکی توانی فرآیندها بکار گرفته شد. همچنین روند تخریب آلاینده توسط فرآیندهای مختلف در طول زمان واکنش از طریق مدل های سینتیکی بدست آمده شبیه سازی گردید. علاوه بر این، هزینه عملیاتی فرآیندها با بهره گیری از مدل های سینتیکی برآورد گردید که فرآیندهای فوتوشیمیایی ترکیبی کاهش چشمگیری درهزینه انرژی الکتریکی مصرفی و هزینه عملیاتی از خود نشان دادند. هرچند هر دو فرآیند فوتوشیمیایی ترکیبی با کاهش هزینه عملیاتی توانستند بازده تخریب آلاینده را نسبت به فرآیندهای منفرد افزایش دهند، اما فرآیند ترکیبی با نسبت مولی اولیه پرسولفات: سریم به DR16 مساوی با ۱۰:۲۵ بدلیل بکارگیری مواد شیمیایی کمتر و ایجاد کاهش بیشتردر هزینه عملیاتی می تواند فرآیند ارجح باشد.*

واژه های کلیدی: *مطالعه سینتیکی، هزینه عملیاتی، فرآیند فوتوشیمیایی، دایرکت رد۱۶.*

مقدمه

هزینه عملیاتی یک فرآیند شیمیایی می تواند نقش مهمی را در فراهم آوردن شرایط نهایی اجرایی شدن آن ایفا نماید. ازدیدگاه کاربردی یک فرآیند شیمیایی علاوه بر بازده بالا می بایست دارای مزیت صرفه اقتصادی از جنبه هزینه کرد در اجرا باشد تا بتوان از آن به صورت پایا بهره برداری نمود.

در بین فرآیندهای شیمیایی مختلف، فرآیند های اکسایش پیشرفته توانسته اند توانایی خود را در تخریب و از بین بردن آلاینده های مختلف از محیط های آبی به خوبی اثبات نمایند [۱]. این فرآیند ها با وجود دارا بودن بازده بالا در اجرای عملیات تصفیه، دارای هزینه عملیاتی نسبتا بالا نیزمی باشند که از لحاظ اقتصادی کاربردی شدن آنها را با چالش مواجه نموده است.

به اثبات رسیده است که اجرای همزمان دو فرآیند شیمیایی مختلف می تواند منجر به بهبود بازده عملیات مورد نظر گردد، به نحوی که دو فرآیند بتوانند شرایط عملیاتی یک دیگر را تقویت نمایند. دراین زمینه مشخص گردیده است که به کار گیری همزمان اکسنده فوتوشیمیایی پرسولفات و شیمیایی یون سریم چهار ظرفیتی در مقادیر کم در قالب فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی به نام UV/PS/Ce(IV) می تواند بازده حذف آلاینده رنگزای آلی الگوی دایرکت رد ۱۶ در آب را به میزان قابل توجهی افزایش دهد [۲].

لذا این پژوهش بر آنست به مطالعه سینتیکی فرآیندهای اکسایش فوتو شیمیایی منفرد و ترکیبی به کار رفته در فرآیند

* نویسنده مسئول: a.r.soleymani@malayeru.ac.ir

مذکور به پردازد و ضمن معرفی مدل های سینتیکی درخور جهت شبیه سازی فرآیندها طی شرایط بهینه عملیاتی با گذشت زمان واکنش، به برآورد هزینه عملیاتی فرآیندها به کمک این مدل های سینتیکی بپردازد. از اطلاعات بدست آمده می توان فرآیندهای ترکیبی و منفرد را از نظر میزان بازده فرآیند، میزان صرفه جویی در مصرف مواد شیمیایی و میزان هزینه عملیاتی مقایسه نمود و بهترین فرآیند را جهت اجرا انتخاب کرد. در اینجا چهار فرآیند منتخب از قرار دو فرآیند منفرد فوتو شیمیایی UV/PS (در دو نسبت میزان مولی اولیه پرسولفات به DR16 مساوی با ۲۵ و ۵۰) و دو فرآیند فوتوشیمیایی ترکیبی UV/PS/Ce(IV) (در دو نسبت میزان مولی اولیه پرسولفات و یون سریم به DR16 مساوی با ۲۵و۱۰ ونیز ۵۰ و ۱۰) از جنبه های سینتیکی و هزینه ای مورد بررسی و مطالعه قرار می گیرند.

بخش تجربی

ویژگی های واکنشگاه فورانی دوجداره با جریان برگشتی بکار رفته جهت اجرای فرآیند تخریب DR16 توسط فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی مذکور به طور کامل در مقاله ی دیگری در این ارتباط ذکر گردیده است [۱]. جهت فعال سازی نوری پرسولفات از یک منبع تابش فرابنفش با ماکزیمم طول موج تابشی ۲۵۴ نانومتر استفاده گردید. به منظور اجرای هر آزمایش، ابتدا محلولی با حجم ۰/۹ لیتر از دایرکت رد ۱۶ با غلظت و pH مشخص به درون واکنشگاه منتقل گشته و سپس ۰/۱ لیتر از محلول پرسولفات و/یا سریم دارای غلظت مشخص و همان pH به محلول قبلی اضافه می گردید. بعد از تنظیم دمای واکنش گاه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، منبع نور شروع به تابش کرده و در زمان های مختلف از محیط واکنشی نمونه برداری صورت می پذیرفت. غلظت باقی مانده از ماده DR16 توسط یک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis با اندازه گیری میزان جذب محلول آزمایشی در طول موج ۵۲۶ نانومتر تعیین شده و از آن درصد بازده حذف آلاینده محاسبه گردید. در تمام آزمایش ها غلظت اولیه ماده DR16 مقدار ۳۰ میلی گرم بر لیتر (معادل ۰/۰۵ میلی مولار) بود که در محدوده بیشترین احتمال حضور آلاینده های رنگزای آلی در پساب های نساجی می باشد.

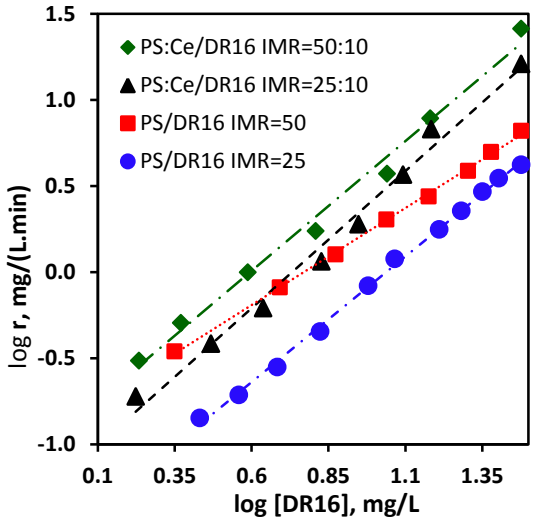
نتایج و بحث

بررسی سینتیک فرآیندها:

در اینجا یک معادله توانی ساده به عنوان تابعیت سرعت فرآیندها از غلظت آلاینده به عنوان مدل سینتیکی بکارگرفته شد.

$$r = k[DR16]^n \qquad (1)$$

از روش دیفرانسیلی پردازش داده های تجربی جهت بدست آوردن ضرایب k (ثابت سرعت) و n (مرتبه واکنش) استفاده گردید. سپس با رسم تغییرات لگاریتم سرعت های لحظه ای نسبت به لگاریتم غلظت DR16 در هر زمان، خط راستی به دست آمد که عرض از مبدأ آن لگاریتم ثابت سرعت و شیب آن خط، مرتبه واکنش را به دست می دهد. شکل ۱ کیفیت روند خطی تغییرات مذکور را برای چهار فرآیند منتخب مورد مطالعه نشان می دهد. جدول ۱ نیز مقادیر ثابت سرعت و مرتبه واکنش را برای فرآیندهای مذکور بر اساس آن خطوط ثبت نموده است.



شکل ۱- روند تغیرات لگاریتم سرعت فرآیندهای فوتوشیمیایی بر حسب غلظت DR16.

با توجه به مقادیر بدست آمده برای n، مشاهده می گردد مرتبه وابستگی سرعت فرآیندهای فوتوشیمیایی به عبارت غلظتی

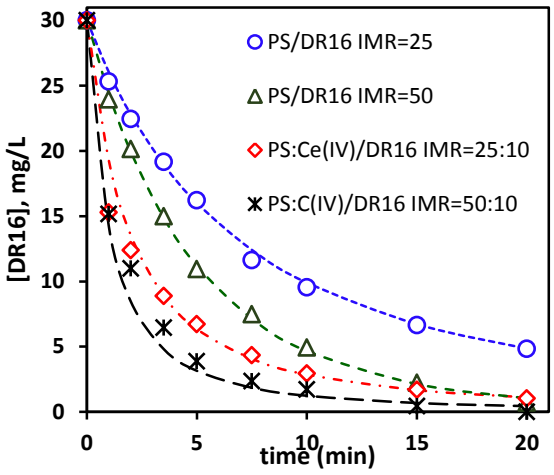
جدول ۱ – معرفی ضرایب مشخصه مدل های سینتیکی برای فرآیندهای مختلف فوتوشیمیایی به همراه میزان خطای آنها در شبیه سازی داده های تجربی و معرفی زمان لازم برای رسیدن به بازده ۹۰ درصدی در تخریب آلاینده.

No.	Process type	k	n	R^2	*SSE of simulation*	$t_{0.9}$ (min)
1	UV/PS (PS/DR16 IMR=25)	0.0278 $(mg/L)^{-0.49} \times min^{-1}$	1.49	0.9979	1.47	28.98
2	UV/PS (PS/DR16 IMR=50)	0.1353 $(mg/L)^{-0.13} \times min^{-1}$	1.13	0.9988	0.63	12.75
3	UV/PS/Ce(IV) (PS:Ce/DR16 IMR=25:10)	0.0684 $(mg/L)^{-0.59} \times min^{-1}$	1.59	0.9856	17.11	9.62
4	UV/PS/Ce(IV) (PS:Ce/DR16 IMR=50:10)	0.1269 $(mg/L)^{-0.51} \times min^{-1}$	1.51	0.9901	11.39	5.19

در مدل سینتیکی توانی اعداد صحیح نمی باشد، که این نشان دهنده مکانیسم پیچیده تخریب ماده آلاینده DR16 توسط این فرآیندها می باشد.

شبیه سازی فرآیندها

با استفاده از مدل سینتیکی مربوط به هر کدام از فرآیندها، رابطه بین غلظت DR16 با زمان واکنش به دست آمد و به کمک آن تغییرات غلظت DR16 با گذشت زمان شبیه سازی گردید.



شکل ۲– مقایسه مقادیر داده های تجربی با پیش بینی شده توسط مدل های سینتیکی برای فرآیندهای فوتوشیمیای مختلف.

نتایج این شبیه سازی در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود تطابق خوبی بین نقاط تجربی (نشانه ها) و مقادیر شبیه سازی شده (خطوط خط چین) در مورد همه فرآیندها وجود دارد که مؤید موفقیت مدل های سینتیکی در شبیه سازی فرآیندها می باشد. در این میان کمترین مجموع مربعات خطا در شبیه سازی مربوط به مدل سینتیکی فرآیند شماره ۲ با مقدار ۰/۶۳ می باشد. همچنین توسط مدل های سینتیکی هر کدام از فرآیندهای فوتوشیمیایی، زمان لازم برای رسیدن بازده تخریب آلاینده الگو به میزان ۹۰ درصد (یعنی کاهش غلظت آلاینده از ۳۰ به ۳ میلی گرم بر لیتر) مورد محاسبه قرار گرفت که مقادیر آنها در جدول ۱ ثبت گردیده است. فرآیند ترکیبی شماره ۴ با ثبت زمان ۵/۱۹ دقیقه، کمترین زمان را به خود اختصاص داده است. علاوه بر این، با بررسی این زمان ها مشخص می گردد افزایش غلظت هر دو عامل اکسنده نقش قابل توجهی در افزایش سرعت واکنش و کوتاه شدن زمان لازم جهت رسیدن به تخریب ۹۰٪ را دارد.

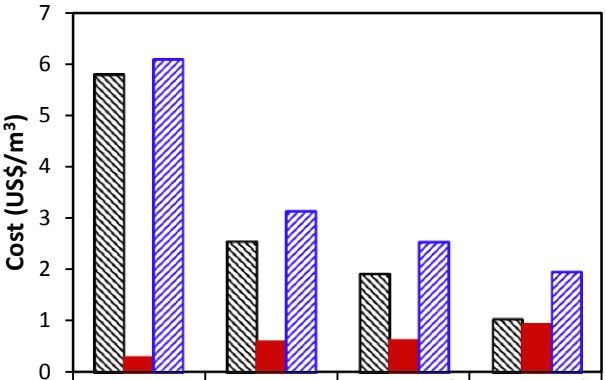
برآورد هزینه عملیاتی

در مورد فرآیندهای با مقیاس آزمایشگاهی، مجموع هزینه لازم جهت تأمین مواد شیمیایی (CC) و هزینه انرژی مصرفی (EC) در فرآیند می تواند تخمین خوبی از میزان هزینه عملیاتی (OC) فرآیند باشد. در این بین سینتیک اجرای فرآیند نقش بسزایی در تعیین هزینه انرژی مورد نیاز فرآیند دارد. میزان انرژی الکتریکی مصرفی در یک فرآیند فوتوشیمیایی توسط رابطه زیر قابل محاسبه می باشد [۳].

$$EEC = \frac{1000 \times P \times t}{60 \times V \times log\frac{C_0}{C}} \qquad (2)$$

در این رابطه، P توان الکتریکی منبع نور سیستم فوتوشیمیایی برحسب کیلووات، V حجم محلول تصفیه شده بر حسب لیتر، t زمان لازم بر حسب دقیقه جهت کاهش میزان آلاینده از غلظت اولیه C_0 به غلظت نهایی C می باشد. در این تحقیق از یک منبع نور فرابنفش با توان ۱۵۰ وات جهت تصفیه یک لیتر محلول دایرکت رد ۱۶ با غلظت اولیه ۳۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شد. در این رابطه به عنوان یک معیار متداول، از زمان رسیدن واکنش به بازده ۹۰٪ استفاده گردید که در جدول ۱ ثبت می باشند. با در نظر گرفتن مبلغ جهانی ۰/۰۸ دلار به ازای کیلووات ساعت انرژی الکتریکی مصرفی [۴]، هزینه انرژی الکتریکی مصرفی هر چهار فرآیند محاسبه گردید که در شکل ۳ ارائه می گردد. همچنین قیمت صنعتی تجاری پتاسیم پرسولفات و سریم سولفات به ترتیب ۱/۳ و ۵ دلار به ازای هر کیلوگرم از آنها می باشد [۵]. میزان هزینه مواد شیمیایی مصرفی لازم به ازای واحد مترمکعب از محلول آزمایشی برای هر فرآیند محاسبه گردید.

این هزینه به همرا ه مجموع هزینه عملیاتی برای هر کدام از فرآیندهای در شکل۳ نشان داده شده است.



	PS/DR16 IMR=25	PS/DR16 IMR=50	PS:Ce(IV)/ DR16 IMR=25:10	PS:Ce(IV)/ DR16 IMR=50:10
EC	5.8	2.55	1.92	1.04
CC	0.29	0.59	0.62	0.92
OC	6.09	3.14	2.54	1.96

شکل ۳- مقادیر هزینه انرژی الکتریی (EC)، هزینه مواد مصرفی (CC) و هزینه عملیاتی (OC) برای فرآیندهای فوتوشیمیایی منفرد و ترکیبی.

همانطور که مشاهده می گردد در هر دو فرآیند فوتو شیمیایی UV/PS میزان هزینه انرژی الکتریکی مصرفی نسبت به مواد شیمیایی چندین برابر می باشدکه با دوبرابر شدن میزان پرسولفات مصرفی هزینه انرژی الکتریکی به نصف کاهش پیدا کرده و از اینرو هزینه عملیاتی فرآیند کاهش چشمگیر یافته است. با بکار گیری اکسنده سریم چهارظرفیتی، در هر دو مورد هزینه انرژی الکتریکی مصرفی و به تبع آن هزینه عملیاتی فرآیند ترکیبی نسبت به فرآیندهای فوتوشیمیایی منفرد مربوطه کاهش می یابد که میزان این کاهش در مورد فرآیند ترکیبی با نسبت مولی اولیه پرسولفات به سریم ۲۵ به ۱۰ در حدود ۳/۵۵ دلار و برای فرآیند ترکیبی با نسبت مولی اولیه پرسولفات به سریم ۵۰ به ۱۰ در حدود ۱/۱۸ دلار می باشد.

نتیجه‌گیری

بکارگیری همزمان عوامل اکسنده پرسولفات و یون سریم چهارظرفیتی در فرآیند فوتوشیمیایی ترکیبی UV/PS/Ce(IV) باعث افزایش سرعت تخریب آلاینده الگوی DR16، کاهش میزان و هزینه انرژی الکتریکی مصرفی مورد نیاز می گردد. علارغم افزایش هزینه مواد شیمیایی مصرفی در فرآیندهای ترکیبی، هزینه عملیاتی فرآیندها نسبت به فرآیندهای منفردکاهش چشمگیر نشان می دهد. در نهایت فرآیند ترکیبی شماره ۳ با نسبت مولی اولیه پرسولفات به سریم ۲۵ به ۱۰ می تواند به عنوان فرآیند منتخب مطرح گردد زیرا با مصرف مواد شیمیایی کمتر نسبت به فرآیند ترکیبی شماره ۴ (که از لحاظ زیست محیطی می تواند حائز اهمیت باشد) توانسته کاهش بیشتری در هزینه عملیاتی فرآیند فوتوشیمیایی منفرد اولیه خود ایجاد نماید.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه ملایر جهت فرآهم آوردن امکانات اجرای این کار پژوهشی تشکر می گردد.

منابع

[1] Saien J., Soleymani A. R., Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO_2 process and employing a new method in kinetic study, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 144: 506-512.
[2] Soleymani A. R., Afrouzi Kh., Performance of UV/Persulfate/Ce(IV) process for wastewater treatment in a recycled batch reactor, *The 15th National Congress of Chemical Engineering*, **2015**, University of Tehran.
[3] Soleymani A.R., Chahardoli R., Kaykhaii M., Development of UV/H_2O_2/TiO_2–LECA hybrid process based on operating cost: Application of an effective fixed bed photo-catalytic recycled reactor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2016**, 44: 90-98.
[4] US Government Energy Information Administration, Independent Statistics and Analysis, **2015**, http://www.eia.gov.
[5] Chemicals Cost, **2015**, http://www.alibaba.com.

Kinetic study of hybrid photochemical oxidation process of UV/PS/Ce(IV) and evaluation of its operation cost

Ali Reza Soleymani*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University.

Abstract*:*

In this research, degradation kinetic models of direct red 16 (DR16) molecules using single and hybrid photochemical processes of UV/PS and UV/PS/Ce(IV), under the two oxidants concentrations, have been studied. In this regard, differential method of data processing was applied to obtain values of the rate constant and reaction order of the processes power law kinetic models. Also, degradation trend of the pollutant using the different processes during the reaction time were simulated via the obtained kinetic models. Moreover, operation cost of the processes were estimated using the kinetic models which the hybrid photochemical processes showed considerable decline in the consumed electrical energy and the operation cost. However both of the hybrid photochemical processes were able to increase the degradation efficiency of the pollutant by decrease in the related operation cost, but the hybrid process using initial molar ratio of persulfate:cerium to DR16 equal to 25:10, due to application of lower chemicals and exerting more decrease in the operation cost can be the preferred process.

Keywords: Kinetic study; Operation cost; Photochemical process; Direct red 16.

*Corresponding author: a.r.soleymani@malayeru.ac.ir

بررسی رهایش کنترل شده داروی ایبوپروفن در چارچوب فلز-آلی UIO-66

حمیده علیجانی[۱]، حافظه نبی پور[۲*]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.
۲- پژوهشگر پسادکتری شیمی، صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران ریاست جمهوری، تهران، ایران.

چکیده: *سامانه های دارورسانی نوین در امر تشخیص، درمان بیماری ها، رهایش کنترل شده و هدفمند داروها بسیار سودمند هستند این فناوری در صنایع دارویی سبب افزایش اثر فراهمی زیستی، کاهش آثار جانبی ناشی از مصرف داروها میشود. چارچوب های فلز-آلی بدلیل سازگاری گروه های عاملی چارچوب و اندازه حفره تنظیم پذیر آنها جایگزین های مناسبی برای دارو رسانی هدفمند محسوب میشوند. با بکار گیری این ترکیبات میتوان بطور همزمان از مزایای سازگارپذیری بیولوژیکی و توانایی جذب مقدار زیاد داروها و کنترل آزاد سازی دارو استفاده کرد. در پژوهش حاضر چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز زیرکونیم و لیگاند ترفتالیک اسید، تهیه و به بررسی عملکرد این ساختار در جذب و رهایش داروی ایبوپروفن پرداخته شده است. روش‌های طیف-سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، پراش پرتو ایکس و وزن سنجی گرمایی برای شناسایی چارچوب فلز-آلی انجام گرفت.*

واژه های کلیدی: *سنتز، چارچوب فلز-آلی، رهایش کنترل شده*

* نویسنده مسئول: ha.nabipour@gmail.com

مقدمه

در روش های متداول دارورسانی نظیر قرص، شربت و غیره، غلظت دارو در خون یکباره افزایش می یابد و در نتیجه کلیه ها مقداری از دارو را دفع میکنند. آزاد سازی تدریجی دارو بصورت کنترل شده و هدفمند موجب افزایش زمان دارو و جلوگیری از هدر رفتن دارو میشود. این روش به خصوص برای داروهای گران قیمت بسیار ارزشمند است. از طرف دیگر در شرایط اسیدی معده، احتمال از بین رفتن قسمتی از دارو وجود دارد. برای حفاظت از دارو، کپسوله کردن آنها در چارچوب های فلز-آلی بسیار مفید است. هر چه چارچوب ها پایداری بیشتری را در pH معده داشته باشند، کارایی بالاتری نیز خواهند داشت. از مزایای این نوع سیستم دارورسانی این است که دارو بجای پخش شدن در تمام بدن تنها بر سلول مورد نظر اثر میکند، بدین ترتیب احتمال تماس دارو با سلول های سالم کاهش یافته و عوارض جانبی آن بر دیگر بافت های بدن تا حد زیادی کاهش می یابد. از اینرو، بازده بالاتری دارند، بطوریکه در غلظت های پایین تر، تاثیر بیشتری خواهند داشت. چارچوب های فلزی-آلی (MOFs: Metal-Organic Frameworks) از واحدهای یون فلزی یا خوشه ی (Cluster) معدنی و گروه های آلی به عنوان اتصال دهنده (linker) تشکیل شده اند که اتصال آن ها به هم، حفره ای با شکلی معین مانند کره یا هشت وجهی به وجود می آورند. با توجه به دلایل زیر چارچوب ها بعنوان حامل دارو مطالعات پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته اند:

۱- شبکه های حفره دار منظم با ابعاد و اندازه های یکنواخت که سبب کنترل دقیق آزاد سازی داروی بارگذاری شده می شوند؛ ۲- حجم بالای حفره ها برای بدام انداختن دارو

مناسب است؛ ۳- وجود مساحت سطح بالا که توان بالایی را برای جذب دارو ایجاد میکند [۱-۴].

ایبوپروفن (Ibuprofen) یک داروی ضد التهاب غیر استروئیدی NSAID است. از ایبوپروفن در درمان علائم آرتریت (التهاب مفصلی) مانند روماتیسم مفصلی، اسپوندیلیت انکیلوزان، درد ناشی از کشیدگی رباط ها و پیچ خوردن مفاصل و آسیب های کوچک استفاده میشود. ایبوپروفن میتواند درد، تورم و خشکی ناشی از ساییدگی مفصل و روماتیسم مفصلی را کاهش دهد.

خستگی یا خواب آلودگی شدید، درد یا سوزش معده ، تهوع یا استفراغ، کبودی یا خونریزی غیرطبیعی زخم‌های دهانی ، یا تب یا گلو درد از عوارض جانبی این دارو هستند. متاسفانه بعلت فعالیت کوتاه مدت دارو و عوارض جانبی زیاد در اثر استفاده طولانی مدت دارو، نیاز به استفاده از یک سامانه دارورسان مناسب برای افزایش عمر دارو در جریان خون، رهایش کنترل شده ی آن به منظور کاهش دوز مصرف دارو و سرانجام کاهش عوارض جانبی آشکار است ۵.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

نمک زیرکونیم کلراید، ترفتالیک اسید، سدیم کلرید، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، دی پتاسیم هیدروژن فسفات، دی سدیم هیدروژن فسفات، دی متیل فرمامید و هگزان ساخت شرکت مرک تهیه شد. داروی ایبوپروفن محصول شرکت البرز دارو خریداری شد. همه مواد تهیه شده به همان شکل و بدون خالص سازی مجدد مصرف شدند.

طیف تبدیل فروسرخ (FTIR: Fourier Transform Infrared Spectrometer) توسط دستگاه Bruker از نمونه ها در قرص محتوی پتاسیم برماید بدست آمد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD:X-ray Diffraction) نمونه ها توسط دستگاه X-pert MPD ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند با لامپ از جنس کبالت و مس بدست آمد.

آزمایش وزن سنجی گرمایی (TGA: Thermogravimetric analysis) توسط دستگاه METTER ساخت کشور آلمان در جو نیتروژن و در بازه زمانی دمای محیط تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد.

روش تجربی

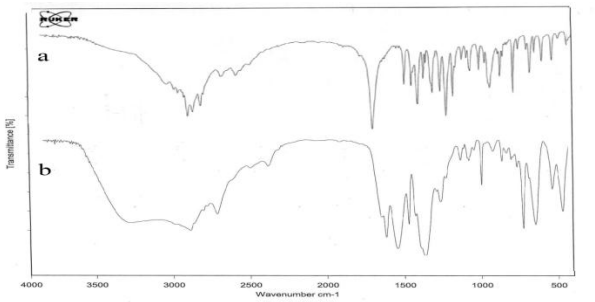
جهت سنتز چارچوب UIO-66، ۱۲۵ گرم زیرکونیم کلراید در ۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید و ۱ میلی لیتر کلریدریک اسید ۱٪ حل گردید. در ظرف دیگر ۰.۱۲۳ گرم ترفتالیک اسید در ۱۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید حل شد و به محلول اولی اضافه گردید و به مدت یکساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی همزده شد تا محلول شفافی حاصل گردد. محلول حاصل به داخل اتوکلاو تفلونی منتقل گردید و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۸۰ °C حرارت داده شد. محصول سفید رنگ بدست آمده توسط سانتریفوژ جدا گردید و سه بار با دی متیل فرمامید شستشو داده شد. سرانجام محصول خالص سازی شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ °C در دسیکاتور خلا خشک گردید.

برای بارگیری داروی ایبوپروفن میان حفره های چارچوب، ۰.۱ گرم از پودر UIO-66 به محلول حاوی ۵۰mg/mL در ۵ میلی لیتر هگزان اضافه گردید. درب ظرف بسته شد و سوسپانسیون فوق بمدت ۶ روز در دمای اتاق همزده شد. رسوب حاصل توسط سانتریفوژ جدا گردید و به منظور حذف ایبوپروفن جذب شده بر روی سطح چارچوب فلز-آلی، سه بار با حلال هگزان شستشو داده شد و در دسیکاتور خلاء به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰°C خشک گردید. سپس مقدار معینی از نمونه بدست آمده از مرحله بارگیری دارو در کیسه دیالیز ریخته شد و درون ارلن دارای ۵۰ میلی لیتر بافر فسفات (pH=۷.۴) و بافر استات (pH=۵.۰) ریخته شد. ارلن روی همزن با دور ۱۸۰rpm و در

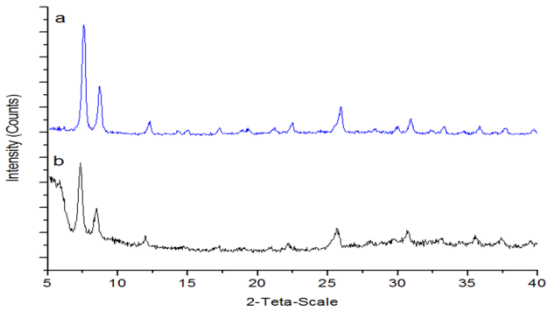
انکوباکتور با دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در فاصله های زمانی معین، ۱ سی سی از بافر برداشته شد و بجای آن با بافر تازه جایگزین گردید. توسط اسپکتروسکوپی مرئی-ماوراء بنفش درصد رهایش دارو محاسبه گردید.

نتیجه ها و بحث

همانگونه که در شکل ۱ دیده میشود، با بررسی الگوی FTIR دارو و مقایسه آن با چارچوب شامل دارو، نوارهای پیرامون اعداد موجی ۱۲۹۵، ۹۴۲ و ۷۸۲ cm^{-1} وجود دارو در ساختار را تایید میکند. پهن شدن نوارها در نواحی ۲۷۸۰ تا ۳۵۰۰ cm^{-1} در ساختار چارچوب بارگیری شده با دارو میتواند به دلیل اثر ارتعاش کششی گروههای هیدروکسیل و C-H آروماتیک موجود در دارو باشد. بقیه نوارهای اصلی دارو در طیف چارچوب فلز-آلی پس از بارگیری دارو، به احتمال زیاد با نوارهای ساختار اصلی همپوشانی کرده اند.



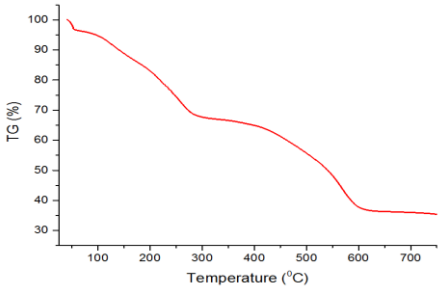
شکل ۱- الگوی a FTIR) ایبوپروفن و b) چارچوب-ایبوپروفن



شکل ۲- الگو a XRD) چارچوب و b) چارچوب-ایبوپروفن

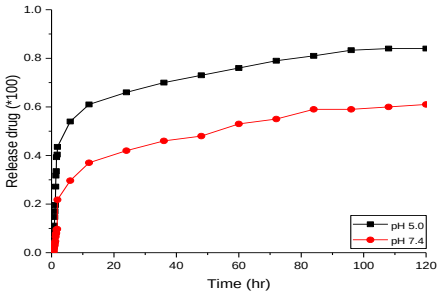
بررسی الگوی XRD ساختار و چارچوب پس از بارگیری با دارو نشان میدهد که پس از بارگذاری دارو فاصله بین صفحه های بلوری افزایش یافته و این خود تاکیدی بر حضور دارو در ساختار است (شکل ۲).

در شکل ۳ منحنی TGA مربوط به نمونه چارچوب-ایبوپروفن مشاهده میشود. اولین کاهش وزن (۴٪) در دمای کمتر از ۵۰ $^{\circ}C$ مربوط به تخریب حلال دی متیل فرمامید، دومین کاهش وزن (۳۰٪) در دمای بین ۵۰ تا ۲۵۰ $^{\circ}C$ مربوط شکسته شدن پیوند بین گروههای عاملی و اکسیژن متصل به فلز مرکزی داخل حفره و تخریب ایبوپروفن میباشد. کاهش وزن سوم (۳۰٪) در دمای ۲۵۰ تا ۶۰۰ °C مربوط به تخریب UIO-66 و تبدیل آن به ZrO_2 میباشد.



شکل ۳- منحنی TGA نمونه چارچوب- ایبوپروفن

شکل ۴ نمودار درصد رهایش ایبوپروفن از میان بستر چارچوب را نشان میدهد. در pH = ۷.۴، ۶۱٪ و در pH = ۵.۰ ۸۴٪ دارو در در مدت زمان ۵ روز دارو رهایش یافت. میزان داروی بارگیری شده ۸٪ اندازه گیری گردید.



شکل ٤- درصد رهایش ایبوپروفن از چارچوب

نتیجه گیری

در بهترین شرایط میزان بارگذاری دارو در بهترین سامانه های دارورسانی از خانواده ی چارچوب فلز-آلی با تخلخل و مساحت سطحی بالا و حفره های قابل تنظیم، ۲۰ درصد است. با توجه به چارچوب زیوکونیم مورد استفاده و درمقایسه با چارچوب های فلز-الی همانند، میزان بارگذاری قابل قبول است. و دارو در مدت زمان ۵ روز در بافر استات و فسفات رهایش آهسته ای را نشان میدهد.

منابع

[1] Keskin, S., Kızılel, S., Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50 (4):1799–1812.

[2] Huang , J., Li , Y., Orza , A., Lu , Q. , Guo , P., Wang , L., Yang , L., Mao, H., Magnetic Nanoparticle Facilitated Drug Delivery for Cancer Therapy with Targeted and Image-Guided Approaches, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26: 3818–3836.

[3] Cai ,W. Chu , Ch., Liu , G., Wang, Y. J. , Metal-Organic Framework-Based Nanomedicine Platforms for Drug Delivery and Molecular Imaging, *small*, **2015**, 11 (37): 4806–4822.

[4] Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet, B., Sebrie, C., Metal–organic frameworks: Enlightened pores, *Nature Materials*, ,**2010**, 9:172-178.

[5] Nabipour, H. Hosaini Sadr, M., Layered zinc hydroxide– ibuprofen nanohybrids: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.*, **2015**, 38(6): 1561–1567.

نانوذرات طلا تثبیت شده برروی نانو ذرات مغناطیسی هسته– پوسته اکسید آهن– کربن و بررسی فعالیت آن در واکنش اکسایش هوازی بنزیل الکل

شیما کرمی[۱] دکتر فرهاد کبیری اصفهانی*[۲] ، دکتر بابک کریمی*[۳]

۱- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: sh.karami@znu.ac.ir
۲- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: f.Kabiri@znu.ac.ir
۳- دانشکده علوم، دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان، زنجان ، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: karimi@iasbs.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش نانو ذرات طلا بر روی نانوذرات مغناطیسی هسته- پوسته اکسید آهن- کربن از طریق روش درجا، با تولید نانو ذرات اکسید آهن و ترکیب کربن از سلولز تجدید پذیر از طریق کلسینه کردن سنتز می‌شوند. اسپکتروفتومتری FT-IR میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، اسپکتروسکوپ اشعه X انرژی متفرق (EDX) و آنالیز پالسمای جفت شده القایی ICP به منظور مطالعه ساختاری، و خصوصیات مورفولوژیکی سطح نمونه ها مورد استفاده قرارگرفتند. در تصاویر FE-SEM نانوذرات به صورت نانوکره‌های همگن با پراکندگی بالا نشان داده شده است. هدف از این پژوهش بررسی عملکرد کاتالیزوری نانوذرات طلا در واکنش اکسایش هوازی بنزیل الکل در محیط آبی می باشد. نتایج نشان داد که این نانو کاتالیزور در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، حلال آب و در حضور باز سدیم هیدروکسید عملکرد بسیار مطلوبی را از خود به نمایش می گذارد.

واژه های کلیدی: *نانو ذرات طلا، نانو ذرات مغناطیسی، اکسایش هوازی، شیمی سبز*

مقدمه

طلا در حالت معمول فلزی نرم، خنثی ، زرد رنگ با ساختار مکعب مراکز وجوه پراست. طلا به شکل توده‌ای، یک فلز بی‌اثر است، اما با کاهش ابعاد آن در حد نانومتر فعالیت کاتالیستی آن به طور شگفت‌آوری افزایش می‌یابد. نانو ذرات طلا به دلیل داشتن خصوصیات منحصر به فرد ازجمله سطح تماس بسیار بالا و تحرک فراوان با توجه به ابعاد نانومتری آنها مورد توجه محققین در عرصه‌های مختلف قرار گرفته اند(۱). از آن جائیکه فعالیت این نانوذرات بسیار بالا است، تمایل بسیار زیادی برای اتصال به یکدیگر وتشکیل ذرات درشت را دارند . از این رو سنتز و پایدار کردن نانو ذرات طلا تحت شرایط مختلف از اهمیت بالایی برخورداراست یکی از راههای پایدار کردن نانو ذرات طلا تثبیت آنها روی بستر های مناسب است. نانوذرات طلای تثبیت شده بر روی بسترهای مختلف برای واکنش‌های فراوانی استفاده شده است که از جمله مهمترین واکنش‌های استفاده شده با نانو ذرات طلا، اکسایش هوازی الکل‌ها می‌باشد. اکسایش انتخابی

* نویسنده مسئول: f.kabiri@znu.ac.ir
karimi@iasbs.ac.ir

الکل‌ها به ترکیبات کربونیل یکی از اساسی‌ترین و چالش برانگیزترین فرآیندها ازدیدگاه سنتزی و صنعتی است که تحقیق در این زمینه از اهمیت بالایی برخوردار است. ترکیبات حاوی گروه کربونیل که از اکسایش الکل‌ها بدست می‌آیند حدواسط‌های بسیار با ارزشی در تهیه مواد دارویی، شیمیایی و کشاورزی می‌باشند(۲). اکسایش الکل‌ها بطور مرسوم با استفاده از مقادیر استوکیومتری اکسیدانت‌های معدنی به ویژه کروم و منگنز صورت می‌گرفته است(۳). این اکسیدان‌ها علاوه بر قیمت بالا، مشکلات جدی از نظر سمی بودن به همراه خود دارند. بر این اساس توجه دانشمندان به استفاده از سیستم‌های کاتالیزوری بر پایه فلزات واسطه و همچنین نانوذرات طلا که فعالیت بسیار بالایی را دارند، جلب شد. که در این فرآیندها با حذف مراحل استفاده از اکسیدانت‌های معدنی همراه می‌باشد.

بخش تجربی

دستور کار تهیه نانو ذرات مغناطیسی:

برای تهیه نانوذرات مغناطیسی، ۵ گرم کلرید آهن(II) و ۲ گرم کلریدآهن(III) در۲۵ سی سی محلول هیدروکلریک اسید در دمای اتاق حل کرده، سپس آن رادر حمام التراسونیک قرارداده تا بطور کامل حل شود. در گام بعدی ۴۰ سی سی آمونیاک را قطره قطره به مخلوط اضافه می‌کنیم. نانو ذرات مغناطیسی با استفاده از آهنربا جدا شده و دوبار با آب مقطر و دو بار با اتانول شستشو می‌شود. در گام نهایی نانو ذرات مغناطیسی را در دسیکاتور تحت خلا قرار داده تا کاملا خشک شوند.

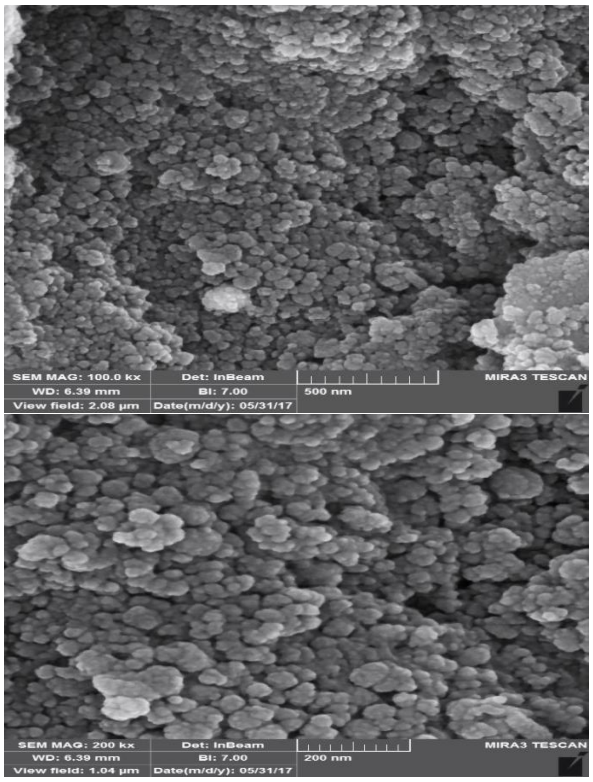
دستور کار تهیه نانوذرات مغناطیسی/کربن - طلا

۰/۵ گرم از نانوذرات مغناطیسی و ۱ گرم از سلولز را با ۸ سی‌سی آب در یک بالن ته گرد ۲۵ سی‌سی حل کرده تا به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق هم بخورد و در گام بعدی نمک طلا را به مخلوط واکنش اضافه نموده و در دمای اتاق تحت همزدن شدید قرار می‌گیرد. سپس مخلوط با آهنرا جدا شده و دوبار با آب مقطر شستشو می‌شود و در ادامه فرآیند، مخلوط واکنش در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت۴ ساعت در آون قرار داده شده تا کاملا خشک شود. در گام نهایی مخلوط بدست آمده به مدت ۳ ساعت در کوره تحت اتمسفر گاز آرگون قرار داده تا کربونیزاسیون بطور کامل صورت پذیرد.

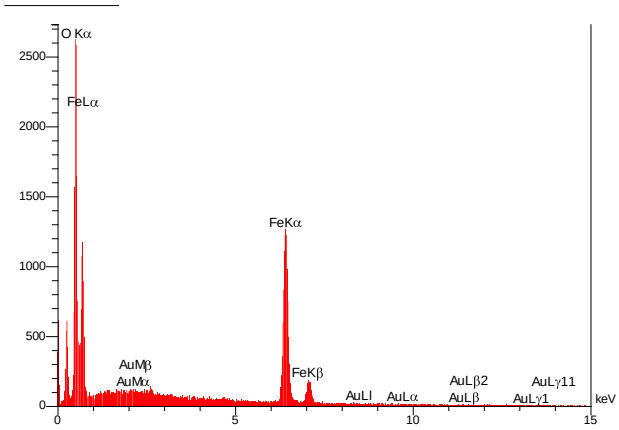
نتایج و بحث

موروفولوژی سطحی نانوکاتالیست سنتز شده با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی(FE-SEM) مطالعه شد که در شکل۱ نشان داده شده است.

نتایج آنالیز FE -SEM نشان می‌دهد که مورفولوژی نانوذرات بصورت کروی بوده و نانو ذرات بصورت همگن، با پراکندگی بالا و سایز کوچک می‌باشند.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کاتالیست

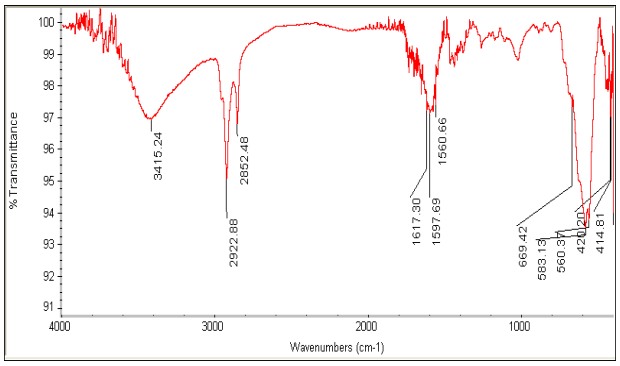


شکل۲- تصویر EDX نانوکاتالیست Au

نتایج بدست آمده از اسپکتروسکوپ اشعه X انرژی متفرق (EDX) تأیید کننده حضور نانوذرات طلا بر روی سطح نانو ذرات کربن می‌باشد (شکل ۲).

نتایج حاصل از مطالعات مورفولوژی نشان می‌دهد که سنتز نانو ذرات طلا بر روی نانوذرات کربنی با ۱۹٪ درصد وزنی می‌باشد. که سایز نانوذرات کربن بدست آمده در محدوده بین ۳۴-۴۹ نانومتر می‌باشد.

همچنین نتایج آنالیز پلاسمای جفت شده القایی(ICP) نشان می-دهد که میزان بارگیری نانو ذرات طلا بر روی سطح کربن در کاتالیزور تهیه شده ۰/۰۸۶ میلی مول بر گرم می‌باشد.



شکل۳- تصویر FT-IR از نانوکاتالیست

به منظور تایید وجود انواع گروه‌های عاملی بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4@C@Au، از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) استفاده شد (شکل ۳). همانطور که در طیف نشان داده شده است پیک‌های مشابه در $1706\ cm^{-1}$ و $1612\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات گروه‌های C=O و C=C و همچنین از مفهوم آروماسیته ساختار در طول فرآیند هیدروترمال پیروی می‌کند. همچنین طیف‌ها در محدوده $580\ cm^{-1}$ و 1420 مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های Fe-O و C=O می باشد. علاوه بر این پیک در محدوده ای $1000-1300\ cm^{-1}$مربوط به ارتعاشات کششی OH بوده و بیانگر تعداد زیادی گروه هیدروکسیل باقی مانده در سطح آنها می باشد. پس از اطمینان از صحت ساخت نانوذرات طلا فعالیت نانو کاتالیزور تهیه شده در واکنش اکسایش هوازی بنزیل الکل مورد مطالعه قرار گرفت. این نانو کاتالیزور طلا در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، باز سدیم هیدروکسید و حلال آب عملکرد بسیار خوبی را از خود به نمایش گذاشت.

نتیجه‌گیری

نانوذرات طلای تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته اکسید آهن- کربن، فعالیت بسیار مناسبی را در فرآیند اکسایش هوازی بنزیل الکل در محیط آبی را از خود نشان می-دهد. با توجه به ماهیت مغناطیس کاتالیزور می‌توان آن را با استفاده از یک آهنربای خارجی جدا کرد، که منجر به حذف مرحله فیلتراسیون کاتالیست پس از اتمام واکنش شده و کاتالیزور به سادگی بازیافت می‌شود. این کاتالیزور تا ۱۰ مرتبه بدون کاهش چشمگیر در فعالیت بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

منابع

1. Danile. M. C. D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related propertice, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology., *Chem. Rev.*, **2004**, 104(1): 293-346.
2. Hudlicky. M., Oxidation in Organic Chemistry, ACS Monograph Series, American Chemical Society., Washington, DC, **1990**.
3. Sheldon. R. A. and Kochi. J.K., Metal Catalyzed Oxidation of Organic Compounds, Academic Press, New York, **1984**.

Immobilization of Gold Nanoparticles on Core-shell Magnetic Nanoparticles Fe_3O_4@C and Investigation of The Catalytic Activity in the Aerobic Oxidation of Benzyl alcohol

Shima karami, Farhad kabiri Esfahani*, Babak karimi*

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, P.O. Box 45371-38791 Islamic Republic of Iran
Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Gava Zang, Zanjan, P.O. Box 45137-6731 Islamic Republic of Iran

A magnetic carbon-supported Au catalyst has been synthesized via in situ generation of nanoferrites and incorporation of carbon from renewable cellulose via calcination. FT-IR Spectrophotometry Field Emission Scanning Electron Microscopes (FE-SEM), Energy Dispersive X ray (EDX) and Inductively Coupled Plasma (ICP) were carried out to study the structural, and surface morphological characteristics of the samples. In SEM images, nanoparticles are indicated as homogeneous nanoparticles and high dispersion. The catalyst can be used for oxidation of Benzyl alcohols. The results showed that these nanocatalysts have a very good performance at high temperatures, in aqueous environments and in the presence of air.

Keywords: Gold nanoparticles, magnetic nanoparticles, aerobic oxidation of alcohols, Green Chemistry

مطالعه برهم کنش کمپلکس روی–ناپروکسن با DNA تیموس گوساله با استفاده از مطالعات فلوریمتری

زینب میرزایی کالار*[۱و۲]، علی اکبر خاندار[۱]،ابوالقاسم جویبان[۲و۳]، سید ابوالفضل حسینی یزدی[۱]

۱- دانشکده شیمی ، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- مرکز تحقیقات آنالیز دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۳- دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *کمپلکس جدید محلول در آب روی-ناپروکسن با فرمول شیمیایی $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$ (ناپروکسن یک داروی ضد التهاب غیر استروئیدی می‌باشد) سنتز شد و با روشهای مختلف فیزیکی-شیمیایی و اسپکتروسکوپی شناسایی شد. برهم‌کنش این کمپلکس با DNA تیموس گوساله به روش فلوریمتری مطالعه شد. نتایج این مطالعه و مطالعات فلوریمتری رقابتی نشان می‌دهد این کمپلکس توانایی رقابت با هوخست ۳۳۲۵۸ را داشته و مولکول‌های هوخست را از بین جفت بازهای ct-DNA آزاد میکند که این نشان دهنده‌ی مد اتصال شیاری است. در حالی که* عدم تغییر در شدت باند نشری کمپلکس اتیدیوم‌برماید-DNA با افزایش غلظت کمپلکس، مد اتصال اینترکلیت را رد می کند. *داده‌های مطالعات فلورسانس در دماهای مختلف نشان دهنده‌ی مکانیسم خاموشی دینامیک می‌باشد.*

واژه های کلیدی: کمپلکس روی-ناپروکسن، DNA تیموس گوساله، مطالعات فلوریمتری، خاموشی دینامیک، اتصال به شیار

مقدمه

برخی از کمپلکس های عناصر واسطه می توانند با DNA سلول برهم کنش نموده و تغییرهایی در ساختار آن ایجاد نمایند. در نتیجه این ترکیب ها می توانند نقش دارو، عامل ردیاب، ضدباکتری، ضد ویروس و غیره را بازی نمایند[۱و۲].

سیس پلاتین سر دسته یک گروه از داروهای ضد سرطان است که در طبقه کمپلکس های کئوردیناسیون معدنی قرار می گیرند و مطالعات در این زمینه احتیاج به درک عمیق شیمی کئوردیناسیون دارد. سیس پلاتین به طور گسترده در درمان سرطان های بیضه و تخمدان و به میزان کمتری در درمان سرطان های سر و گردن استفاده می‌شود. [۶-۳].

علی‌رغم استفاده از سیس پلاتین برای درمان برخی از سرطان‌ها، محلولیت پایین، سمیت و عوارض جانبی بالای این ترکیب کابرد آن را محدود می‌کند. به همین دلیل باید به دنبال سنتز کمپلکس‌های معدنی دیگری با محلولیت بالا، سمیت و عوارض جانبی کمتر بود. برای دست‌یابی به این هدف می‌توان از تعویض مراکز فلزی پلاتینی با سایر فلزات از جمله روی استفاده کرد. از آنجایی که از بین عناصر کمیاب موجود در بدن، روی از

* نویسنده مسئول: mirzaei.zeynab@yahoo.com

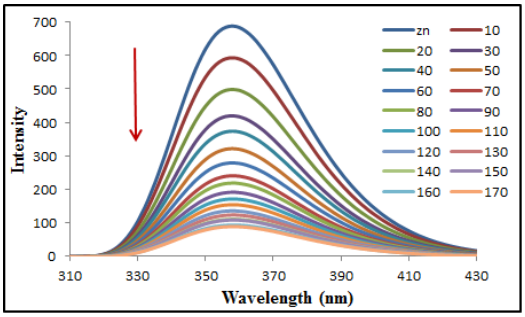
نظر فراوانی بعد از آهن قرار دارد و این عنصر در تمامی بافت‌ها و مایعات بدن در غلظت نسبتا بالایی یافت می‌شود. امید است بتوان با بررسی اثرات بیولوژیکی این کمپلکس به نوع جدیدی از کمپلکس فلزی با خاصیت ضد سرطانی دست یافت.

بخش تجربی

مطالعات فلورسانس می‌تواند به دو روش مستقیم و غیرمستقیم صورت گیرد. در روش مستقیم ماده موردمطالعه توانایی نشر فلورسانس دارد، در این حالت به‌طور مستقیم نشر آن موردمطالعه قرار می‌گیرد. روش غیرمستقیم و یا به‌عبارت‌دیگر روش رقابتی وقتی بکار می‌رود که ماده موردمطالعه شدت فلورسانس ضعیفی داشته باشد که در این حالت از یک پروب مناسب که دارای نشر فلورسانس است استفاده می‌شود و تغییرات نشر پروب در اثر اتصال به ترکیب موردمطالعه موردتوجه قرار می‌گیرد. چون کمپلکس سنتز شده خاصیت نشر فلورسانسی دارد مطالعات فلورسانس به روش مستقیم انجام شد اما برای تعیین مد اتصال از فلورسانس رقابتی استفاده کردیم. طول موج تحریک برای کمپلکس ۳۰۰ نانومتر بود و طیف نشری در محدوده‌ی ۳۱۰ تا ۴۳۰ نانومتر مشاهده شد. در مطالعات رقابتی غلظت‌های DNA و پروب (اتیدیوم برماید) در 5×10^{-5} مولار ثابت نگه داشته شد.

نتایج و بحث

شدت بند نشری کمپلکس روی با افزایش غلظت DNA کاهش می‌یابد(شکل ۱).



شکل ۱- خاموشی فلورسانس کمپلکس $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$ با افزایش غلظت DNA.

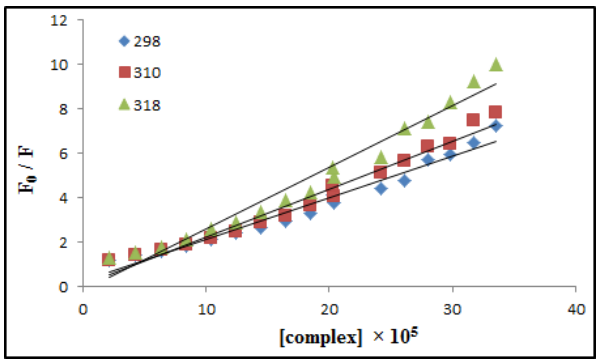
کوئینچینگ یا خاموشی فلوئورسانس اشاره به هر پدیده ای که شدت فلوئورسانس یک فلوئوفور با افزایش یک خاموش کننده کاهش یابد ، دارد[۷]. ثابت استرن-ولمر (K_{sv}) برای ارزیابی بهره‌وری خاموشی فلوئورسانس استفاده می شود.

طبق معادله کلاسیکی استرن-ولمر:

$$F_0/F = 1 + K_q\tau_0[Q] = 1 + K_{sv}[Q]$$

که F_0 و F بترتیب شدت فلوئورسانس در غیاب و حضور خاموش کننده، K_q ثابت سرعت خاموشی، K_{sv} ثابت خاموشی دینامیک، τ_0 طول عمر بیومولکول بدون خاموش کننده و $[Q]$ غلظت خاموش کننده (DNA) می باشد.

نمودار F_0/F در برابر غلظت کمپلکس در دماهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.



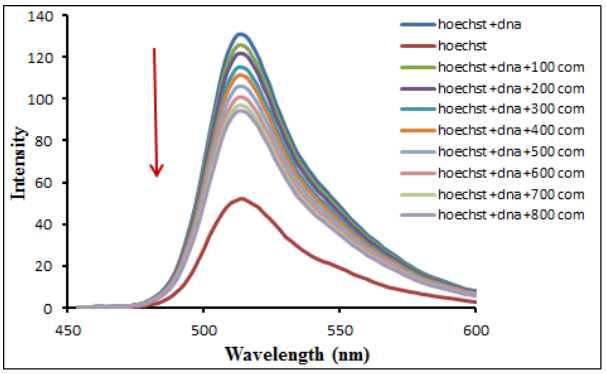
شکل ۲- رسم نمودار F_0/F بر حسب [DNA] در برهم‌کنش کمپلکس $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$ با DNA.

با استفاده از معادله استرن-ولمر ، K_{sv} تشکیل کمپلکس با DNA در دماهای مختلف بدست آمد و نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. این نتایج نشان می دهند که مکانیزم خاموشی کمپلکس تشکیل شده با DNA یک فرآیند خاموشی دینامیک است چون مقادیر K_{sv} با افزایش دما افزایش می یابد [۸].

جدول ۱- ثابت‌های خاموشی کمپلکس $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$ با افزایش غلظت DNA در دماهای مختلف.

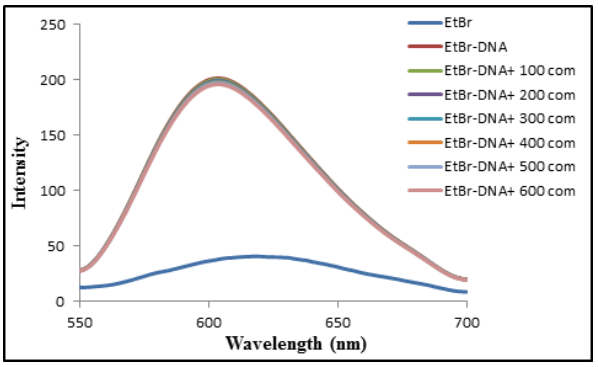
T(K)	R^2	K_{sv} ($Lmol^{-1}$) $\times 10^3$	K_q ($Lmol^{-1}$) $\times 10^{11}$
298	0.9668	19.54	19.54
310	0.9723	22.39	22.39
318	0.9660	28.96	28.96

برای بررسی مد اتصال شیاری، فلورسانس رقابتی با هوخست ۳۳۲۵۸ صورت گرفته است. کاهش در شدت باند جذبی Hoechst-DNA با افزایش غلظت کمپلکس (شکل ۳)، نشان‌دهنده‌ی جانشین شدن مولکول‌های کمپلکس به جای مولکول‌های هوخست و مد اتصال شیاری است.



شکل ۳-تاثیر افزایش غلظت کمپلکس $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$روی باند نشری کمپلکس Hoechst-DNA.

نهایتا با استفاده از پروب اتیدیوم برماید مد اتصال اینترکلیت را بررسی می‌کنیم. عدم تغییر در شدت باند نشری کمپلکس EtBr-DNA با افزایش غلظت کمپلکس (شکل ۴)، مد اتصال اینترکلیت را رد می‌کند.



شکل ٤- تاثیر افزایش غلظت کمپلکس $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$روی باند نشری کمپلکس EtBr-DNA

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کمپلکس روی با داروی ضد التهاب غیر استروئیدی ناپروکسن سنتز شد و برهم کنش این کمپلکس با DNA تیموس گوساله به روش فلوئوریمتری بررسی شد. نتایج فلوئوریمتری نشان دادند که کمپلکس از طریق مد اتصالی شیاری به DNA متصل می شود. مطالعات فوئوریمتری رقابتی در دماهای مختلف نشان می دهد که این کمپلکس می تواند جایگزین مولکول های هوخست شده و شدت فلوئورسانس Hoechst-DNA کاهش دهد. نتایج مطالعات فلورسانس در دماهای مختلف بیانگر مکانیسم خاموشی از نوع خاموشی دینامیک می باشد.

تقدیر و تشکر

از گروه شیمی دانشگاه تبریز , مرکز تحقیقات دارویی دانشگاه علوم پزشکی تبریز بابت همکاری های ارزنده تشکر و قدردانی می شود.

منابع

[1] Hillman R.E., Dandliker P.J., Barton J.K., Charge Transfer through the DNA Base Stack, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36: 2714.
[2] Dupureur C., Barton J.K, Comprehensive Supramolecular Chemistry, Lehn J-M., (ed) Pergamon, New York, **1977**, 5: 295.
[3] hirotoshi M, natsumi H, Yuto K, Yuhi M, differences in hydration between cis- and trans-platin: Quantum insights by ab initio fragment molecular orbital-based molecular dynamics (FMO-Md), *Computational and Theoretical Chemistry*, **2012**, 986: 30-34.
[4] ming-Xiang y, Yi-Lin Z, yan L, Qing M, Zhi-Kui L, Xin-ling R, Li-Qiang S, Hong Y, Jian Z, Curcumin reverses cis-platin resistance and promotes human lung adenocarcinoma A549/DDP cell apoptosis through HIF-1α and caspase-3mechanisms, *Phytomedicine*, **2012**, 19: 779-787.

[5] biju A. R., Rajasekharan M.V., Bhat, S. S., khan. A.A., Kumbhar, A.S., Synthesis, crystal structure and cytotoxicity studies of cis-dichloro(4,5-diazafluoren-9-one) platinum (II), *Inorganica Chimica Acta*, **2014**, 423: 93-97.
[6] Mohan N.P., Pradhuman A. P., deepen S.G., Anshul P. P., DNA interactions and cytotoxic studies of cis-platin analogues of substituted 2, 2' – bipyridines, *Spectrochimica Acta Part a: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2012**, 97: 54-59 .
[7] Sun, Y. Bi, SD Qiao,.S.C. Mu, D. Zhang, H. Study on the interaction mechanism between DNA and the main active components in Scutellaria baicalensis Georgi, *J. Sensors and Actuators* **2008**, 129:799-810.
[8] Cui, F. Fan, L. J. Li, J.P. and Hu, Z.D. Interactions between 1-benzoyl-4-*p*-chlorophenyl thiosemicarbazide and serum albumin: investigation by fluorescence spectroscopy, *J. Bioorg & Med Chem* **2004**, 12: 151-157.

DNA binding studies of zinc-naproxen complex using spectrofluorometric technique

Zeinab Mirzaei Kalar[a, b]*, Ali Akbar Khandar[a], Abolghasem Jouyban[b,c] and Seyed Abolfazl Hosseini-Yazdi[a]

[a] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz*

[b] *Phamaceutical Analysis Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

[c] *Faculty of Pharmacy, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

The water-soluble Zn (II) complex,$[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$, (naproxen is a non-steroidal anti-inflammatory drug) has been synthesized and characterized by physico-chemical and spectroscopic methods. The binding interaction of this complex with calf thymus DNA (CT-DNA) was investigated using fluorimetry. The fluorescence study shows that CT-DNA interacted with complex and quenched its intrinsic fluorescence in a dynamic quenching process. Furthermore, the competition experiment using Hoechst 33258 indicated that complex bind to CT-DNA by groove binding mode.

Keywords: Zinc-naproxen complex; CT-DNA; Fluorimetry Studies; Dynamic Quenching; Groove Binding

*Corresponding author: mirzaei.zeynab@yahoo.com

بررسی اثر کمپلکس روی–ناپروکسن روی سلول سرطانی روده وارائه مدل داکینگ مولکولی برهم‌کنش کمپلکس–DNA

زینب میرزایی کالار[*۱و۲]، علی اکبر خاندار[۱]،ابوالقاسم جویبان[۲و۳]، سید ابوالفضل حسینی یزدی[۱]

۱- دانشکده شیمی ، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- مرکز تحقیقات آنالیز دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۳- دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

چکیده: *کمپلکس جدید محلول در آب روی-ناپروکسن با فرمول شیمیایی $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$ (ناپروکسن یک داروی ضد التهاب غیر استروئیدی می‌باشد) سنتز شد و با روشهای مختلف فیزیکی-شیمیایی و اسپکتروسکوپی شناسایی شد. خاصیت ضد سرطانی این کمپلکس بر روی رده سلول سرطانی روده ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد این کمپلکس در غلظت‌های پایین خاصیت ضد سرطانی بهتری نسبت به ترکیب ضد سرطان سیس پلاتین از خود نشان می‌دهد و با افزایش غلظت کمپلکس خاصیت ضد سرطانی آن کاهش می‌یابد. هم چنین با استفاده از نرم‌افزار Autodock مدل برهم‌کنش این کمپلکس با DNA پس از ۱۰۰ بار اجرا بررسی شد. نتایج نشان دهنده مد اتصال به شیار است.*

واژه های کلیدی: کمپلکس روی-ناپروکسن، DNA تیموس گوساله، خاصیت ضد سرطانی،اتصال به شیار، داکینگ مولکولی

مقدمه

سرطان یک بیماری کشنده است که اختلالات وسیع، از لوسمی (سرطان خون) گرفته تا تومورهای جامد ریه، پستان و دیگر اندام ها را در بر می گیرد. وقتی شخص دچار سرطان می شود بخشی از بدن دچار رشد و تکثیر سلولی بی رویه و خارج از کنترل می شود. یک تومور سرطانی می تواند به بافت های اطراف انتشار یابد و رگهای خونی و بافت های عصبی را از فعالیت باز دارد[۱].

امروزه کاملاً مشخص شده است که شیمی درمانی سرطان دارای عوارض بسیار زیادی است و مقاومت دارویی سلول های سرطانی در برابر داروهای شیمی درمانی نیز مشکل عمده این روش درمانی می باشد. بنابراین تحقیق در رابطه با داروهای با عوارض کمتر و کارایی بالاتر کاری بسیار ارزنده می باشد.

در شیمی درمانی DNA به عنوان یک هدف مناسب، جهت سنتز و توسعه داروهای ضد سرطان، ضد باکتری و غیره به کار گرفته شود. از این جهت بررسی الگوی برهمکنش DNA با داروهای

* نویسنده مسئول: mirzaei.zeynab@yahoo.com

سنتزی از مهمترین پارامترها در طراحی داروهای جدید است[۲]. لذا ارائه الگوهای برهمکنشی بین داروها و DNA می تواند در درک خواص ساختاری DNA، موتاسیون ژن، مکانیسم اثر داروهای ضد سرطان و ضد ویروس و در نهایت طراحی داروهای جدید و موثرتر برای بیماریهای ژنتیکی که DNA را مورد هدف قرار میدهند، کمک بسیار موثری نماید. فهمیدن اینکه چگونه کمپلکسها می توانند خواص ساختاری و مکانیکی DNA را تحت تاثیر قرار دهند گام مهمی به سوی توضیح مکانیسم اصلی عوامل متصل شونده به DNA می باشد، همچنین اطلاعاتی را برای طراحی منطقی تر داروها فراهم میکند[۳]. کمپلکسهای فلزی به علت داشتن خواص الکترواستاتیکی می توانند میزان برهمکنش گسترده تری با DNA داشته باشند، همچنین در این کمپلکسها می توان با تعویض محیط لیگاند میل ترکیبی به DNAرا تغییر داد و توانایی کمپلکس فلزی را عوض کرد[۴.[به همین دلیل در کار پژوهشی حاضر بعد از سنتز کمپلکس روی-ناپروکسن، ابتدا خاصیت ضد سرطانی آن بر روی رده سلول سرطانی روده (HT29) را بررسی نموده و سپس برای برهم‌کنش بین کمپلکس با DNA با استفاده از داکینگ مولکولی مدلی ارائه میکنیم.

بخش تجربی

برای کنترل وضعیت سلول‌ها در محیط کشت، میزان بقا و هم‌چنین بررسی وضعیت سلول‌ها بعد از تیمارهای مختلف دارویی از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که یکی از این روش‌ها تست MTT می‌باشد.

کمپلکس روی-ناپروکسن در برابر رده سلولی HT29 بررسی و از سیس پلاتین به عنوان داروی مرجع برای مقایسه استفاده شد. درصد میزان بقاء (زنده ماندن سلول‌ها)با استفاده از یک روش رنگ‌سنجی بر مبنای نمک تترازولیم MTT مورد بررسی قرار گرفت. MTT یک نمک تترازولیوم زرد رنگ است که توسط آنزیم دهیدروژناز موجود در میتو کندری فعال سلول‌های زنده احیا شده و به ترکیب بنفش رنگ فورمازان که کریستالی و نامحلول می‌باشد، تبدیل می‌گردد. سلول‌ها در پلیت‌های ۹۶ خانه‌ای (چاهک) و به تعداد ۷۰۰۰ سلول به ازای هر چاهک در ۲۰۰µL از محیط کشت، کشت داده شدند و برای چسبندگی مطلوب به مدت یک شب انکوبه شدند. پس از حذف دقیق محیط کشت،µL ۲۰۰ از محیط کشت تازه، اضافه شده و انکوباسیون در ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت انجام گرفت. سپس کمپلکس روی-ناپروکسن ابتدا در DMSO حل و سپس در محیط کشت، رقیق شده و در غلظت‌های نهایی ۱۰۰µM-۰/۰۱ به سلول‌ها اضافه شد. سیس پلاتین ابتدا در محلول نمکی حل شده و سپس در همان غلظت استفاده شده برای کمپلکس، به سلول‌ها اضافه شد. سپس انکوباسیون در ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت انجام گرفت. در پایان انکوباسیون، ممقدار mg/mL ۲ از محلول MTT به چاهک‌ها اضافه شد و پس از زمان لازم، محتوای چاهک‌ها (محیط کشت) تخلیه شد. سپس در این مرحله، پلیت به مدت ۴۰ دقیقه روی شیکر قرار گرفت تا کریستال‌های فورمازون کاملا تشکیل شده، کاملا درون DMSO حل شوند. سپس شدت رنگ‌ها، توسط دستگاه الیزا لیدر در طول موج ۵۷۰ نانومتر خوانده شد. بعد از محاسبات مربوطه، IC_{50} نمونه‌ها تعیین شد.

نرم‌افزار Autodock 4.2 برای ارائه مدل برهم‌کنش بین کمپلکس و DNA استفاده شد. ساختار DNA از بانک اطلاعات پروتئین (PDB)[1] با کد 1BNA به دست آمد. فایل PDB کمپلکس از روی فایل CIF آن بدست آمد. فایل‌های گیرنده و لیگاند (pdbqt مربوط به DNA به‌عنوان گیرنده و pdbqt مربوط به کمپلکس به عنوان لیگاند) با استفاده از Autodock tools آماده شدند: به‌این‌ترتیب که ابتدا هترو اتم‌ها شامل مولکول‌های آب حذف شده و اتم‌های هیدروژن قطبی به DNA اضافه شدند. DNA و کمپلکس روی-ناپروکسن به ترتیب داخل Grid box با ابعاد (Z=126, Y=74, X=70 Å) و (Z=8/824, Y=20/979, X=14/719 Å) قرار گرفتند. فضاهای داخل Grid box، ۰/۳۷۵ آنگستروم می‌باشد. درنهایت با استفاده از برنامه Autodock، داکینگ ترکیبات مورد نظر با DNA انجام شد. همه پارامترهای استفاده شده در Autodock تنظیمات قراردادی هستند. نتایج

[1] Protein data bank

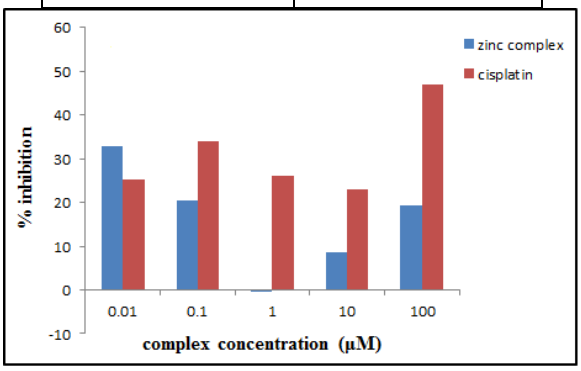
حاصل از داکینگ مولکولی توسط برنامه Chimera 1.10.2 نشان داده می‌شود.

نتایج و بحث

اثرات سمیت سلولی کمپلکس بر روی رده سلول سرطانی روده (HT29) با روش MTT مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج سمیت سلولی توسط کمیت IC_{50} برای کمپلکس مورد نظر در جدول ۱ و شکل ۱ آورده شده است.

جدول ۱- فعالیت ضد سرطانی کمپلکس مورد مطالعه در مقابل رده سلول سرطانی روده پس از ۴۸ ساعت تیمار

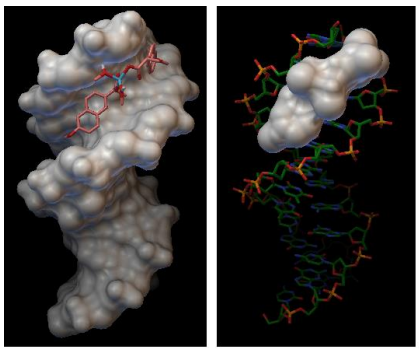
Compound	48h [a] IC_{50} ± RSD (μM)
Zinc Complex	12.11± 9.29
Cisplatin	0.28±0.12



شکل ۱- فعالیت ضد سرطانی کمپلکس بر روی سلول سرطانی روده بعد از ۴۸ ساعت تیمار

همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد خاصیت ضد سرطانی کمپلکس به مقدار مصرف وابسته است. به این صورت که در مقادیر کمتر از کمپلکس، کمپلکس خاصیت ضد سرطانی بهتری نسبت به سیس پلاتین داشته و رفته‌رفته با افزایش مقدار کمپلکس خاصیت ضد سرطانی کاهش می‌یابد.

برهم‌کنش کمپلکس روی-ناپروکسن با توالی $D(CGCGAATTCGCG)_2$ (کد 1BNA) DNA به منظور پیش‌بینی جایگاه اتصال انتخابی بررسی شد و نتیجه حاصله در شکل ۲ آورده شده است. برای بررسی این برهم‌کنش، ۱۰۰ بار اجرا شد و ۵۱ گروه برای این توالی تشکیل شد و از بین این گروه‌ها، پایین‌ترین مقدار انرژی برای بررسی دقیق انتخاب شد و اطلاعات آن در جدول Clustering Histogram(جدول ۲) فهرست شده است.



شکل ۲- شبیه‌سازی کامپیوتری برهم‌کنش کمپلکس [Zn(naproxen)$_2$(MeOH)$_2$] با DNA با استفاده از برنامه Autodock: اتصال کمپلکس درون شیار.

جدول ۲- طبقه‌بندی اجراها برای داکینگ بوستان با 1BNA

Cluster Rank	Lowest Binding Energy	Run	Mean Binding Energy	Num in Clus	Histogram
1	-12.92	47	-12.02	6	######
2	-12.53	98	-12.19	4	####
3	-11.53	89	-11.12	4	####
4	-11.19	46	-11.19	1	#
5	-10.96	90	-10.20	5	#####
6	-10.65	52	-10.31	4	####
7	-10.63	30	-10.43	2	##
8	-10.54	94	-10.54	1	#
9	-10.44	71	-10.44	1	#
10	-10.21	57	-8.69	2	##
11	-9.92	54	-9.92	1	#
12	-9.91	7	-9.91	1	#
13	-9.91	31	-9.91	1	#
14	-9.75	17	-9.68	2	##
15	-9.36	14	-9.36	1	#
16	-9.20	74	-9.20	1	#
17	-9.12	36	-8.84	2	##
18	-9.12	20	-9.12	1	#
19	-9.11	42	-8.82	2	##
20	-8.91	73	-8.91	1	#
21	-8.86	23	-8.86	1	#
22	-8.76	22	-8.76	1	#
23	-8.73	3	-8.73	1	#
24	-8.66	68	-8.02	8	########
25	-8.57	15	-8.22	2	##
26	-8.46	45	-8.46	1	#
27	-8.36	18	-8.36	1	#
28	-8.35	2	-8.35	1	#
29	-8.32	93	-8.10	2	##
30	-8.21	53	-8.01	2	##
31	-8.15	8	-7.74	6	######
32	-8.12	63	-8.05	2	##
33	-8.07	26	-8.07	1	#
34	-8.03	27	-8.03	1	#
35	-8.03	34	-8.03	1	#

36	-8.02	16	-8.02	1 |#
37	-8.00	83	-6.97	3 |###
38	-7.93	66	-7.93	1 |#
39	-7.38	33	-7.13	3 |###
40	-7.33	6	-7.33	1 |#
41	-7.29	97	-7.29	1 |#
42	-7.18	37	-6.72	3 |###
43	-7.06	72	-6.83	4 |####
44	-7.04	91	-6.86	2 |##
45	-6.95	75	-6.95	1 |#
46	-6.39	100	-6.39	1 |#
47	-6.36	80	-6.36	1 |#
48	-6.22	35	-6.22	1 |#
49	-6.16	48	-6.16	1 |#
50	-5.91	95	-5.91	1 |#
51	-5.87	67	-5.87	1 |#

نتایج داکینگ نشان می‌دهد که کمپلکس از طریق اتصال به شیار با DNA برهم‌کنش دارد (شکل ۲).

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کمپلکس روی با داروی ضد التهاب غیر استروئیدی ناپروکسن سنتز شد و خاصیت ضد سرطانی این کمپلکس بر روی رده سلول سرطانی روده ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد این کمپلکس خاصیت ضد سرطانی بهتری در مقایسه با سیس پلاتین در غلظت‌های پایین از خود نشان می‌دهد. برای ارائه مدل برهم کنش این کمپلکس با DNA تیموس گوساله از داکینگ مولکولی استفاده شد . این نتایج مد اتصال شیاری را برای برهم‌کنش پیشنهاد می‌دهد.

تقدیر و تشکر

از گروه شیمی دانشگاه تبریز بابت همکاری های ارزنده تشکر و قدردانی می شود.

منابع

[1] Skeel RT. Handbook of Cancer Chemotherapy. 6st ed., Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia **2003**, 53-57.
[2] Lucilene D. Mello, Regina M.S. Pereira, Alexandra C.H.F. Sawaya, Marcos N. Eberlin, Lauro T. Kubota Electrochemical and spectroscopic characterization of the interaction between DNA and Cu(II)–naringin complex. *J. Pharm. Biomed. Anal*, **2007**, 45, 706–713.
3- Rauf, S.; Gooding, J.J.; Akhtar, K.; Ghauri, M.A.; Rahman, M.; Anwar, M.A.; Khalid, A.M. Electrochemical approach of anticancer drugs–DNA . *J. Pharm. Biomed. Anal*, **2005**, 37, 205–217.
4- Rajendran, A.; Magesh, Ch.; Perumal, P. DNA–DNA cross-linking mediated by bifunctional $[SalenAlIII]^+$ complex. *Biochim. Biophys. Acta*, **2008**, 1780, 282–288.

Anticancer activity of zinc-naproxen complex on cancer HT29 cells and its interaction with DNA using molecular docking

Zeinab Mirzaei Kalar[a, b]*, Ali Akbar Khandar[a], Abolghasem Jouyban[b,c] and Seyed Abolfazl Hosseini-Yazdi[a]

[a] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz*

[b] *Phamaceutical Analysis Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

[c] *Faculty of Pharmacy, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

The water-soluble Zn (II) complex, $[Zn(naproxen)_2(MeOH)_2]$, (naproxen is a non-steroidal anti-inflammatory drug) has been synthesized and characterized by physico-chemical and spectroscopic methods. The anticancer activity of this complex was evaluated on the HT29 cell lines (human colon tumor cells). The results show that this complex exhibits better anticancer activity than the anticancer cisplatin in low concentrations but its anticancer effect decreases by increasing the complex concentration. The interaction of this complex with DNA was also studied using Autodock software. The results prove that this complex interacts with CT-DNA via groove binding mode.

Keywords: Zinc-naproxen complex; CT-DNA; Anticancer Activity; Molecular Docking; Groove Binding

*Corresponding author: mirzaei.zeynab@yahoo.com

سنتز و شناسایی یک نانوهیبرید آلی–معدنی کایرال جدید بر پایه ی اکسید گرافن و L–پرولین

ربابه بهارفر*[۱]، نسیم پوراحمد[۱]

۱- گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران.

چکیده: *در این تحقیق، یک نانوهیبرید آلی-معدنی کایرال جدید بر پایه اکسید گرافن (GO)، L-پرولین و آمینوبنزایمیدازول و با استفاده از ۳-کلروپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (CPTMS) به عنوان عامل اتصال دهنده، تهیه شده است. روش به کاربرده شده برای سنتز این نانوهیبرید آسان بوده و با مواد اولیه ارزان قیمت ودر دسترس انجام می شود. نانوهیبرید سنتز شده با استفاده از تجزیه عنصری، طیف سنجی زیر قرمز-تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف سنجی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و بلورنگاری پرتو ایکس (XRD) مورد شناسایی قرار گرفته است. تهیه موفقیت آمیز این نانوهیبرید، بر اساس نتایج حاصل از تکنیک های بیان شده، به اثبات رسید. نانوهیبرید تهیه شده می تواند به عنوان کاتالیزگر نامتقارن قابل بازیافت در واکنش های آلی مورد استفاده قرار گیرد.*

واژه های کلیدی: *نانوهیبرید آلی-معدنی، اکسید گرافن، L-پرولین، آمینوبنزایمیدازول*

مقدمه

نانوفن‌آوری علمی است که به تهیه، شناسایی و بررسی کاربرد موادی می پردازد که دارای حداقل یک بعد در اندازه ۱-۱۰۰ نانومتر باشند. نانو مواد، ، به دلیل همین ابعاد بسیار کوچکشان که در حد ابعاد یک مولکول است، از ویژگی های منحصر به فردی برخوردار اند [۱]. همین امر موجب رشد سریع و روز افزون تحقیقات انجام شده در زمینه نانوفن‌آوری شده است. از جمله می توان به تهیه گسترده نانوهیبرید های متنوع با ویژگی ها و کاربرد های گوناگون در دهه اخیر اشاره نمود. نانو هیبرید ها از پیوند شیمیایی بین دو یا چند ترکیب، که حداقل یکی از آن ها دارای ابعاد نانو است، تشکیل می شوند [۲].

یکی از موادی که از آن به طور گسترده ای در تهیه نانوهیبرید-ها استفاده می شود، اکسید گرافن (GO) می باشد. این ترکیب از پراکنده ساختن اجزای اکسید گرافیت در حلال های قطبی مانند آب تهیه می شود. بنابراین ، اکسید گرافن به راحتی و با روشی نسبتا ارزان قابل تهیه است [۳]. اکسید گرافن از صفحاتی تشکیل شده که در سطح و لبه ها با گروه های کربونیل، هیدروکسیل، اپوکسید و کربوکسیلیک اسید پوشیده شده اند. وجود این گروه

* نویسنده مسئول: baharfar@umz.ac.ir

های اکسیژن‌دار در ساختار اکسید گرافن، تمایل این ترکیب را برای پراکنده شدن در حلال های قطبی و به ویژه آب افزایش داده و همچنین برقراری پیوند شیمیایی بین ترکیب با سایر ترکیبات آلی یا معدنی را امکان پذیر می سازد. این ویژگی ها، به همراه زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری اکسید گرافن، موجب شده است تا به طور گسترده ای از آن در تهیه نانوهیبرید ها استفاده شود [۴].

ناجور حلقه ها شاخه بزرگ و گسترده ای از ترکیبات آلی را شامل می شوند که دارای کاربرد های متنوعی در پزشکی، داروسازی، صنایع غذایی، رنگ و ... می باشند. از جمله این ترکیبات، مواد دارای حلقه پنج عضوی نیتروژن دار هستند که L–پرولین و ایمیدازول ها نیز در این دسته جای می گیرند.

L–پرولین α–آمینو اسیدی است که در سنتز زیستی پروتیین ها مورد استفاده قرار می گیرد. L–پرولین اثر تنش را در گیاهان کاهش داده و برای کشت بافت گیاهان بسیار سودمند است. به طوری‌که در مقایسه با سایر اسید آمینه ها، موجب رشد سالم تر و مطلوب تر بافت گیاه در معرض تنش می شود [۵]. به علاوه، L–پرولین و مشتقاتش به عنوان کاتالیزگر های نامتقارن در برخی واکنش های آلی به کار گرفته شده اند [۶].

ایمیدازول شامل یک حلقه پنج عضوی دارای دو نیتروژن می باشد که در ساختار بسیاری از ترکیبات طبیعی به ویژه آلکالوییدها، در ساختمان اجزای سازنده مواد زیستی مانند هیستیدین و هیستامین و در بسیاری از دارو ها از جمله دارو های ضد قارچ و برخی آنتی بیوتیک ها و آرام بخش ها یافت می شود [۷].

در این تحقیق، ما برای تهیه یک نانو هیبرید کایرال جدید و با هدف بهره جویی از خواص و مزایای اکسید گرافن، L–پرولین و ایمیدازول، نانوهیبریدی را برای اولین بار بر پایه ی سه ترکیب یاد شده سنتز نمودیم. به منظور بررسی ویژگی ها و پیش بینی کاربرد های احتمالی، نانو هیبرید جدید سنتز شده را با استفاده از تکنیک های گوناگون از جمله تجزیه عنصری، طیف سنجی زیر قرمز–تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف بینی روبش الکترونی (SEM) و بلور نگاری پرتو ایکس (XRD) مورد شناسایی قرار دادیم.

بخش تجربی

مواد

اکسید گرافن (پودر) از شرکت فناوران مهرگان شیمی سامان خریداری شده است. سایر مواد و حلال های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مواد شیمیایی مرک (آلمان) تهیه شده اند.

دستگاه‌ها

محتوای نیتروژن، کربن و هیدروژن ترکیب سنتزی با استفاده از دستگاه تجزیه عنصری مدل PerkinElmer ۲۴۰۰ سری II (آمریکا) محاسبه شدند. طیف‌های FT-IR با دستگاه طیف سنج Bruker Tensor ۲۷ (آلمان) تهیه شدند. تصاویر SEM و طیف های EDS مربوطه با دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی وضوح بالا مدل MIRA 3-XMU (جمهوری چک) به دست آمدند. الگوهای XRD در دمای اتاق، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، شدت جریان ۴۰ میلی آمپر، با تابش αCu K و با دستگاه پراش سنج مدل PANalytical X'Pert Pro MPD (هلند) جمع آوری شدند.

روش‌ها

روش تهیه نانوهیبرید آلی–معدنی جدید (GO-Si-Pr-Ai)

مخلوطی از L–پرولین (۰/۷ گرم، ۶ میلی مول)، پتاسیم کربنات (۰/۹ گرم، ۶/۵ میلی مول) و ۳–کلروپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان (CPTMS) (۳/۳ گرم، ۱۶/۳ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر دی‌متیل سولفوکسید به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. پس از سرد شدن مخلوط، ۱۰۰ میلی لیتر آب به آن اضافه شده و پس از ۴ ساعت هم زدن شدید، صاف شد. رسوب زرد رنگ حاصل (Si-Pr) با آب و دی کلرومتان فراوان شسته شد.

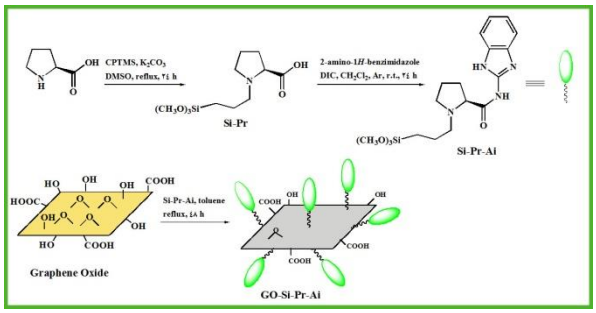
به مخلوطی از Si-Pr (۱/۵ گرم، ۵/۴ میلی مول) و ۲–آمینو–H۱–بنزایمیدازول (۰/۸ گرم، ۵/۹ میلی مول) در دی‌کلرومتان (۱۶ میلی لیتر)، دی ایزوپروپیل کربودی‌ایمید (DIC) (۰/۷گرم، ۵/۹ میلی مول) و ۴–دی‌متیل آمینو پیریدین (DMAP) (۱/۴ گرم، ۱۱/۹ میلی مول) تحت اتمسفر آرگون اضافه شد. این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس صاف شد و

محصول جامد به‌دست آمده (Si-Pr-Ai) با دی‌کلرومتان و تولوئن فراوان شسته شد.

در نهایت، مخلوطی از اکسید گرافن (۱ گرم) و Si-Pr-Ai (۱/۵ گرم، ۳/۸ میلی مول) در تولوئن (۲۰ میلی لیتر) به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شد. پس از آن مخلوط صاف شده ومحصول جامد به دست آمده (GO-Si-Pr-Ai) با تولوئن، اتانول و دی-کلرومتان فراوان شسته شده و به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق و تحت خلا خشک شد.

نتایج و بحث

روش تهیه نانوهیبرید آلی-معدنی جدید GO-Si-Pr-Ai به طور خلاصه در شمای ۱ نشان داده شده است.

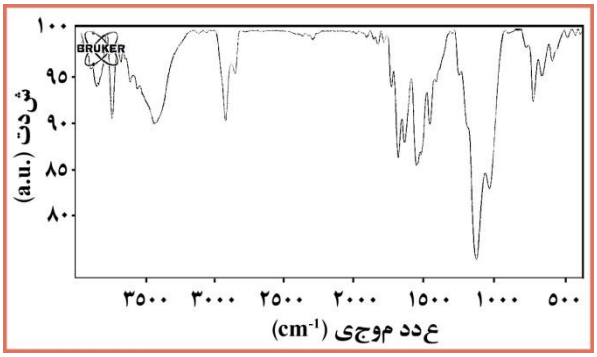


شمای ۱- تهیه نانوهیبرید آلی-معدنی GO-Si-Pr-Ai

تجزیه عنصری GO-Si-Pr-Ai، به ترتیب ۵۴/۶۴، ۳/۵۶ و ۷/۹۹ درصد وزنی را برای عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن نشان داد. این نتایج، اتصال گروه های نیتروژن‌دار به صفحات اکسید گرافن را تایید می‌کند و همچنین، میزان اتصال گونه های نیتروژن‌دار به صفحات GO-Si-Pr-Ai را ۱/۴۳ میلی مول بر گرم نشان می‌دهد.

طیف‌سنجی زیرقرمز

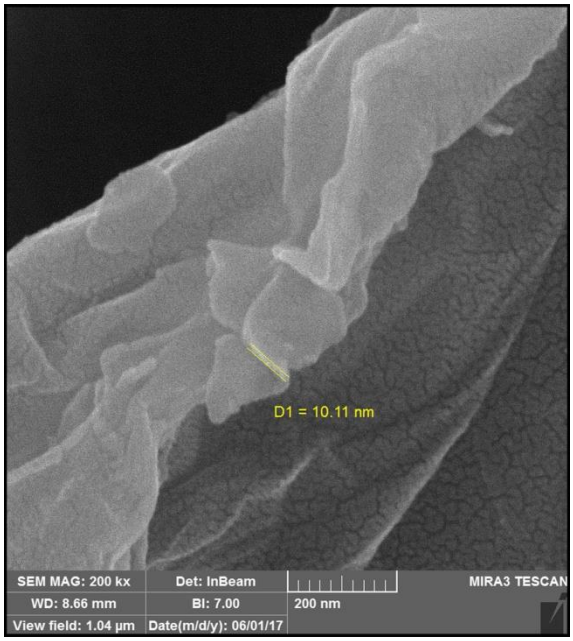
بررسی طیف زیر قرمز هیبرید آلی-معدنی سنتز شده GO-Si-Pr-Ai (شکل (۱)) نشان می دهد که در حین فرآیند عامل‌دار شدن اکسید گرافن، انتهای سیلانی ترکیب Si-Pr-Ai با گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل صفحات اکسید گرافن تراکم می‌یابد. به این ترتیب، اتصال کووالانسی بین سطح اکسید گرافن و ترکیب آلی-معدنی Si-Pr-Ai ایجاد شده و هیبرید آلی-معدنی GO-Si-Pr-Ai حاصل می شود. چنانکه پیام‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و اپوکسید که در طیف زیر قرمز اکسید گرافن در $3421\ cm^{-1}$، ۱۷۱۲، ۱۲۱۹ و ۱۰۵۲ ظاهر می شوند، در طیف زیر قرمز GO-Si-Pr-Ai مشاهده نمی شوند. در عوض، پیام‌های جدیدی در $3436\ cm^{-1}$، ۲۹۲۶، ۲۸۵۸، ۱۶۸۶، ۱۶۴۳، ۱۵۵۷، ۱۴۶۳، ۱۱۲۵ و ۱۰۳۷ ظاهر شده اند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی N-H، C-H، C=O آمیدی، C=N، خمشی N-H، CH_2 و کششی متقارن و نا متقارن Si-O-C می باشند.



شکل ۱- طیف‌سنجی زیرقرمز هیبرید آلی-معدنی سنتز شده

طیف بینی روبش الکترونی

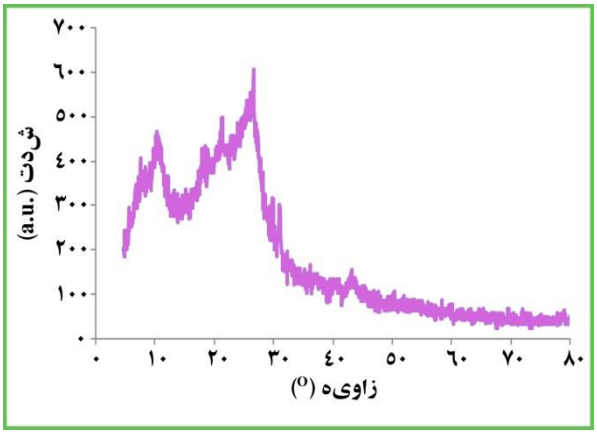
برای بررسی خواص سطح و قطر هیبرید آلی-معدنی سنتز شده، تصویر SEM مربوطه تهیه شدند (شکل (۲)). مشاهده می شود که هیبرید آلی-معدنی سنتز شده از صفحات یکنواخت با قطر تقریبی ۱۰نانومتر تشکیل شده است.



شکل ۲- طیف بینی روبش الکترونی هیبرید آلی-معدنی سنتز شده

بلور نگاری پرتو ایکس

نتایج حاصل از بلور نگاری پرتو ایکس هیبرید آلی-معدنی سنتز شده (شکل (۳)) نیز سنتز موفقیت آمیز هیبرید آلی-معدنی GO-Si-Pr-Ai را تایید می‌کند. چنانکه مشاهده می شود، پیام مشخصه اکسید گرافن که در (۰۰۱) $2\theta = 10/6^{o}$ با شدت زیاد ظاهر می شود، در طیف XRD هیبرید آلی-معدنی GO-Si-Pr-Ai شدتش ضعیف شده‌است. این نشان دهنده اتصال گروه‌های آلی به دو طرف صفحات اکسید گرافن است.



شکل ۳- بلور نگاری پرتو ایکس هیبرید آلی-معدنی سنتز شده

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، با هدف بهره جویی از خواص اکسید گرافن، L-پرولین و آمینوبنزایمیدازول و تلفیق آنها با مزایای نانومواد، یک نانوهیبید آلی-معدنی کایرال جدید بر پایه مواد ذکر شده و با استفاده از ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان (CPTMS) به عنوان عامل اتصال دهنده، تهیه شده است. روش تهیه این نانوهیبرید آسان بوده و با مواد اولیه ارزان و قابل دسترس انجام پذیر است. براساس نتایج آنالیز های مختلف ثابت شده است که سنتز این نانوهیبرید موفقیت آمیز بوده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه مازندران تشکر و قدردانی می نمایند.

منابع

[1] Whitesides G. M., Nanoscience, nanotechnology, and chemistry, *Small*, **2005**, 1: 172-179.
[2] Camargo P. H. C., Satyanarayana K. G., Wypych F., Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Mater. Res.*, **2009**, 12: 1-39.
[3] Pei S., Cheng H. -M., The reduction of graphene oxide, *Carbon*, **2012**, 50: 3210-3228.
[4] Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H., Carbocatalysis by graphene-based materials, *Chem. Rev.*, **2014**, 114: 6179-6212.
[5] Pazuki A., Asghari J., Sohani M. M., Pessarakli M., Aflaki F., Effects of some organic nitrogen sources and

antibiotics on callus growth of indica rice cultivars, *J. Plant Nutr.*, **2015**, 38: 1231-1240.
[6] Liu J., Wang L., Recent advances in asymmetric reactions catalyzed by proline and its derivatives, *Synthesis*, **2017**, 49: 960-972.
[7] Grimmett M. R., *Imidazole and benzimidazole synthesis*, Academic Press: California, **1997**.

Synthesis and Characterization of a Novel Chiral Organic-Inorganic Nanohybrid Material based on Graphene Oxide and L-Proline

Robabeh Baharfar[a]*, Nasim Porahmad [a]
[a]*Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*

Abstract*:*

In this study, a novel chiral organic-inorganic nanohybrid material based on graphene oxide, L-proline and aminobenzimidazole has been synthesized using (3-chloropropyl)-trimethoxysilane (CPTMS) as a bridge. An easy synthetic route has been applied which is done by inexpensive and readily accessible materials. The synthesized nanohybrid material has been characterized by elemental analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results of these techniques have proved the successful synthesis of this nanohybrid material. The synthesized nanohybrid material has the potential of being applied as an asymmetric reusable catalyst in organic reactions.

Keywords: organic-inorganic nanohybrid material; graphene oxide; L-proline; aminobenzimidazole

*Corresponding author: baharfar@umz.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

بررسی رسانندگی الکتریکی چسب تهیه‌شده بر پایه رزین اپوکسی–مس

ایرج غفاری، رحمت اله پورعطا*، محمدحسین رسولی‌فرد

ایران، زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده: *مطالعات اخیر در زمینه چسب‌های رسانای الکتریسیته نشان می‌دهد که این چسب‌ها به‌عنوان یک جایگزین عالی به‌جای لحیم‌های سرب‌دارمی‌باشد. این چسب‌ها در مقایسه با فناوری سنتی اتصال لحیمی مزایایی از قبیل فرایندپذیری ساده‌تر، عملکرد زیست‌محیطی بهتر، دمای فراورش کمتر و انعطاف‌پذیری بیشتری دارند. کاربرد اصلی چسب‌های رسانا در زمینه قطعات الکترونیک است. فرمولاسیون کلی این چسب‌ها بر پایه ذرات پرکننده رسانای پراکنده‌شده در رزین یا ماتریس پلیمری می‌باشد. در این پژوهش از رزین اپوکسی به عنوان ماده پلیمری و از پودر مس به عنوان ماده پرکننده رسانا استفاده شده است. جهت اندازه‌گیری مقدار رسانایی چسب از دستگاه اهم‌متر استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار مس بیش از ۲۰۰ درصد رزین اپوکسی، رسانایی افزایش قابل توجهی می یابد. کاهش مقدار هاردنر به کمتر از ۵۰ درصد رزین اپوکسیباعث کاهش رسانایی الکتریکی گردید. همچنین یافته‌های این پژوهش نشان دهنده این مطلب بود که با افزایش اندازه ذرات مس هدایت الکتریکی چسب افزایش می‌یافت ولی افزایش بیش از ۱۰۰ میکرومتر باعث غیر یکنواخت شدن چسب می‌گردید.*

مقدمه

چسب رسانای الکتریسیته از گزینه‌های جایگزین لحیم‌کاری برای اجتناب از به‌کارگیری سرب است [۱]. این چسب‌ها از یک چسب پلیمری و یک ماده پرکننده رسانا تشکیل می‌شوند. ذرات رسانای ماده پرکننده با چسب پلیمر مخلوط می‌شوند تا پیوستگی الکتریکی را فراهم کنند. چسب‌های رسانای الکتریسیته می‌توانند گرماسخت یا گرمانرم باشند. گرمانرم‌ها، ساختار مولکولی خطی بلندی دارند. این موضوع سبب می‌شود تا پس از به‌کارگیری آن‌ها، هنگام گرمادهی تا دمای ذوب، بدون تغییر ویژگی‌های ذاتی، قابلیت ذوب مجدد داشته باشند. همین ویژگی سبب می‌شوند عمر کاربری نامحدودی در دمای معمولی داشته باشند [۲]. گرماسخت‌ها، ساختار پلیمری سه‌بعدی دارند و تحت واکنش‌های شیمیایی قرار می‌گیرند و پیوندهای عرضی شیمیایی بین زنجیرهای پلیمری را شکل می‌دهند. این‌گونه چسب‌ها حتی در دمای بسیار زیاد، در برابر تغییر شکل مقاوم‌اند. بیشتر گرماسخت‌ها نیاز به حلال ندارند. با توجه به کاهش استفاده از حلال‌ها، امکان تشکیل حباب و شکاف و فضای خالی به دلیل خروج حلال در طول انجام کار، به حداقل می‌رسد. ایراد اصلی گرماسخت‌ها، محدود به عمر کاربری و عدم قابلیت استفاده مجدد آن‌هاست [۳]. چسب‌های رسانای الکتریسیته می‌توانند مزایای متعددی، نظیر مراحل و دمای کمتر فراورش را ارائه کنند که استفاده از آن برای محیط‌های حساس به گرما و با هزینه کم را مقدور می‌سازد. کارایی چسب‌های رسانا به‌شدت به مقدار بارگذاری پرکننده و نوع آن و ماتریس پلیمری وابسته است. چسب‌های رسانای الکتریسیته بر اساس مسیر رسانایی به دو نوع همسانگرد (رسانایی مساوی در همه جهات) و ناهمسانگرد (رسانایی فقط دریک جهت) تقسیم می‌شوند [۴]. هر دو نوع به‌طور گسترده در صنایع الکترونیک استفاده می‌شوند. دو مسیر رسانایی برای چسب‌های رسانای همسانگرد وجود دارد [۵]. یک مورد، رسانایی ذاتی است که با تماس ذره به ذره در ماتریس پلیمر ایجاد می‌شود. مورد دیگر، نفوذ به‌وسیله تونل‌زنی کوانتوم-مکانیکی الکترون بین ذراتی

*Pourata@znu.ac.ir

است. این اتفاق زمانی ایجاد می‌شود که الکترون‌ها در محیط، به‌اندازه کافی به یکدیگر نزدیک شوند تا امکان شکست دی-الکتریک ماتریس را ایجاد کنند [۶]. با افزایش غلظت پرکننده، ویژگی‌های الکتریکی یک چسب رسانای همسانگرد، آن را از عایق به یک رسانا تبدیل می‌کند. در غلظت‌های کمتر پرکننده، مقاومت ویژه چسب‌های رسانای همسانگرد، به‌تدریج با افزایش غلظت پرکننده، کاهش می‌یابد. مقاومت ویژه بیشتر از یک غلظت بحرانی پرکننده به‌شدت افت می‌کند که آستانه نفوذ نامیده می‌شود. این باور وجود دارد که در این غلظت، تمام ذرات رسانا با یکدیگر تماس دارند و شبکه‌ای سه‌بعدی شکل می‌دهند. بیشتر فلزات سنتی که برای پر کردن چسب‌های رسانا به کار می‌روند، نیاز به ۲۵ تا ۳۰ درصد حجمی دارند تا بر آستانه نفوذ غلبه کرده و از رسانش الکتریکی اطمینان حاصل شود [۷]. رزین اپوکسی رایج‌ترین رزین استفاده‌شده در فرمول-بندی این نوع چسب‌ها می‌باشد، چراکه دارای ویژگی‌های برتر هست. درحالی‌که ماتریس‌های پلیمری مواد دی‌الکتریک هستند، پرکننده‌های رسانا در فرمول‌بندی‌های چسب رسانای همسانگرد، موجب رسانایی الکتریکی چسب می‌شوند. نقره مشهورترین پرکننده رسانا بوده و بیشترین رسانایی گرمایی و الکتریکی در دمای معمولی را در مقایسه با سایر فلزات داراست. ازآنجاکه اکسید نقره رسانایی الکتریکی بیشتری نسبت به سایر فلزات به‌جز طلا دارد و کاربرد طلا هم به دلیل هزینه بسیار زیاد آن در چسب‌های رسانای الکتریسیته مطلوب نیست، پس نقره بهترین پرکننده فلزی رساناست. ایراد اصلی نقره در مقایسه با پرکننده‌های فلزی مس و نیکل، قیمت بیشتر آن است؛ اما پرکننده‌های ارزان‌قیمت به‌آسانی اکسید می‌شوند و اکسیدهای آن‌ها، عایق‌های الکتریکی خوبی هستند [۸]. رایج‌ترین شکل-شناسی پرکننده‌های رسانا که برای چسب رسانای همسانگرد استفاده می‌شود، پولکی است. چراکه پولک‌ها معمولاً مساحت سطح بزرگ و نقطه‌های تماس بیشتری دارند؛ بنابراین، آن‌ها مسیرهای الکتریکی بیشتری نسبت به پرکننده‌های کروی دارند [۹]. مس با توجه به مقاومت و هزینه کم و عملکرد مهاجرت الکتریکی بهبودیافته، می‌تواند گزینه خوبی برای فلز پرکننده رسانا باشد. اما اکسایش سبب می‌شود تا این فلز رسانایی خود را از دست بدهد. هر چه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، اثر کاهش رسانایی بیشتر می‌شود. دو شیوه برای عمل‌آوری سطح و جلوگیری از اکسایش پرکننده‌های مس در کاربرد چسب‌های رسانای همسان‌گرد گزارش‌شده است. یک شیوه، پوشش مواد معدنی و شیوه دیگر، پوشش مواد آلی است. پوشش معدنی نقره، طلا، نیکل-طلا و مواد لحیم نظیر قلع با نشست شیمیایی فلز روی ماده به روش آبکاری الکتریکی یا بدون واکنش‌های الکترولیتی، انجام می‌گیرد [۱۰]. به‌منظور پوشش دهی آلی سطوح مسی برای حفاظت در برابر فرسایش و اکسایش، تک لایه خودآرایی شده از ترکیبات آزول یا تیول یا ارگانوسیلیسی به کار گرفته‌شده و پایداری گرمایی آن‌ها موردتوجه قرار می-گیرد؛ زیرا بیشتر پوشش‌ها، هنگامی‌که در معرض شرایط پخت چسب‌های رسانای همسانگرد قرار می‌گیرند، اثر خود را از دست می‌دهند [۱۱].

بخش تجربی

در این پژوهش از اپوکسی بیس‌فنول A و هاردنر مربوطه تهیه‌شده در شرکت مکرر شیمی و از پودر مس پوریان شیمی به‌عنوان پرکننده فلزی استفاده شد. در ابتدا مقداری از پودر مس احیا شد. برای احیا مس گاز هیدروژن از روی سطح پودر مس که تحت شعله غیر مستقیم قرار داشت به مدت ۵ دقیقه عبور داده شد. مقدار ۱ گرم از رزین اپوکسی را وزن کرده و سپس مقدار معینی پودر مس به آن اضافه و هم زده شد. در مرحله بعدی مقدار معینی هاردنر به آن اضافه شده و مجدد هم زده شد تا یکنواخت گردد. در نهایت مخلوط به دست آمده بر روی سطح موردنظر اعمال گردید. سطحی که چسب روی آن اعمال شد شامل رشته سیم‌های موازی مسی بود که این سیم‌ها در دو ستون بافاصله ۰/۵ سانتی‌متر از هم قرارداشتند. مقاومت چسب‌ها بعد از پخت رزین اپوکسی با اندازه‌گیری مقاومت دو سیم روبروی هم که ۰/۵ سانتی‌متر از هم فاصله داشتند مشخص شد. این اندازه‌گیری با پنج جفت سیم انجام گرفته و میانگین آنها به عنوان مقاومت بین دونقطه از چسب با فاصله ۰/۵ سانتی‌متر گزارش گردید.

نتایج و بحث

ابتدا آزمایشی جهت بررسی وجود رسانندگی در چسب با اندازه‌های مختلف ذرات انجام گردید. طبق جدول ۱ مشاهده شد از میان سه پودر مس موجود، مس با مش ۲۵۰ میکرون نتایج بهتری نشان می‌دهد ولی با توجه به یکنواخت نبودن چسب تهیه‌شده اندازه ۱۰۰ میکرون به‌عنوان اندازه بهینه انتخاب شد. کاهش رسانندگی کامپوزیت‌های با اندازه ذارت مس کوچکتر به دلیل بالا بودن سرعت اکسید شدن آنها در طول مدت مراحل تهیه چسب می‌باشد.

جدول۱ – بررسی تاثیر اندازه ذرات پودر مس بر مقاومت الکتریکی چسب اپوکسی – پودر مس

ردیف	هاردنر (درصد)	مس (درصد)	اندازه ذرات مس (میکرون)	مقاومت الکتریکی (اهم)
۱	۵۰	۲۰۰	۴۰	بینهایت
۲	۵۰	۲۰۰	۱۰۰	۳۰۰
۳	۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۵۰

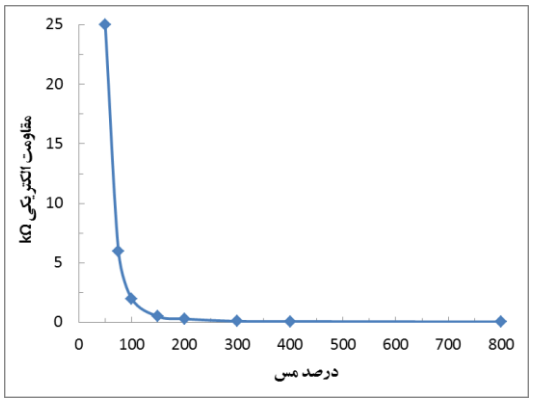
در مرحله بعد میزان تأثیر مقدار هاردنر موردبررسی قرار گرفت. طبق کاتالوگ برای به دست آوردن بهترین شرایط مکانیکی هاردنر بایستی به نسبت ۵۰ درصد وزن اپوکسی اضافه گردد حال در این پژوهش کاهش یا افزایش هاردنر از مقدار توصیه‌شده نیز موردبررسی قرار گرفت تا تأثیر آن بر هدایت موردبررسی قرار گیرد. افزایش مقاومت الکتریکی چسب با کاهش مقدار هاردنر به دلیل عدم پخت کامل چسب می باشد.

مطابق با جدول ۲ نتایج به‌دست‌آمده گویای این نکته می‌باشد که با کم شدن مقدار هاردنر از مقدار ۵۰ درصد نسبت به وزن اپوکسی رسانایی در ماده وجود ندارد و با افزایش تا ۹۰ درصد نسبت وزنی اپوکسی رسانایی تا حدودی تقویت می‌شود. بنابراین مقدار ۵۰ درصد که بنا بر توصیه تولید کننده در کاتالوگ آن بهترین شرایط مکانیکی برای تهیه چسب می‌باشد بعنوان درصد بهینه هاردنر انتخاب شد.

جدول۲- بررسی تاثیر درصد هاردنر بر مقاومت الکتریکی چسب اپوکسی – پودر مس

ردیف	هاردنر (درصد)	مس (درصد)	اندازه ذرات مس (میکرون)	مقاومت الکتریکی (اهم)
۱	۲۰	۲۰۰	۱۰۰	بینهایت
۲	۳۰	۲۰۰	۱۰۰	بینهایت
۳	۵۰	۲۰۰	۱۰۰	۳۰۰
۴	۷۰	۲۰۰	۱۰۰	۱۸۰
۵	۹۰	۲۰۰	۱۰۰	۱۵۰
۶	۱۰۰	۲۰۰	۱۰۰	بینهایت

شکل ۱-نمودار تغییرات مقاومت اهمی چسب با توجه به تغییر مقدار پودر مس



مطابق شکل ۱ تأثیر درصد مس نسبت به رزین اپوکسی موجود در ماتریس پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده مشاهده شد که با افزایش درصد مس میزان هدایت بیشتر شده و میزان مقاومت اهمی چسب به دست آمده کمتر گردید، ولی این افزایش بعد از ۳۰۰ درصد به‌صورت جزئی می‌باشد. بنابراین مقدار ۳۰۰ درصد به عنوان درصد بهینه مس نسبت به رزین اپوکسی انتخاب گردید.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده استنباط می‌شود که مناسب‌ترین هدایت زمانی صورت گرفته که اندازه پودر ۱۰۰ میکرون و مقدار آن در نسبت ۳۰۰ درصد بهبود می‌یابد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه زنجان به دلیل حمایت‌های مالی از پژوهش حاضر تشکر می گردد.

منابع

[1] Hsu S. and Wu R.T., Synthesis of Contamination-Free Silver Nanoparticle Suspensions for Micro-Interconnects, *Mater. Lett.*, **61**, 3719-3722, 2007.

[2] Zwolinski M., Hickman J., Rubin H., Zaks Y., McCarthy S., and Hanlon T., Electrically Conductive Adhesives for Surface Mount Solder Replacement, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. C.*, **19**, 241-250, 1996.

[3] Jagt J.C., Reliability of Electrically Conductive Adhesive Joints for Surface Mount Applications: A Summary of the State of the Art, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol.*, **21**, 215-225, 1998.

[4] Gilleo K., Assembly with Conductive Adhesives, *Soldering Surface Mount Technol.*, **19**, 12-17, 1995.

[5] Zang R.W., Lin W., and Wong C.P., Highly Reliable, Low Cost, Isotropically Conductive Adhesives Filled With Ag-Coated Cu Flakes for Electronic Packaging Applications, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 403-407, 2010.

[6] Ritter G.W., Electrical Current Effects on Conductive Epoxies, *Proceedings of the 22nd Annual Meeting of the Adhesion Society*, Florida, 21-24 Feb., 56-59, 1999.

[7] Lyons A.M., Electrically Conductive Adhesives: Effect of Particle Composition and Size Distribution, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 445-450, 1991.

[8] Pandiri S.M., The Behavior of Silver Flakes in Conductive Epoxy Adhesives, *Adhesives Age*, **30**, 31-35, 1987.

[9] Pandiri S.M., The Behavior of Silver Flakes in Conductive Epoxy Adhesives, Adhesives Age, 30, 31-35, 1987.

[10] Li Y. and Wong C.P., Recent Advances of Conductive Adhesives As a Lead-Free Alternative In Electronic Packaging: Materials, Processing, Reliability and Applications, *Mater. Sci. Eng. R*, **51**, 1-35, 2006.

[11] Li Y., Lu D., and Wong C.P., *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*, Springer, New York, 2010.

Study of electrically conductivity of adhesives based on epoxy resin-Cu powder

Iraj Ghaffari, Rahmatollah Pourata*, Mohammad Hossein Rasoulifard

Department of Chemistry, faculity of science, University of zanjan, zanjan, Iran

Abstract*:*

Recently investigations about electrically conductive adhesives show that these materials are supreme alternative rather than lead-bearing solders. Compare to traditional technology in lead-bearing solder binding, these conductive adhesives have numerous advantages such as better environmental operation, lower process temperature, more flexibility and ease of processability. General formulation of these adhesives is based on conductive filler particles dispersed in a resin or polymeric matrix. The main application of isotropically conductive adhesives is in electronic industry. To conductivity analysis of the adhesive, ohmmeter instrument was used. In This paper we used epoxy resin as polymeric material and copper powder as conductive filler. The results revealed that electrical conductivity of the prepare adhesives increases with the increase of copper present. The optimum content of copper powder was found to be 300 phr. Also, by decreasing of hardner content lower than %50, conductivity is decreased.

Keywords: Electrically conductive adhesive; epoxy resin; copper powder

*pourata@znu.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

سنتز نانوکاتالیزور مغناطیسی فریت بیسموت و بررسی کارایی آن در تولید سوخت بیودیزل از روغن های گیاهی

زهرا سلیمی[1*]، سیدعلی حسینی[1]، سپیده ناقل دانایی

۱- دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی.

چکیده: دراین پژوهش نانوکاتالیست های مغناطیسی بر پایه آهن سنتز شد و در فرایند تولید بیودیزل به کار گرفته شد.بیودیزل نوعی سوخت تجدیدپذیر و پاک است که مخلوطی از متیل استرهاي اسیدهاي چرب می باشد که از طریق واکنش ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیریدها با الکل در حضور کاتالیزگر مناسب تولید می شود.نانوکاتالیزور مغناطیسی فریت بسموت به روش هم رسوبی سنتز شد و به عنوان کاتالیزور در فرایند ترانس استریفیکاسیون روغن کلزا مورد بررسی قرار گرفت. ساختار نانوذرات سنتزی با استفاده از تکنیک های SEM، FTIR، XRD مورد شناسایی قرار گرفت.مطالعات تکمیلی ساختار نانو با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. تکنیک H-NMR برای تعین بازده واکنش به کار گرفته شد.در مورد نانوکاتالیست فریت بیسموت واکنش در شرایط ۴ درصد وزنی کاتالیزور،نسبت مولی الکل به روغن ۱:۱۵ در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۶ ساعت به بازده بازده ۹۸/۶۳ درصد رسید.همچنین این کاتالیست بعد از ۵ مرتبه استفاده مجدد هنوز بازده ۸۲/۳۷% را داشته است.

واژه های کلیدی: *نانوکاتالیزور مغناطیسی-بیسموت فریت-ترانس استریفیکاسیون-بیودیزل-روغن گیاهی*

مقدمه

به دلیل اهمیّت روز افزون انرژی در جهان از یک طرف و تجدید ناپذیری سوخت های فسیلی و مسائل زیست محیطی ناشی از این دسته از سوخت ها از طرف دیگر،در سال های اخیر سرمایه گذاری و مطالعات چشم گیری به منظور تأمین منابع مناسبی از سوخت های جایگزین در کشورهای مختلف جهان صورت گرفته است.سوخت های زیستی(بیودیزل و بیواتانول) رایج ترین مواد جایگزین مصرف شده هستند که دراین میان بیودیزل به علت مشخصاتی مشابهی که با سوخت دیزل دارد، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.بیودیزل یک سوخت گازوئیلی پاک است که از منابع طبیعی قابل تجدیدپذیر مانند روغن های گیاهی تازه و یا مستعمل و ضایعاتی ساخته می شود که درست مانند گازوئیل نفت در موتورهای احتراقی کار می کند و برای این کار اوصولاً هیچگونه تغیر موتوری لازم نیست.از لحاظ واکنش شیمیایی،روغن های گیاهی نسبت به سایر روغن ها و

* نویسنده مسئول: Zahrasalimi583@yahoo.com

چربی ها،اولیه بهتری جهت تولید بیودیزل هستند[۱].متداولترین روش برای تولید این سوخت از طریق واکنش ترانس استریفیکاسیون بین اسیدچرب و الکل در چضور یک کاتالیست همگن می باشد.یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر این فرایند نوع کاتالیزور است.از آنجا که جداسازی کاتالیست های همگن هزینه بر است و پسماندهای برجا مانده از این نوع کاتالیست ها باعث آلودگی محیط زیست می شوند،روش جدیدی به نام روش سبز توسعه یافت که بر مبنای استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن قرار دارد.ولی استفاده از کاتالیست های فاز جامد از نقطه نظر کاربرد صنعتی محدود است[۲].کاتالیست های ناهمگن،با واکنش دهنده در یک فاز نیستند.اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیستی به صورتی است که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شود،از این رو فعالیت آن محدود می گردد.نانوکاتالیست ها سطح ویژه و فعالیت کاتالیستی بالایی دارند و می توانند مشکلات فوق را حل کنند. برای غلبه بر این مشکل استفاده از نانوذرات مغناطیسی راه حل مناسبی به نظر می رسد.استفاده از نانوذرات مغناطیسی،قابلیت بازیافت سریع، ساده،مؤثر و کارآمد کاتالیزور از مخلوط واکنش را بدون نیاز به سانتریفیوژ طاقت فرسا و پرهزینه با استفاده از یک آهن ربای خارجی امکان پذیر می کند[۳].

بخش تجربی:

روعن استفاده شده در این کار پژوهشی مربوط به کارخانه ی روغن سازی بهار(تهران-ایران) می باشد. سایر مواد استفاده شده در این کار پژوهشی مربوط به شرکت Merck می باشد.

سنتز $BiFeO_3$ به روش هم رسوبی:

مواد مورد استفاده شامل نیترات آهن آبدار($Fe(NO_3)_3.9H2O$)، نیترات بیسموت ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$) و محلول آمونیاک(NH_4OH) برای تنظیم pH استفاده شد.برای تهیه نانوذرات فریت بیسموت به روش هم رسوبی، مقادیر استوکیومتری از نیترات آهن و نیترات بیسموت به همراه ۳% نیترات بیسموت اضافه در اسید نیتریک حل شد.برای کنترل فرایند رسوب شیمایی، pH محلول بایستی در حین فرایند ثابت نگه داشته شود.برای این منظور،محلول آمونیاک و محلول نیترات ها به صورت قطره قطره و همزمان در بشر ریخته شد و تحت همزن مغناطیسی قرار گرفتند.در پایان رسوب جمع آوری شده و دو بار توسط آب مقطر طی چند مرحله سانتریفیوژ شستشو داده و در دمای 50^0C خشک شد.پودر خشک شده در دمای ^0C ۵۵۰به مدت یک ساعت کلسینه شد[۴].

واکنش ترانس استریفیکاسیون:

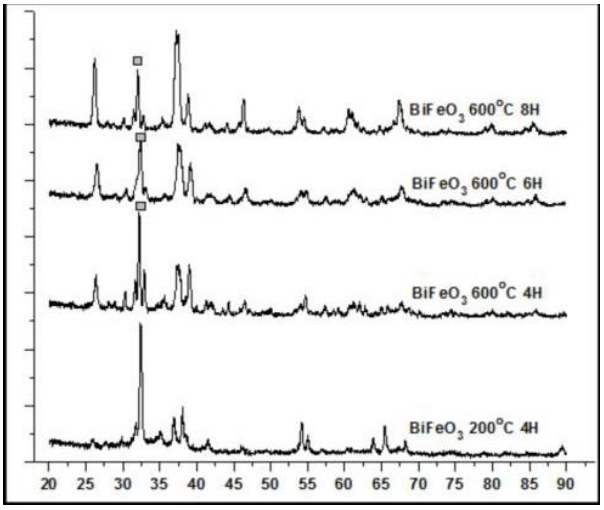
جهت انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون با استفاده از روغن کلزا،ابتدا نانوکاتالیست $BiFeO_3$ (۳درصد وزنی نسبت به روغن)را با متانول(با نسبت مولی روغن به متانول ۱ به ۱۲)در داخل یک بالون تقطیر ۲۵۰ سی سی ریخته شد و به مدت ۵ دقیقه با دور ۷۰۰ (دور بر دقیقه)مخلوط شدند.سپس روغن را اضافه نموده.این واکنش برای ۶ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با دور ۵۰۰(دور بر دقیقه)رفلاکس شد.برای جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش از یک آهن ربای خارجی استفاده شد. در مرحله آخر بیودیزل سنتز شده تصفیه و آنالیز NMR جهت تعیین راندمان انجام شد[۶-۷].

نتایج و بحث:

شناسایی

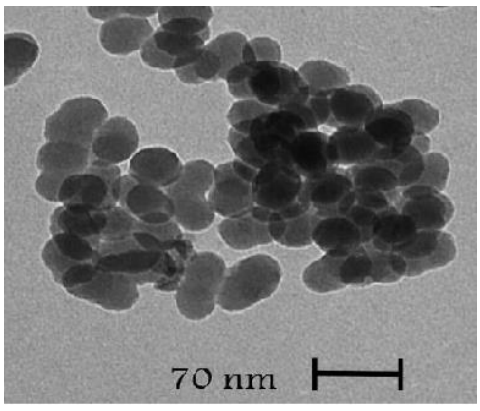
الگوی پراش اشعه ایکس نانوکاتالیست $BiFeO_3$ بررسی شد(شکل۱).شدت پیک ها نشان می دهد که رسوب حاصل از فرایند هم رسوبی در دمای کلسیناسیون به خوبی

متبلور گردیده.بررسی پیک های پراش یافته نشان داد که $BiFeO_3$ دارای ساختار رمبوهدرال پروسکایت می باشد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نانوکاتالیزور $BiFeO_3$

آنالیز TEM به منظور بررسی مورفولوژی ماده سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است.این تصویر نشان می دهد نانو ذرات تهیه شده،تقریبا کروی شکل بوده و دارای توزیع یکنواخت اندازه ذره می باشد.



شکل ۲-تصویر TEM فریت بیسموت

بررسی مقادیر بهینه در واکنش ترانس استریفیکاسیون در حضور کاتالیست فریت بیسموت:

با توجه به جدول ۱ مقادیر پارامترهای مورد بررسی به ترتیب برابر با نسبت ۱:۱۵ الکل به روغن،دمای واکنش ۶۵ درجه سانتیگراد،مدت زمان واکنش ۶ ساعت،مقدار کاتالیست ۴ درصد وزنی و سرعت همزدن،۶۰۰ دور بر دقیقه حاصل شد.

تأثیر میزان نسبت مولی الکل به روغن بر درصد وزنی بیودیزل تولیدی:

جدول-۱

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵
نسبت الکل به روغن	۱:۹	۱:۱۲	۱:۱۵	۱:۱۸	۱:۲۱
بازده	۴۰	۶۵	<۹۸	۹۱	۸۹

با توجه با جدول ۱ ملاحظه می شود،با افزایش نسبت مولی از تأثیر آن بر افزایش درصد تبدیل کاسته می شود.با افزایش نسبت مولی از۱:۹ به ۱:۱۵ بواسطه تعادلی بودن واکنش ها درصد تبدیل واکنش افزایش می یابد.در مورد نستب های مولی بالاتر از ۱:۱۵ راندمان تولید کاهش می یابد که علت آن را می توان بدین صورت بیان کرد.نمونه های مورد مطالعه از فاز آلی(بیودیزل)باقیمانده از مرحله جداسازی فازهای آلی و آبی(گلیسیرین و متانول مازاد)تهیه شده است.افزایش مقدار متانول در مخلوط واکنش منجر به انحلال بیشتر گلیسرین و الکل در بیودیزل شده و تا حد محسوسی راندمان آن را تحت تدثیر قرار می دهد.

اثر مقدار کاتالیست بر درصد تبدیل واکنش:

در تحقیق حاضر اثر مقدار کاتالیست با مقادیر ۲،۳،۴،۵ درصد وزنی روغن مورد ارزیابی قرار گرفت.با افزایش درصد کاتالیست میزان متیل استر تولیدی بیشتر

شده و در مقادیر بالاتر از ۴ درصد وزنی،تغییرات اندکی ملاحظه شد.حداکثر خلوص بیودیزل در ۴ درصد وزنی و به میزان ۹۸/۶۳% مشاهده گردید.

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵
درصد مولی کاتالیزور	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵
بازده	۴۰	۵۵	۹۰	۹۸/۶	۹۷

نتیجه‌گیری

در این پروژه فریت بیسموت به علت دارا بودن ویژگی هایی از قبیل سطح ویژه و واکنش پذیری بالا مورد مطالعه قرار گرفت که به راحتی از محصولات در پایان واکنش با استفاده از یک آهن ربای خارجی جدا شد و برای چرخه واکنش بعدی مورد استفاده مجدد قرار گرفت.در مطالعه مقدار کاتالیست مورد استفاده افزایش آن تا ۴% وزنی،منجر به افزایش درصد تبدیل شده ولی با افزایش بیشتر آن،درصد تبدیل کاهش می یابد.در مطالعه اثر زمان بر درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون،حداکثر درصد تبدیل پس از گذشت ۶ ساعت و برابر با ۹۸/۶۳% بدست آمد.بازیابی و قابلیت استفاده از نانوکاتالیست فریت بیسموت بعد از ۵ مرحله استفاده بیشتر از ۸۲/۳۷% بود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از ستاد نانو و دانشگاه اورمیه به دلیل حمایت های مالی،تشکر می کنند.

منابع

[1]. M.E. Borges, L. Diaz. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews *16 (2012) 2839– 2849*

[2] P. Zhang et al . Magnetic solid base catalyst CaO/CoFe2O4 for biodiesel production:Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. Applied Surface Science 317 (2014) 1125–1130

[3] S. Hu et al. Nano-magnetic catalyst KF/CaO–Fe3O4 for biodiesel production. Applied Energy 88 (2011) 2685–2690.

[4] H. Ke, W. Wang, Y Wang, J. Xu, D. Jia, Z. Lu, Y.Zhou " Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO3 powder synthesized by chemical coprecipitation",*J. Alloy Comp*. 509 (2011) 2192-2197.

[5] B. Rahmani Vahid, M. Haghighi. Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl2O4 nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance. Energy Conversion and Management. 134 (2017) 290–300

[6] P. Mierczynski et al.SrAl2O4 spinel phase as active phase of transesterification of rapeseed oil. Applied Catalysis B: Environmental 164 (2015) 176–183.

[7] C.Liu, P. Lv, Z. Yuan, F. Yan, W. Luo , The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. Renewable Energy 35 (2010) 1531–1536.

Synthesis of bismuth ferrite nanocatalyser and its effectiveness in producing biodiesel fuel from vegetable oil

Zahra Salimi[a*], Seyed Ali Hosseini[a],Sepide Nagele Danayi[a]

[a] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Iran*

Abstract*:*

In this study magnetic nanocatalysts were synthesized and were used in the production process of biodiesel. Biodiesel is a biofuel, renewable and clean the mixture of methyl esters of fatty acids is through transesterification reaction with an alcohol in the presence of a catalyst suitable for the production of the triglyceride more. **Bismuth ferrite nano- magnetic catalysts** were synthesized by co-precipitation method and as a catalyst in the process of transesterification of Rapeseed oil were studied. The structure of the nanoparticle synthesis using techniques of SEM, FTIR, XRD were identified. Further studies of the nanostructure with a transmission electron microscope (TEM) will be don. H-NMR spectrometer for determining efficiency and response were used. Bismuth ferrite reaction nano-spinel about 4% by weight in terms of catalyst, molar ratio of alcohol to oil 15: 1 at a temperature65^{0}C and for 6 hours to yield was 98/6 %. Also, the catalyst after 5 times the reuse still had a 82.37% yield.

Keywords:Nano- Magnetic catalyst- Bismuth ferrite -transesterification-biodiesel-vegetable oil

*Corresponding author: Zahrasalimi583@yahoo.com

تثبیت چهار چوب فلز–آلی روی نانو ذرات مغناطیسی به منظور جذب داروی داستاکسل

۱- شقایق نیک نام[۱]*

۱- کارشناسی ارشد ، شیمی کاربردی ،گروه شیمی ،دانشکده علوم پایه, دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

چکیده: بهبود تکنیک های دارورسانی که باعث کاهش سمیت و افزایش کارایی داروها می‌شوند از اهمیت ویژه ای برخوردار است. این تحقیق بر سنتز و شناسایی چهارچوب های آلی فلزی و استفاده از آن در دارورسانی متمرکز است. از این رو در این پایان نامه از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده جهت اندازه‌گیری و تعیین میزان داروی ضد سرطان داستاکسل در مایعات بدن مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا برای در اختیار داشتن جایگاه های فعال بیشتر، نانو ذرات مغناطیسی آهن با AGE عامل دار شد. سپس IDA به عنوان لیگاندی که برهمکنش مناسبی با داروی داستاکسل دارد، بر روی جاذب نشانده شد. برای تایید نانو ساختار سنتز شده از تکنیک های متفاوتی از جمله طیف سنجی مادون قرمز(FT-IR)، آنالیز وزن سنجی حرارتی(TGA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، طیف سنجی تفکیک انرژی(EDAX) و آنالیز عنصری(CHN) استفاده و مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مشخص کردن شرایط بهینه، جذب داروی مذکور در شرایط pH و زمان بهینه بررسی شد. همچنین ایزوترم های مختلف از جمله ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، تحت شرایط بهینه، واجذبی ادرار توسط کروماتوگرافی مایع با عملکرد خوبی(HPLC) انجام شد.

واژه های کلیدی: چهار چوب آلی فلزی , داستاکسل , مغناطیسی , داروی ضد سرطان

مقدمه

سَرَطان (چَنگار) نامی است که به مجموعهٔ بیماری‌هایی اطلاق می‌شود که از تکثیر مهارنشدهٔ یاخته‌ها پدید می‌آیند. سلول‌های سرطانی از ساز وکارهای عادی تقسیم و رشد سلول‌ها جدا می‌افتند. علت دقیق این پدیده نامشخص است ولی احتمال دارد عوامل ژنتیکی یا مواردی که موجب اختلال در فعالیت سلول‌ها می‌شوند در هسته سلول اشکال وارد کنند، مانند مواد رادیو اکتیو، مواد شیمیایی و سمی یا تابش بیش از حد اشعه‌هایی مانند نور آفتاب. در یک جاندار سالم، همیشه بین میزان تقسیم سلول، مرگ طبیعی سلولی و تمایز، یک تعادل وجود دارد..[۱]

نانوذرات مغناطیسی در پزشکی

نانوذرات مغناطیسی در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی به صورت گسترده به عنوان عوامل وضوح تصویر در تصویر برداری تشدید مغناطیسی استفاده می‌شوند.

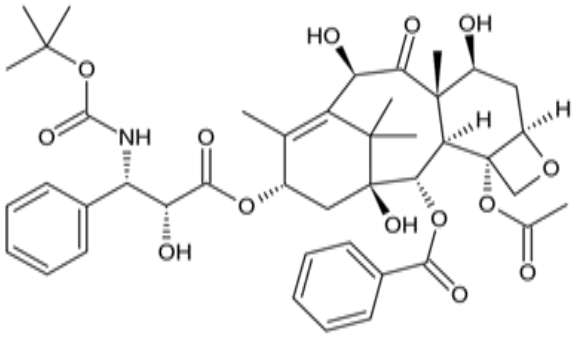
علاوه بر تشخیص پزشکی، راه کارهایی برای استفاده از این نانوذرات در درمان وجود دارد. برای مثال دارورسانی هدفمند,

* niknam.shaghayegh@yahoo.com ۱

جداسازی مغناطیسی ,استفاده در مهندسی بافت , جداسازی سلول ها و تخلیص سلولی ,درمان سرطان با روش هایپرترمی ,بیو پزشکی[۳].

بخش تجربی

داستاکسل (نام تجاری: تاکسوتر-داستکس-داسه تاکسل-ابداک) به شکل پودر به رنگ سفید، بدون بو و محلول در متانول است. از یک پیش ساز تاکسان مشتق از خارهای درخت اروپایی به نام تاکسوس باکاتا ساخته می شود.



شکل ۱ - ساختار شیمیایی داروی داستاکسل

فرمول مولکولی :$C_{43}H_{53}NO_{14}$

وزن مولکولی :g/mol ۸۰۷/۸۷۹

اشکال دارویی : ویال های ۲۰ و ۸۰ میلی گرم

مکانیسم اثر:

داستاکسل یک عامل ضد سرطان سمی است که با از هم گسیختن شبکه میکروتوبولی در سلول که برای کارکرد سلولی اینترفاز و میتوزی مورد نیاز است، عمل می کند. داستاکسل به توبولین آزاد متصل می‌شود و تجمع توبولین را به میکروتوبولهای ثابت توسعه می‌دهد، در حالیکه به طور همزمان جداسازی قطعاتشان را مهار می‌کند. این عمل داستاکسل منجر به تولید مجموعه های میکروتوبول بدون عملیات عادی و تثبیت میکروتوبولها می‌شود که در نهایت مهار میتوزی در سلول را نتیجه می‌دهد

جذب و حجم توزیع

مشخصات فارماکوکینتیک سازگار با مدل سه محفظه است. محدوده زیر منحنی دوز متناسب دوزهای ۷۰mg/m تا۲mg/m ۱۱۵ با زمانهای انفوزیون ۱ تا ۲ ساعت بود. ۱۱۳ لیتر مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهدکه ۹۴٪ اتصال پروتئینی، غالبا به ۱- اسید گلوکوپروتئین، آلبومین و لیپوپروتئین می باشد. وقتی در بیماران سرطانی اندازه‌گیری انجام شد، مشاهده شد که داستاکسل ۹۷٪ به پروتئین پلاسما متصل شده است. دگزامتازون بر پروتئین متصل به داستاکسل اثر نمی گذارد.

سنتز MOF ها و انواع آن

ساختارهای چهارچوب های آلی فلزی معمولا با پیوند کوئوردیناسیون بر پایه لیگاند ساخته می‌شود که باعث چند بعدی شدن آن ها می‌شود. تاکنون MOF ها در سطح وسیعی مطالعه شده و پیشرفت بنیادینی را تجربه کرده است که همه آنها به نزدیک شدن MOFها به تولید صنعتی را نوید می دهد.

برخی از روش های سنتز چهارچوب های آلی فلزی شامل :

- سنتز متداول

- سنتز مایکروویو

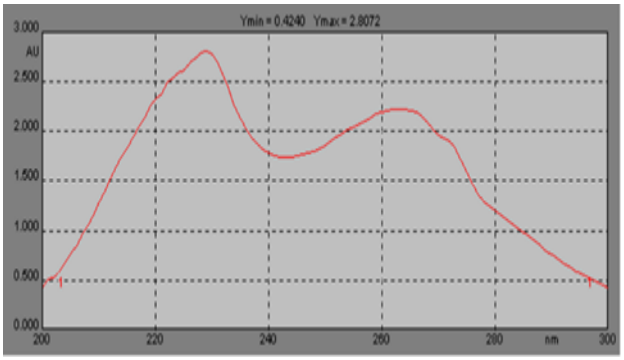
- سنتز مکانوشیمی

– سنتز سونو شیمی

نتایج وبحث

λmax داروی داستاکسل

پس از سنجش غلظت های مختلف داروی داستاکسل با دستگاه UV-Vis، پیک هایی که به دست آمدند مورد بررسی قرار گرفتند و نتیجه حاصل بیان گر این بود که بیشترین جذب داروی مورد نظر در طول موج ۲۳۲ نانومتر است

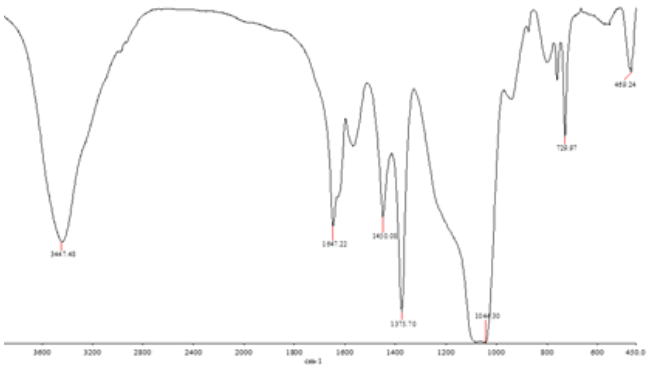


شکل ۲ --طیف UV-Visداروی داستاکسل

بررسی دامنه خطی بودن داروی داستاکسل منظور از دامنه خطی غلطتی است که در آن منحنی کالیبراسیون رابطه خطی خود را حفظ می کند. هرچه محدوده خطی یک روش وسیع تر باشد، بهتر است.

جدول ۱ -نتایج محدوده خطی توسط UV-Vis

مقدار جذب	غلظت (mg/L)
۰/۰۵۴۵	۵
۰/۱۸۱۳	۱۰
۰/۳۱۳۲	۱۵
۰/۴۱۴۲	۲۰
۰/۷۸۳۶	۴۰
۱/۲۰۱۹	۶۰



با توجه به طیف FT-IR می توان نتیجه گرفت که:

پیک در ناحیه-۱cm ۳۴۳۷ مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی OH الکلی

پیک در ناحیه-۱ cm ۲۹۲۲ مربوط به گروه عاملی C-H آلیفاتیک

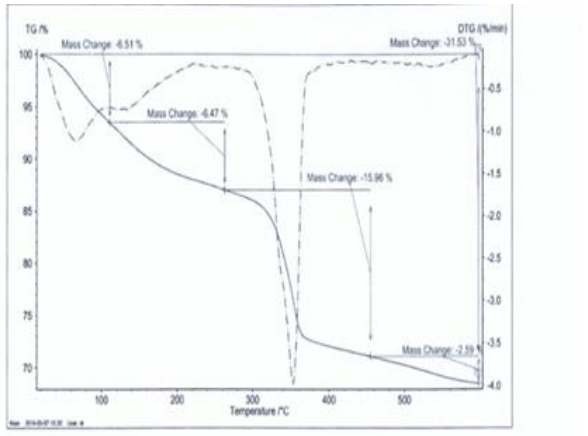
پیک در ناحیه-۱cm ۱۶۴۷مربوط به گروه عاملیC=O

پیک در ناحیه-۱cm ۱۴۵۰ مربوط به گروه عاملی CH ۲

پیک در ناحیه-۱cm ۱۰۴۴ مربوط به گروه عاملی SiO و CO می‌باشد. با این تفاسیر، MOF روی نانو جاذب قرار گرفته است.

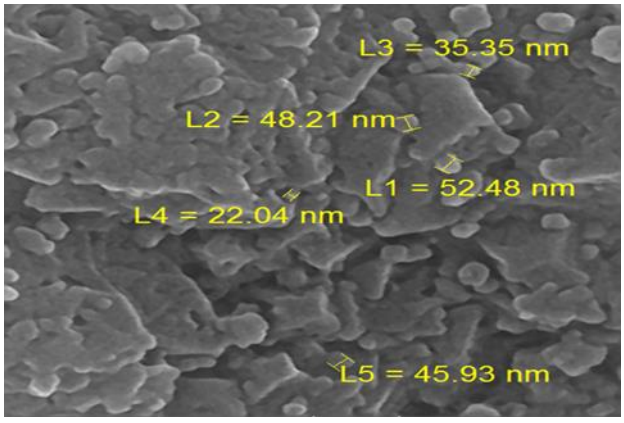
تحلیل TGA

تحلیل طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با MOF

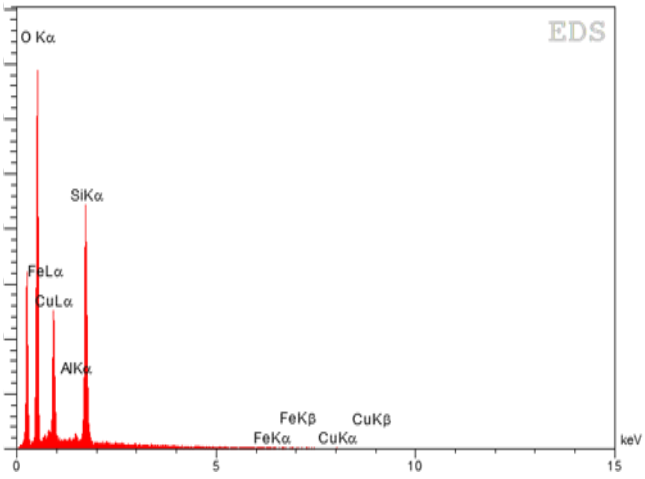


تحلیل و تفسیر تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM

روش میکروسکوپی پویش الکترونی (SEM) تصاویر با رزولوشن بالا و با عمق میدان طویل از سطح و نزدیک سطح نمونه تهیه می کند. این روش یکی از پرکاربردترین تجهیزات تحلیلی به دلیل ایجاد سریع تصاویر با جزئیات فوق العاده می‌باشد. از جمله کاربرد مهم آن می توان به میکرو آنالیز عنصری و مشخصه یابی ذره اشاره کرد



تفسیر طیف سنجی تفکیک انرژی EDAX



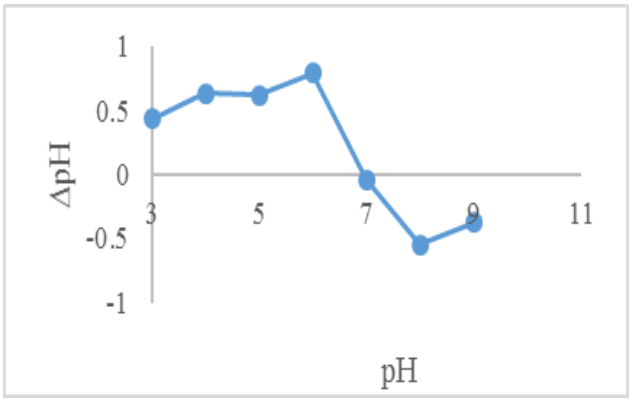
جدول ۲ -درصد وزنی عناصر طبق طیف سنجی تفکیک انرژی

نام عنصر	درصد وزنی
C	۳۹/۳۳
O	۵۳/۵۵
Al	۰/۱۷
Si	۶/۷۱
Fe	۰/۰۶
Cu	۰/۱۶
	۱۰۰/۰۰

تفسیر نقطه بار صفر

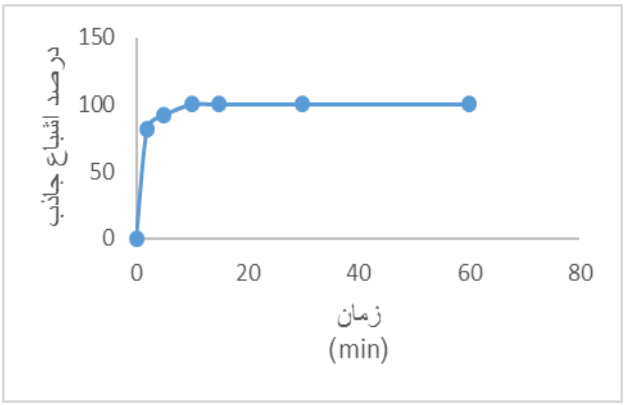
هنگامی که یک ذره درون سیالی قرار می‌گیرد، خود ذره بار الکتریکی دارد. وقتی ذره درون سیال می‌ماند، به دلیل بار الکتریکی، تعداد یون هایی که ذره را احاطه می‌کنند بیشتر می‌شود. با توجه به این موارد، می‌توان لایه ای فرضی بین جاذب مورد نظر و سیال در نظر گرفت. این فاصله، نقطه بار صفر است. هرچقدر pH بدست آمده به pHبهینه نزدیک تر باشد به این معنا است که دارو به سایت های فعال جاذب دسترسی بیشتری خواهد

داشت. pH بهینه ۷ می‌باشد و با توجه به نمودار، نقطه بار صفر به دلیل نزدیکی به عدد pHبهینه، مناسب است.



نمودار ۱- تعیین نقطه بار صفر

بررسی زمان بر عملکرد جاذب



نمودار۲- جذب دارو توسط جاذب بر حسب زمان

بررسی رهایش دارو در محیط شبیه سازی شده معده و روده

در شبیه سازی معده، نانو جاذب سنتز شده مورد نظر پس از گذشت نیم ساعت، حدود ۱۸٪ از داروی داستاکسل با شیبی بسیار تند رهایش پیدا می‌کند. پس از آن تا حدود ۲۰ ساعت، دارو تا ۹۰ ٪ با شیب ملایمی رهایش پیدا می‌کند

نتیجه گیری

در این مقاله با توجه به اهمیت داروی داستاکسل در درمان سرطان، نیاز به روش های نوین برای جذب و رهایش این دارو در بافت هدف احساس می‌شود. هدف کلی از انجام این پروژه، ارائه دادن روشی اقتصادی و سریع برای دارو رسانی داروی داستاکسل می باشد. چهارچوب آلی فلزی به عنوان روشی خوب برای دارورسانی معرفی شده است. همچنین نانو ذرات مغناطیسی آهن که در این پروژه برای ساخت نانو جاذب استفاده شده است، به عنوان یکی از بهترین جاذب ها مطرح شده است. طی مراحل انجام شده اصلاح نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن توسط MOFروی جاذبی نوین سنتز شده که هدف آن دارو رسانی داستاکسل بوده است. نانو ذره مغناطیسی سنتز شده مورد نظر، در مراحل بعد اصلاح سطح بر روی آن انجام شد و توسط تکنیک های FT-IR، TGA، FE-SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. میزان رهایش دارو، پس از بهینه سازی شرایط، توسط نانو جاذب در محیط معده و روده انسان بررسی شد و این نتیجه را به دنبال داشت که به دلیل داشتن سایت های فعال زیاد، توانایی اتصال به لیگاند های بیشتری را داشته که این موضوع باعث افزایش ظرفیت جاذب می‌شود. تحت شرایط بهینه ریکاوری دارو در ادرار نیز مورد بررسی قرار گرفت که بهترین راندمان آن ۶۵ درصد بدست آمد. این روش، تکنیکی جهت پیش تغلیظ یا آماده سازی اولیه داروی داستاکسل در غلظت های پایین توسط HPLC می‌باشد. با این روش می‌توان پاسخ هایی با دقت و صحت بالاتر به دست آورد.

منابع

[Kinzler KW, Vogelstein B , Genetic Basis of HumanCancer.McGraw-Hill, .۲۰۰۲

[۲]Kurzrock R, Talpaz M, Molecular Biology in Cancer Medicine.Pearson education, Harlow, ۱۹۹۹

[۳]Wilbur, Beth, editor. The World of the Cell, Becker, W.M. , et al. , ۷th ed. San Francisco, CA, ۲۰۰۹

حذف رنگ قرمز کنگو از پساب با استفاده از کمپلکس نانو لوله کربنی چند دیواره

سید مسعود سید عربی[1]*

۱- - کارشناسی ارشد ، شیمی کاربردی ،گروه شیمی ،دانشکده علوم پایه , دانشگاه آزاد اسلامی واحد کر ج.

چکیده

این پژوهش به دنبال حذف رنگ قرمز کنگو از پساب ها و محیط های آبی با استفاده از نانو لوله کربنی چند جداره و ترکیبات زینک انجا م پذیرفت.رنگ قرمز کنگو و یا به طور کلی رنگ های صنعتی یکی از مهم ترین منابع آلوده کننده آب ها و محیط های آبی می باشند که با استفاده از روش جذب سطحی که به عنوان یک روش اقتصادی و در دسترس می باشد انجام شد.منابع تولید کننده رنگ قرمز کنگو نساجی ها کارگاه های رنگرزی و کارخانجات تولید کاغذ و پلاستیک می باشند که پساب تولیدی از این صنایع مستقیما وارد سیستم آبی محیط زیست می شود.در این مطالعه با ترکیب نانو ذرات اکسید روی به دو روش و ترکیب آن با نانو لوله کربنی به دو روش جذب این نمونه رنگ انجام شد.نمونه ها با استفاده از آنالیز های SEM , FE SEM, FT IR , EDX.UV-VIS ,مورد بررسی قرار گرفت.همچنین عوامل موثر مختلفی مانند pH, ,مقدار جاذب ,زمان تماس جاذب با محلول رنگ و دمای محیطی محلول مورد مطالعه قرار گرفت.که حداکثر میزان جذب(۱۰۰٪) با کاهش pH و افزایش دیگر پارامتر ها انجام گرفت

کلمات کلیدی: قرمز کنگو-نانو ذره ZnO-نانو لوله کربنی چند جداره-تصفیه پساب

مقدمه

امروزه افزایش جمعیت ،جوامع بشری را سر در گریبان مشکلات متعددی ساخته که از راهکارهای رفع چنین مشکلاتی رشد صنعت و ماشینی شدن زندگی است.اگرچه در جوامع پیشرفته و صنعتی مردم آسان ترزندگی می کنند،از ارمغان صنعت که آلودگی آب ،فاضلاب و محیط زیست است در امان نیستند ورود کربن دی اکسید و ترکیبات آلی مختلف نظیر مواد آلی سولفیددار ،اکسیژن دار ،نیتروژن دار و رنگ به طبیعت سلامت موجودات زنده را شدیدا تهدید می کند.از این رو تخریب چنین آلاینده هایی از مهم ترین اهداف محققان در دهه اخیر قرار گرفته است.[۱]

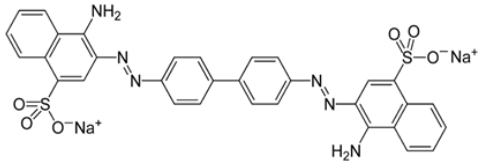
نانولوله های کربنی

در نانولو له ی کربنی، ا تم های کربن در ساختار ا ستوانه ای آرا یش یافته اند .یعنی یک لوله ی تو خالی که جنس دیواره اش از اتم های کربن ا ست.[۲] آرا یش ا تم های کربن در د یواره ی ا ین ساختار ا ستوانه ای، دقیقا مشابه آرایش کربن در

صفحات گرافیت است هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می شوند، نانولو له های کربنی را تشکیل می دهند.[۳]

بخش تجربی

قرمز کنگو برای تهیه محلول آبی از رنگ قرمز کنگو با فرمول مولکولی و $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ جرم مولکولی ۴۰۷,۹۷۹ گرم بر مول استفاده شد.نانو لوله کربنی چند جداره خریداری شد[۴].همچنین برای تنظیم pH محلول ها از اسید نیتریک ۱ نرمال و سود ۱ مولار استفاده شد



شکل ۱- قرمز کنگو(congo red)

روش اول نشاندن نانو ذره ها روی نانو لوله کربنی

مقدار ۳۲،۵میلی لیتر حلال ایزوپروپانول و ۱،۲ میلی لیتر مونواتانول امین به منظور حل کردن ۳،۰۱۲ گرم زینک استات دی هیدراته به کار برده شد.محلول تحت حرارت و چرخش مغناطیسی به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۵درجه سانتیگراد به منظور شکل گیری سل همگن حرارت داده شد .سل به دست امده به مدت ۱ روز در دمای اتاق مانده سل ثابت و پایدار تحت همزن مغناطیسی تا دمای ۸۲ درجه سانتیگراد تا تبخیر محلول به شکل ژل همگن و ویسکوز به تدریج گرم و حرارت داده شده.بعد از ۱ روز ماندن ژل در دمای اتاق ژل نهایی در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت.نانو لوله ها را با نسبت ۱ به ۱ اسید HCl و HNO3 قرار دادیم تا نا خالصی های انها زدوده شود .در اون قرار دادیم در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت سپس ۰,۱ گرم نانو لوله را با ۰,۱ گرم نانو زینک با مخلوط کردن ۵ cc اتانول و ۲ cc اب مقطر به مدت ۱۲ ساعت هم زن قوی ۴ ساعت التراسونیک و ۱۲ ساعت رفلاکس در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد

روش دوم نشاندن نانو ذره ها روی نانو لوله کربنی

۷۳۵گرم زینک استات دی هیدراته +۳۲ میلی لیتر متانول و ۰،۳۶۹ گرم پتاسیم هیدروکسید+ ۱۶ میلی لیتر متانول ابتداهر دو مواد را در متانول کامل حل می کنیم سپس محلول هیدروکسید پتاسیم قطره قطره به محلول استات ردوی در ۶۰ درجه سانتیگراد تحت یک همزن قوی پس از ۹۰ دقیقه نانو ذرات شروع به شکل گیری می کنند.هیتر و همزن بعد از ۲ ساعت برداشته می شود .محلول را برای ۲ ساعت به حال خود رها می کنیم.رسوب بدست امده با ۱۲،۵ میلی لیتر متانول و ۲،۵ میلی لیتر کلروفرم مخلوط می کنیم.سپس این نانو ذرات محلول در کلروفرم را ۲ ساعت در دستگاه التراسونیک قرار می دهیم و همچنین ۰،۱ گرم نانو لوله را هم در دستگاه التر ا سونیک قرار می دهیم.سپس قبل از قرار دادن زیر اتمسفر گاز نیتروژن با هم ترکیب می کنیم.۱۲ ساعت گاز نیتروژن و پس از آن ۳ ساعت در اون خشک می کنیم.

روش اندازه گیری بازده، ظرفیت وانحراف استاندارد جذب

پس از تهیه محلول رنگ و جاذب ها، تاثیر پارامترهای pH ابتدائی محلول ها، دوز جاذب، غلظت اولیه ی محلول های رنگ، زمان تماس، و دما طی آزمایش های مختلفی مورد بررسی قرار گرفت، در تمامی ا ین آز مایش ها از فر مول های زیرجهت محا سبه مقادیر بازده، ظرفیت و انحراف استاندارد جذب استفاده شد. درصد حذف رنگ به صورت زیرمعادله(2-1) محاسبه می شود.

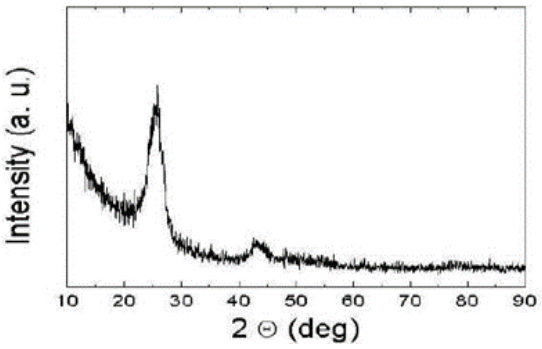
$$Removal = (c + \frac{(C. - Ce)}{c.} \times 1$$ **معادله(۱)**

که C_o و Ce به ترتیب غلظت ابتدائی و تعادلی رنگ برحسب $mg.L^{-1}$ می باشند.

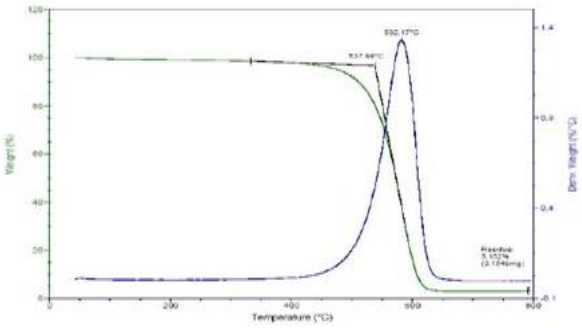
مقدار ظرفیت جذب تعادلی یا qe بر حسب($mg.g^{-1}$)با استفاده از معادله زیرمعادله(2-2) محاسبه می شود.

معادله (۲)

$$q_e = \left(+\frac{(\ c_0\ -\ c_e)}{w}\right)w$$



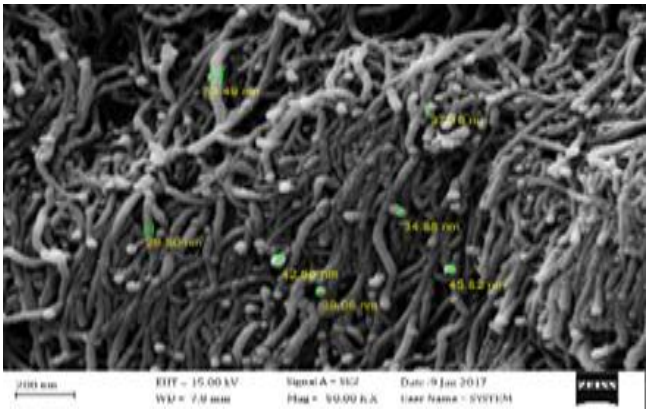
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس از نانو لوله کربنی



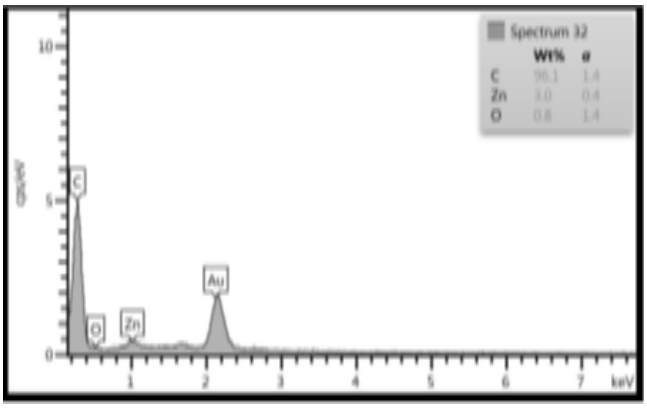
شکل ۴ -آنالیز توزین حرارتی از نانو لوله کربنی

Components	Contents(%)
C	97.46
Cl	1.02
Al	0.19
Co	1.09
S	0.24

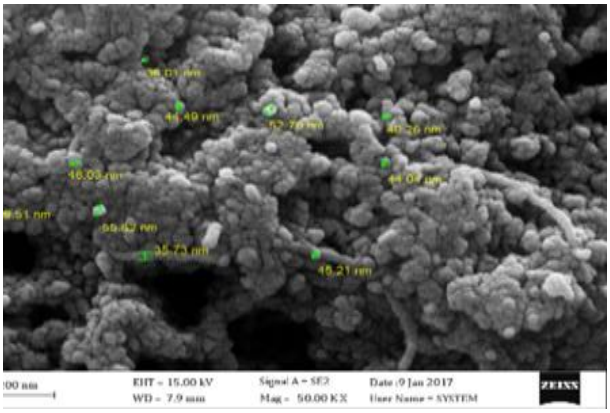
شکل ۵ -گواهی تجزیه و تحلیل



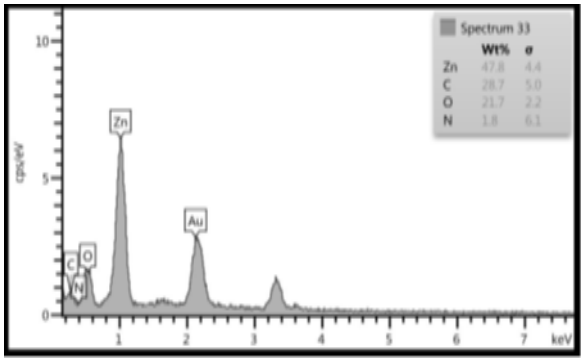
شکل ۶- تصویر FE SEM از روش اول ساخت نانو ذرات اکسید روی بارگزاری شده بر روی نانو لوله



شکل۷ - آنالیز EDX از روش اول ساخت نانو ذرات اکسید روی بارگزاری شده بر روی نانو لوله



شکل ۸- تصویر FE SEM از روش دوم ساخت نانو ذرات اکسید روی بارگزاری شده بر روی نانو لوله



شکل ۹- آنالیز **EDX** از روش دوم ساخت نانو ذرات اکسید روی بارگزاری شده بر روی نانو لوله

جدول ۳-تغییرات حذف در زمان های مختلف برای کمپلکس در PH=2

TIME/MIN	REMOVAL %
1	64/20
5	70/31
10	79/4
20	90/25
30	97/1
40	99/39
50	99/98

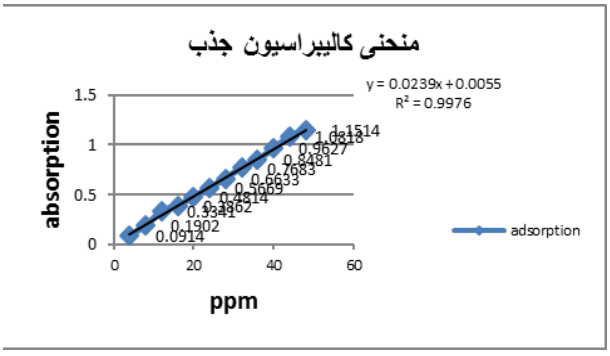
منحنی کالیبراسیون

جدول ۱- جدول اعداد جذب اسپکتروفوتومتری UV-VIS در غلظت های مختلف

ppm	Absorption %
۴Ppm	0.0914
8ppm	0.1902
12ppm	0.3341
16ppm	0.3862
20ppm	0.4814
24ppm	0.5669
28ppm	0.6633
32ppm	0.7683
36ppm	0.8481
40ppm	0.9627
44ppm	1.0818
48ppm	1.1514

جدول ٤-تغییرات مقدار جاذب برای کمپلکس در PH=2

ADSORBENT DOSE Mg/L	REMOVAL %
0/001	81/90
0/002	84/30
0/003	86/82
0/004	88/54
0/005	91/30
0/006	95/8
0/007	97/45
0/008	99/13
0/009	99/98
0/011	100



نمودار ۱- اعداد جذب اسپکتروفوتومتری **UV-VIS** در غلظت های مختلف

جدول ۲-تغییرات حذف قرمز کنگو برای کمپلکس در PH های مختلف

pH	REMOVAL %
2	99/98
4	83/65
5	78/84
6	76/73
7	68/34
8	63/37
10	60/01

نتیجه گیری

دراین مطالعه حذف رنگزای قرمز کنگو ازمحلول های آبی توسط ۴ جاذب زینک استات دی هیدراته ، نانو ذره های ZnO ،نانو لوله کربنی و نانو ذره های نشانده شده بر روی نانو لوله کربنی مورد بررسی قرارگرفت، وبه طورکلی نتایج زیرحاصل شد:

- افزایش دوز جاذب(تامقدار 0/011) برای نانو ذره های نشانده شده بر روی نانو لوله کربنی باعث افزایش عملکردجذب شدتا مقدار ۱۰۰٪.
- در بررسی مقدار pH با کاهش آن یعنی مقدار اسیدی شدن , میزان جذب برای هر ۴نمونه افزایش داشته.یعنی بیشترین میزان جذب در pH =2 برای تمامی جاذب ها معین گردید.
- دربررسی اثرزمان تماس باگذشت زمان ابتدابازده جذب افزایش یافت، اماپس ازمدتی این روندکند، وسپس ثابت شدکه علتش اشباع شدن سایت های فعال وقابل دسترسی جاذب بود.زمانی که پس از آن روندحذف تقریبا ثابت شد ۵۰ دقیقه برای هر سه جاذب به عنوان زمان مطلوب برای حذف درنظرگرفته شد.
- افزایش دمای آزمایش منجر به افزایش درصدحذف وظرفیت جذب شد .این امر علاوه برافزایش انرژی جنبشی مولکول هاوبالاتررفتن احتمال برخوردهای بین مولکول های رنگ وسایت های جاذب ممکن است ازگرماگیربودن فرایندجذب ناشی شده باشد.
- باتوجه به نتایج بدست آمده ،درمیان هرسه جاذب ،نانو ذره هایZnO نشانده شده بر روی نانو لوله کربنی دارای بالاترین قدرت حذف قرمز کنگو می باشد.

منابع

[1]S. Rosenzweig, G.A. Sorial, E. Sahle-Demessie, D.C. Mcavoy, Optimizing the
physical–chemical properties of carbon nanotubes (CNT) and graphene
nanoplatelets (GNP) on Cu(II) adsorption, J. Hazard. Mater. 279 (2014) 410–417.
[2]D. Angin, Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry
solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions, Bioresour.
Technol. 168 (2014) 259–266.
[3]G.K. Parshetti, S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Hydrothermal conversion of
urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated
waters, Bioresour. Technol. 161 (2014) 310–319.

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

حذف سریع رنگزای مالاشیت سبز با استفاده از نانو فوتوکاتالیست $LaMnO_3$

مصطفی فضلی*، فهیمه عباسی نهوجی، فاطمه صالحیان، عباسعلی عربی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران،

چکیده: *در تحقیق حاضر ابتدا نانو پروسکایت منگنایت لانتانیم به روش هیدروترمال تهیه شد و با استفاده از نتایج وزن سنجی گرمایی عملیات کلسیناسیون در دمای ۸۵۰ °C انجام شد.نتایج مشخصه یابی های آزمون های XRD و FTIR نشان می دهد که ترکیب با ساختار پروسکایت و تک فاز تشکیل شده است. مطالعه خواص اپتیکی ماده تهیه شده نشان می دهد که این ماده دارای گاف نواری مناسب جهت استفاده به عنوان فوتوکاتالیست در ناحیه تابش نور مرئی می باشد. سپس کارآیی ترکیب $LaMnO_3$ به عنوان یک فوتوکاتالیست جهت حذف ماده رنگزای کاتیونی مالاشیت سبز (MG) محلول در آب با استفاده از تابش نور مرئی حاصل از منبع LED مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از حذف مالاشیت سبز با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی ناهمگن نشان می دهد که طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بیش از۸۰ درصد مالاشیت سبز حذف می شود و ثابت کلی سرعت واکنش از درجه یک بوده و معادل $0,015\ min^{-1}$ می باشد.*

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست، مالاشیت سبز، پروسکایت، نانومنگنایت لانتانیم، $LaMnO_3$*

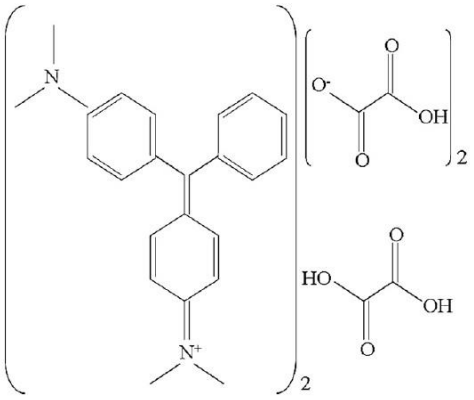
مقدمه

پساب‌های حاصل از صنایع شیمیایی از قبیل تولید رنگ و پیگمنت، نساجی، چرم سازی، لوازم بهداشتی و آرایشی، کاغذ و چاپ، داروسازی و نظایر آنها دارای مقادیر معتنابعی مواد رنگزا هستند. ترکیبات رنگزا به دلیل مقاومت زیاد در برابر حذف بیوشیمیایی و سمیت بالا آسیب ها و خطرات جدی و غیرقابل جبرانی را برای میکروارگانیسم ها، آبزیان محیط زیست و حیات بشری پدید می آورند [۲، ۱]. مواد رنگزا نه تنها خود ترکیبات سمی و مضر برای جانداران و محیط زیست هستند بلکه به دلیل شرکت در واکنشهای شیمیایی گوناگون موجب تولید سایر مواد سمی و مضر دیگر نیز می شوند. روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی از قبیل تصفیه بیولوژیکی، انعقاد و شناورسازی، غشا، رزین های تبادل یونی، جذب سطحی،فنتون،فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه فوتوکاتالیستی و ... برای تجزیه و حذف آلاینده هایی از قبیل ترکیبات رنگزا از پساب و فاضلاب های شهری و صنعتی مورد

نویسنده مسئول: مصطفی فضلی mfazli@semnan.ac.ir

استفاده قرار می‌گیرند [۴، ۳]. در بین روشهای متعلق به فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، روشهای فوتوکاتالیستی ناهمگن به سرعت در حال افزایش است. این رشد روزافزون به علت در دسترس و ارزان بودن انرژی نورانی خورشید ، پایداری و مقاومت فوتوکاتالیست ها در برابر عوامل شیمیایی و همچنین تبدیل آلاینده ها به مواد خنثی از قبیل آب و کربن دی اکسید می باشد.[۵]. امروزه از اکسیدهای با ساختار پروسکایت به دلیل مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا در کاتالیست ها و فوتوکاتالیست ها استفاده روزافزونی می شود [۶،۷].

ترکیب شیمیایی مالاشیت سبز (MG) یک رنگ کاتیونی است که به مقدار زیاد در آب و اتانول حل می شود و در صنایع مختلف از جمله چاپ و سیلک، رنگرزی پشم، کتان، چرم، کاغذ و غیره به کار می رود. مالاشیت سبز تاثیرات مخرب زیادی بر سیستم ایمنی و باروری دارد و پتانسیل سرطان زایی و تخریب ژنی دارد و بنابراین ضروری است که از پساب های صنعتی حذف شود [۸].



شکل ۱- ساختمان مولکولی مالاشیت سبز

در این تحقیق ابتدا نانوساختار $LaMnO_3$ به روش هیدروترمال تهیه شد و سپس فعالیت فوتوکاتالیستی آن به منظور تجزیه مالاشیت سبز در محلول آبی تحت تابش نور مرئی از منبع LED مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

ترکیب $LaMnO_3$ با استفاده از مواد اولیه $KMnO_4$، $MnCl_2$، $La(NO_3)_3$ و KOH خریداری شده از شرکت مرک آلمان انجام شد. برای محلول سازی و واکنش ها از آب دیونیزه استفاده شد. پتاس به عنوان مینرالایزر و در غلظت M ۱۵ به کار رفت. ابتدا با استفاده از همزن مغناطیسی، حجم های معینی از هر یک از محلول های یونهای La^{+3} و Mn^{+2} بر اساس نسبت استوکیومتری در ظرف تفلونی ۲۰۰ میلی لیتری با هم مخلوط شد. سپس به ترتیب حجم معینی از محلول‌های KOH و $KMnO_4$ به محلول مذکور در حین اختلاط اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه اختلاط شدید صورت گرفت تا اینکه محلول قهوه ای مایل به سیاه تشکیل شد. سپس درب ظرف تفلونی بسته شد و در اتوکلاو جاسازی شد و واکنش هیدروترمال طی مدت ۲۴ ساعت در دمای ^{o}C ۲۰۰ انجام شد. سپس اتوکلاو به طور طبیعی با محیط همدما شد و رسوب سیاه رنگ ایجاد شده با آب دیونیزه فراوان شستشو شد. رسوب حاصل شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ^{o}C ۱۲۰ خشک شد. سپس پودر به دست آمده بر مبنای نتایج آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) به مدت ۶ ساعت در دمای ^{o}C ۸۵۰ کلسینه شد.

برای انجام واکنش فوتوکاتالیزوری ناهمگن ابتدا مقدار ۰,۰۱۵ گرم از ترکیب به ۳۰ میلی لیتر محلول آبی مالاشیت سبز (۱۰ ppm & pH=۴,۵) اضافه شد و سوسپانسیون حاصل شده تحت تابش نور قرار گرفت و دما در ^{o}C ۲۵ ثابت نگه داشته شد. در فاصله های زمانی مشخص مقدار معینی از نمونه برداشته می شد و بعد از جداکردن ذرات معلق طیف UV آن گرفته می شد. آزمایش های شاهد با تابش نور به محلول مالاشیت سبز بدون

فوتوکاتالیست و نیز اختلاط سوسپانسیون مالاشیت سبز و فوتوکاتالیزور در تاریکی انجام شد.

الگوی پراش اشعه ی ایکس (XRD) نمونه های پودری با دستگاه پراش اشعه ی ایکس ساخت شرکت زیمنس آلمان در دمای اتاق اندازه گیری شد. آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) نمونه ها با دستگاه وزن سنجی حرارتی ساخت شرکت لاینسیس آلمان با نرخ حرارت دهی ۵ °C/min از دمای محیط تا °C ۱۰۰۰ انجام شد.

نتایج و بحث

در تجزیه و تحلیل داده های حاصل از آزمون وزن سنجی گرمایی نمونه $LaMnO_3$ مشخص شد که که در دمای °C ۸۵۰ ساختار پروسکایت کاملا تشکیل می شود و در دمای بالاتر از آن مقدار جرم نمونه ثابت می شود بنابراین درجه حرارت °C ۸۵۰ برای کلسینه کردن نمونه در نظر گرفته شد.

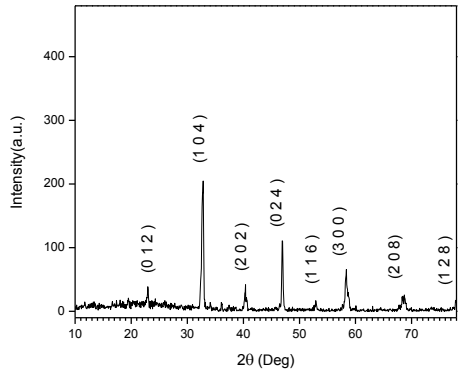
نتایج پراش اشعه ایکس نمونه به دست آمده بعد از فرآیند کلسینه شدن در شکل ۲ آورده داده شده است. پیک های پراش پرتوهای ایکس در شکل ۲ نشان می دهد که ساختار $LaMnO_3$ خالص پروسکایتی تشکیل شده و دارای ساختار رمبوهدرال با گروه فضایی R-3C می باشد. الگوی XRD با گزارش های مشابه از این ترکیب که با روش های دیگر ساخته شده، تطابق بسیار نزدیکی دارد [۶].

نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR حاکی از این بود که برای ترکیب تهیه شده دو پیک جذب در cm^{-1} ۴۰۰ و cm^{-1} ۶۰۰ در نمودار مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به مدهای کششی و خمشی پیوندهای می باشد که دلالت بر تشکیل ساختار پروسکایت می کنند [۶].

برای محاسبه درصد حذف مالاشیت سبز در طی فرآیند فوتوکاتالیستی معادله (۱) مورد استفاده قرار می گیرد [۴].

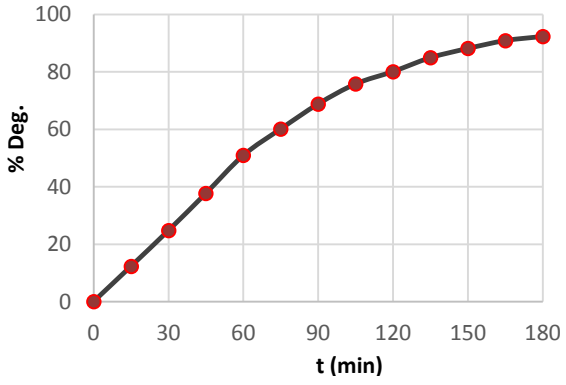
$$\%D = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \qquad (1)$$

که A_0 و A به ترتیب میزان جذب حداکثر اندازه گیری شده به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی در زمان های اولیه مربوط به شروع واکنش و در طی واکنش در فاصله های زمانی معین می‌باشد.



شکل ۲- الگوی XRD نمونه $LaMnO_3$ تهیه شده

نمودار درصد حذف شیمیایی مالاشیت سبز حسب زمان در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می‌شود طی مدت زمان ۱۸۰ دقیقه بیش از ۹۰ درصد مالاشیت سبز حذف می شود.



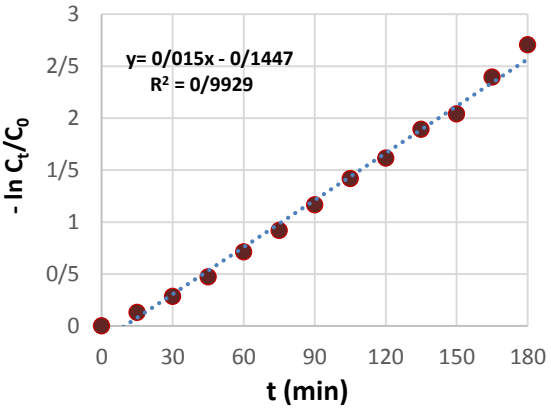
شکل ۳- نمودار درصد حذف مالاشیت سبز در حضور $LaMnO_3$ تحت تابش نور مرئی

در فرآیندهای فوتوکاتالیزوری برهمکنش های شیمیایی بین مولکول های رودامین بی و فوتوکاتالیست با مدل لانگمویر هینشلوود مطابقت دارد. این مدل رابطه بین ثابت ظاهری سرعت واکنش و غلظت آلاینده را نشان می دهد [۸،۹]. شکل ۴ نشان

می‌دهد که تجزیه مالاشیت سبز بر طبق معادله (۲) از سینتیک مرتبه اول پیروی می کند

$$-\ln(C_t/C_0) = K_{app}\, t \qquad (۲)$$

که C_0 و C_t به ترتیب غلظت های مالاشیت سبز در شروع واکنش و در طی واکنش می باشد.



شکل ٤- نمودار سرعت واکنش شبه درجه یک حذف مالاشیت سبز در حضور $LaMnO_3$

شیب خط نشان داده شده در شکل ۴ معادل ثابت ظاهری سرعت واکنش مرتبه اول و مساوی $۰,۰۱۵\ min^{-1}$ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از روش هیدروترمال نانومنگنایت‌های کریستالی $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ با ساختار پروسکایت و اندازه بلورک ها ۲۳ nm تهیه شد. گاف نواری ترکیب مساوی ۱,۸ eV است که نشان دهنده امکان استفاده از آن در در فعالیت فوتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی است. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ با غلظت ۰,۵ g/L در رنگبری مالاشیت سبز محلول در آب (pH=۴,۵ & ۱۰ ppm) نشان داد که مقدار بیش از ۹۰ درصد از مالاشیت سبز طی مدت زمان ۱۸۰ min بعد از شروع واکنش حذف شد و سینتیک واکنش از مرتبه اول است و ثابت ظاهری سرعت واکنش برابر با $۰,۰۱۵\ min^{-1}$ می باشد.

منابع

[1] C. Maria Magdalane, K. Kaviyarasu, J. Judith Vijaya, C. Jayakumar, M. Maaza, B. Jeyaraj, Photocatalytic degradation effect of malachite green and catalytic hydrogenation by UV–illuminated CeO2/CdO multilayered nanoplatelet arrays: Investigation of antifungal and antimicrobial activities, *J. Photochem. Photobiol*, **2017**, 169: 110-123

[2] Deepak pathaniaa Rishu Katwala .GauravSharmaa..Mu.Naushadb..Mohammad RizwanKhanb. Ala'a H.Al-Muhtaseb, Novel guar gum/Al2O_3 nanocomposite as an effective photocatalyst for the degradation of malachite green dye, *Int. J. Biol. Macromolec* , **2016**, 87: 366-374

[3] Lakshi Saikia, Diganta Bhuyan, Mrinal Saikia, Banajit Malakar, Dipak Kumar Dutta and Pinaki Sengupt, Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of Malachite Green dye under solar light, *Appl. Catal.A*: General, **2015**, 490: 42-49

[4] Shelja Sharma, S.K. Mehta, S.K. Kansal, N doped ZnO/C-dots nanoflowers as visible light driven photocatalyst for the degradation of malachite green dye in aqueous phase, *J Alloys Compd*, **2017**, 699: 323-333

[5] Y. Liu, X. Zhang, K. Wang, Y. Yang, M. Gao, H. Pan, Achieving ambient temperature hydrogen storage in ultrafine nanocrystalline TiO_2@C doped NaAlH4, J. Mater. Chem. A 4 (**2016**) 1087-1095.

[6] . M. Shaterian, M. Enhessari, D. Rabbani, M. Asghari, M. Salavati-Niasari (**2014**) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of LaMnO3 nanoparticles. Appl Surf Sci 318:213–217.

[7] WangLongWang, Qingjie Meng, Xiaole Weng ⁎ , Zhongbiao Wu, Rapid syntheses of ultrafine LaMnO3 nano-crystallites with superior activity for catalytic oxidation of toluene, Catalysis Communications 84 (**2016**) 167–170

[8] E.S. Baeissa, Photocatalytic degradation of malachite green dye using Au/NaNbO3 nanoparticles, *J Alloys Compd*, **2016**, 672: 564-570

Fast removal of Malachite Green (MG) from aqueous solutions by $LaMnO_3$ as a nanophotocatalyst

Mostafa Fazli, Fahime Abbasinohoji*,Fatemeh Salehian, Abbasali Arabi

Department of Chemistry, University of Semnan, Semnan, Iran

Abstract*:*

In the present study, nano perovskite lantanum manganite was prepared by hydrothermal method and calcinations operation was carried out using the thermal calibration result at 850^0 C. The results of the XRD and FTIR analyses indicate that the composition is composed of a single phase structure. The study of the optical properties of the material provided indicates that this material has a suitable band gap for use as photocatalyst in the visible light region. Then, the efficiency of the $LaMnO_3$ composition as a photocatalyst was investigated to remove the aqueous Malachite Green (MG) cationic dye using visible light radiation from the LED source. The results of the removal of malachite green using the heterogeneous photocatalytic oxidation process show that over 180 minutes, more than 90 percent of the malachite green is removed, and the reaction rate is first order and the rate constant of the reaction is 0.015 min^{-1}.

Keywords: Photocatalyst, Malachite Green, Perovskite*;* Nano lanthanum manganite, $LaMnO_3$

*Corresponding author: mfazli@semnan.ac.ir

تهیه ال–پرولین کارا و ناهمگن برای سنتز مشتقات اسپیرواینداولون با استفاده از نانوکامپوزیت لوله کربن–اکسید آهن به عنوان بستر قابل بازیافت مغناطیسی

مصدق کشاورز*[۱]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج.

چکیده: *در این کار تحقیقاتی تلاش شده است تا کاتالیست ال پرولین را به صورت غیر کووالانسی بر روی بستر نانوکامپوزیت مغناطیسی نانولوله کربنی-نانوذرات اکسید آهن از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی میان گروه های عاملی کربوکسیلی و آمینی ال-پرولین و گروه های عاملی کربوکسیلی بستر نانو تیوب کربنی فعال شده تثبیت نمود تا علاوه بر نا همگن کردن این کاتالیست، خاصیت آیرودینامیکی آن حفظ شود و به این واسطه خاصیت کاتالیستی بهبود یابد. کاتالیست توسط تکنیکهای مختلف شناسایی و سپس به عنوان کاتالیست جدید و مؤثر برای واکنش چند جزئی سنتز ترکیبات اسپیرو ایندولون مورد استفاده قرار گیرد. این کاتالیزور ناهمگن جدید مزایای فراوانی از جمله مقیاس نانو کاتالیست ساخته شده، روش کار ساده، قابلیت بازیافت مجدد و روش بازیافت ساده و سازگاری با محیط زیست، و بازده خوب محصولات را دارا می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *نانولوله کربنی، اکسید آهن، ال-پرولین، نانوکامپوزیت، مغناطیس*

مقدمه

فناوری نانو و تولید مواد نانو در ابعاد نانومتری موضوع جذابی برای تحقیقات است که در دهه اخیر توجه بسیاری را به خود معطوف داشته است. نانو کامپوزیت‌ها هم به عنوان یکی از شاخه-های این فناوری جدید اهمیت بسیاری یافته است و یکی از زمینه هایی است که کاربردهای صنعتی پیدا کرده است. تلاش‌های اولیه موفقیت آمیز در تهیه نانو کامپوزیت‌ها به دهه شصت و هفتاد قرن بیستم میلادی بر می گردد. خواصی که بر اثر وجود نانو مواد در کامپوزیت بهبود می یابند عبارتند از: خواص فیزیکی مثل دمای واپیچش گرمایی، پایداری حرارتی، شفافیت و خواص مکانیکی مثل خمشی و غیره. با قرار دادن یک نانو لوله در زیر لایه مغناطیسی یا با افزودن الکترون یا حفره به نانو لوله می توان خاصیت مغناطیسی در نانو لوله ایجاد کرد.

اورگانو کاتالیست‌ها ترکیباتی هستند که با استفاده از مولکول‌های آلی کوچک که عمدتاً از عناصر S، N، H، O، C و P تشکیل شده‌اند و به سرعت بخشیدن واکنش‌های شیمیایی کمک می‌کنند [۱]. از سوی دیگر اورگانو کاتالیست معمولاً با یک اندازه و مقداری قابل توجه در برخی موارد تا سقف ۳۰٪ مول در واکنش‌های مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. بازیابی و استفاده مجدد از اورگانو کاتالیست ها به منظور کاهش هزینه‌ها و تسهیل در جداسازی محصولات به خصوص وقتی که اروگانو کاتالیست بعد از چندین مرحله که برای سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرند مورد توجه قرارگرفت. با تثبیت اورگانو کاتالیست بر روی بستر می توان این مشکلات را برطرف کرد و آن را به صورت یک کاتالیست ناهمگن درآورد و فعالیت سطح کاتالیزور بالا برد. کاتالیست ناهگمن به آسانی از محصولات جدا می‌گردد. ناهمگن کردن کاتالیست همگن از نقطه نظر صنعتی یک زمینه تحقیقاتی بسیار با اهمیت تلقی می‌شود. این استراتژی، مزایای کاتالیست‌های همگن نظیر فعالیت و انتخاب پذیری بالا را با مزایای صنعتی کاتالیست‌های ناهمگن نظیر جداسازی آسان

* نویسنده مسئول: * Email: Chem.mosadegh@gmail.com

کاتالیست، طول عمر کاتالیستی بالا، ساده بودن استفاده مجدد، پایداری دمایی بالا و بازیافت پذیری را با هم ادغام می‌کند [۲]. در بیشتر موارد پیوند کووالانسی برای تثبیت اورگانو کاتالیست با فاز جامد انتخاب شده است. این پیوند سیستم را قدرتمند می‌سازد و تعداد بازیابی ها را افزایش می‌دهد. اگرچه این نیرو ممکن است به یک اتلاف جزئی در کارایی منجر شود که این به علت تحرک پایین کاتالیست می‌باشد. در واقع تثبیت به صورت کووالانسی خاصیت دینامیکی و آیرودینامیکی کاتالیست تثبیت شده را کاهش می‌دهد. اختلال ساختاری قابل توجه در هسته کاتالیست با این روش معمولاً اجتناب ناپذیر است [۳]. به دلایلی که در بالا به آن اشاره شده است تحقیقات جدیدی صورت گرفت تا نگه داری و تثبیت کاتالیست ها بر روی بستر های جامد از طریق پیوند های غیرکووالانسی، که اغلب این مشکلات را حل می کنند، مورد توجه قرار گیرند. بنابراین برخی اورگانو کاتالیست ها بر روی پلیمر، خاک رس، سیکلو دکسترین و گرافن اکسید به دقت تثبیت شده اند. در همه این موارد، تثبیت با برهمکنش های الکترواستاتیک و از طریق برقراری پیوند هیدروژنی بدست آمده است. در این تحقیق ال-پرولین بر روی بستر نانوکامپوزیت Fe_3O_4-CNT به صورت غیر کووالانسی تثبیت و در واکنش سنتز اسپیرواکسیندول ها مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

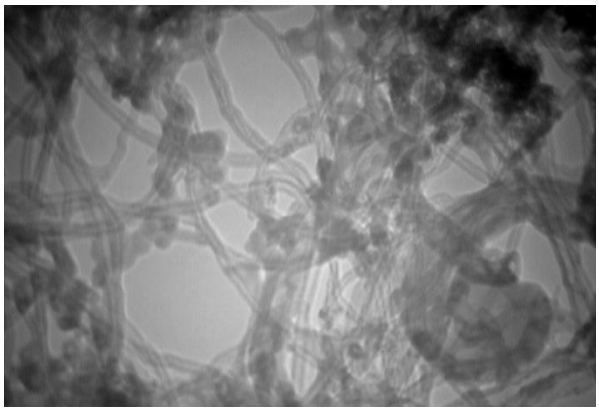
بخش تجربی

ابتدا ۰,۲ گرم نانو تیوپ فعال شده را در ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر درون بشر ریخته سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد گذاشته سپس ۰,۵ میلی مول $FeCl_3$ به آن اضافه شد. سپس مخلوط در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد تنظیم شد و یک روز چرخید. سپس، ۳۰ میلی لیتر NH_3 ۲۵٪ در مدت ۵ دقیقه اضافه شود، در ادامه ۰,۵ میلی مول سولفات آهن سریع بعد از آمونیاک اضافه شد و تا دو ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد چرخد و سپس صاف و با شستن مکرر توسط آب خنثی شد

مقدار ۰,۲ گرم نانو کامپوزیت $CNT\text{-}Fe_3O_4$ با مقدار ۰,۵ گرم ال-پرولین در بشر حاوی ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته سپس به مدت ۴۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد گذاشته و بعد در دمای اتاق ۲۴ ساعت روی همزده شد و درنهایت کاتالیست مغناطیسی تهیه شده تحت عنوان $CNT\text{-}Fe_3O_4$@L-pro توسط آهنربا جدا شد. در یک بالن مجهز به همزن مغناطیسی و کنداسور یک میلی مول ایزاتین، یک میلی مول مالونونیتریل و یک میلی مول دیمیدون در حلال آب (۷میلی لیتر) و اتانول (۳میلی لیتر) و $CNT\text{-}Fe_3O_4$@L-pro (به مقدار ۰,۱ گرم) اضافه گردید و مخلوط واکنش در شرایط رفلاکس حرارت داده شد. میزان پیشرفت واکنش به کمک TLC در مخلوطی از حلال های n-هگزان و اتیل استات به نسبت ۴:۳ دنبال گردید. پس از کامل شدن واکنش کاتالیست توسط آهنربا جدا شده و محصول اسپیرواکسیندول متبلور گردید. برای خالص سازی بیشتر محصول در حلال اتانول متبلور گردید. کلیه محصولات با بهره های ۸۰-۹۵ در صد به دست می آمدند.

نتایج و بحث

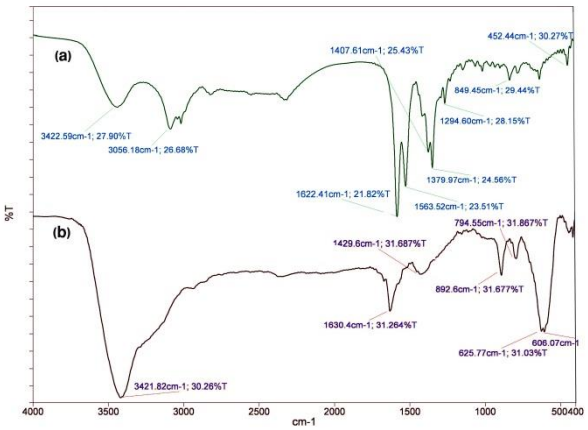
متن تصویر TEM کاتالیست $CNT\text{-}Fe_3O_4$@L-pro در شکل ۱ نشان داده شده است. تصویر نشان میدهد که نانوذرات Fe_3O_4 به طور یکنواخت بر روی سطوح نانولوله های کربنی پراکنده شده اند. سایز نانوذرات آهن ۱۵ تا ۲۰ نانومتر تخمین زده شده اند.



شکل ۱- تصویر TEM کاتالیست $CNT\text{-}Fe_3O_4$@L-pro

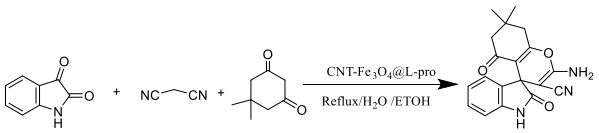
شکل ۲ طیف IR کاتالیست $CNT\text{-}Fe_3O_4$@L-pro را نشان میدهد. در قسمت a طیف IR ترکیب L-پرولین خالص و قسمت b طیف

مربوط به کاتالیست CNT-Fe_3O_4@L-pro را نمایش میدهد. پیک مربوط به گروه کربوکسیل ترکیب L–پرولین که در طیف مربوط به خودش در ناحیه ۱۶۲۲ ظاهر شده در طیف



شکل ۲- طیف IR ترکیب L–پرولین(a) و کاتالیست CNT-Fe_3O_4@L-pro (b).

کاتالیست CNT-Fe_3O_4@L-pro به ناحیه ۱۶۳۰ منتقل شده است. طرحی ازسنتز اسپیرو اکسیندول به کمک کاتالیزور L- پرولین تثبیت شده بر روی نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو لوله کربنی–نانو ذرات اکسید آهن در شمای ۱ نشان داده شده است.



شمای ۱- سنتز اکسیندولها با کاتالیست CNT-Fe_3O_4@L-pro

برای بهینه‌سازی شرایط واکنش در سنتز یکی از مشتقات اسپیرو اکسیندول ها از ایزاتین (۱میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول) و مالونونیتریل (۱ میلی‌مول) در حضور مقادیر متفاوتی از کاتالیزور در حلال‌های مختلف در شرایط رفلاکس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد مخلوط ۱:۱ از آب و اتانول به عنوان حلال و استفاده از ۰/۰۸ گرم کاتالیست سنتز شده شرایط بهینه برای سنتز این ترکیبات میباشد. بر اساس شرایط بهینه شده واکنش مشتقات متفاوتی از ترکیبات اسپیرواکسیندول سنتز شدند. واکنش بین دیمدون و مشتقات ایزاتین سریعتر از واکنش بین ۳،۱- سیکلو هگزا دی اون و مشتقات ایزاتین بود. از طرف دیگر، مشتقات هالوژن دار ایزاتین نیز سریعتر از خود ایزاتین واکنش دادند. زمانهای واکنش در بازه زمانی ۱ تا ۲ ساعت به طول انجامید و محصولات با بازده ۸۰ تا ۹۵٪ تولید شدند.

برای بررسی بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور CNT-Fe_3O_4@L-pro روش عمومی کار به این صورت است که واکنش با استفاده از ایزاتین، مالونونیتریل و دیمیدون در حضور در شرایط رفلاکس و در حلال آب و اتانول انجام گرفت که بعد از اتمام واکنش کاتالیزور توسط آهنربای تسلا جدا شده، آن را با اتانول داغ شستشو داده تا از محصول در کاتالیست نباشد. کاتالیست بازیافت شده در واکنش بعدی مجددا مورد استفاده قرار می‌گیرد. نتایج بدست آمده نشان داد که کاتالیست تا ۵ چرخه متوالی قابل بازیابی و استفاده مجدد میباشد و تفاوت چشمگیری بین بازده و زمان واکنش اولین چرخه و پنجمین چرخه وجود ندارد.

نتیجه‌گیری

تثبیت L–پرولین از طریق پیوند های کووالانسی باعث کاهش خواص دینامیکی و آیرودینامیکی کاتالیست شده اما تثبیت L–پرولین از طریق پیوند غیر کووالانسی علاوه بر ناهمگن کردن این کاتالیست، خاصیت آیرودینامیکی آن محفوظ مانده و خاصیت کاتالیستی آن بهبود و افزایش یافته و به عنوان کاتالیست جدید و مؤثر برای واکنش های چند جزیی و سنتز ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می گیرد. لذا به دلایل ذکر شده، در این کار تحقیقاتی با قرار گرفتن L–پرولین بر روی نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو لوله– نانو ذرات اکسید آهن برای اولین بار به عنوان کاتالیست ناهمگن در واکنش چند جزیی سنتز اسپیرو اکسیندول ها استفاده شد. هم نانو لوله و هم ذرات اکسید آهن در مقیاس نانو هستند و این باعث بهبود و افزایش خاصیت کاتالیزوری ترکیب اورگانو کاتالیست تثبیت شده بر روی این نانو کامپوزیت خواهد شد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه یاسوج به خاطر حمایت مالی برای به سرانجام رسیدن این تحقیق کمال تشکر و قدردانی به عمل می آید.

منابع

[۱] دانشور، نظام الدین؛ عابر، سهیل؛ سید دراجی، میر سعید؛ زارعی، محمود؛ رسولی فرد، محمدحسین؛ فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی و کاربرد آن در تصفیه پسابهای صنعتی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۱۳۸۷**، (۶)۳۳: ۷۱ تا ۸۲

[2] Fathinia M., Khataee A. R., Zarei M., Aber S., Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO_2 nanoparticles: effect of dye molecular structure and response surface approach, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 333: 73-84.

[1]Tan R., Li C., Luo J., Kong Y., Zheng W., Yin D., An effective heterogeneous L-proline catalyst for the direct asymmetric aldolreaction using graphen oxide as support *J. Catal.* **2013**, 298, 138–147.

[2] Keshavarz M., Irvani N., Ahmadi Azghandi M.H., Nazari S., Ion-pair immobilization of L-prolinate anion onto cationic polymer support and a study of its catalytic activity as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 2-amino-4*H*-chromene derivatives. *Res. Chem. Interm.* **2016**, 42, 4591-4604.

[3] Keshavarz M., Ion-pair immobilization of L-prolinate anion onto cationic polymer support and a study of its catalytic activity for one-pot synthesis of spiroindolones *J. Iran. Chem. Soc.* **2016**, 13, 553-561.

An effective heterogeneous L-proline catalyst for the synthesis of spiroindolones using CNT-Fe_3O_4 as Magnetically separable support

Mosadegh Keshavarz[a]*

[a] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran*

Abstract*:*

This report describes a new and convenient procedure for heterogenization of L-proline organocatalyst. This procedure is based on non-covalent immobilization of L-proline on the surface of carbon nanotube-Fe_3O_4 nanocomposite as an efficient and magnetically separable support. The prepared heterogeneous organocatalyst was well characterized by using of FTIR, TEM, DTG, XRD and elemental analysis techniques. This heterogeneous catalyst was used as an efficient, reusable and cheap catalyst for the one-pot three-component synthesis of spiroindolones derivatives in ethanol/H_2O. The catalyst can be easily recovered and reused by external magnet for several successive fresh runs with no significant loss of catalytic activity.

Keywords: L-proline; Carbon nanotube; nanocomposite; Fe_3O_4; Magnetic.

---

*Corresponding author: Chem.mosadegh@gmail.com

تغییرات سطح سرمی و کبدی روی با مصرف رژیم غذایی پرچرب

سیده ندا موسوی*[۱]، فرزاد شیدفر[۲]

۱- گروه بیوشیمی و تغذیه، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران
۲- گروه تغذیه، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

چکیده: *روی از املاح ضروری مورد نیاز بدن می باشد که نقش های مهمی در بدن از جمله نقل و انتقال پیام های داخل سلولی ایفا می کند. چاقی منجر به بروز کمبود روی در بدن می شود. در مطالعه حاضر ۲۰ رت اسپراگودالی نر (۴±۱۹۷ گرم) به دو گروه مساوی تقسیم شدند. گروه اول رژیم غذایی استاندارد AIN-93M(حاوی ۹٪ چربی) و گروه دوم رژیم غذایی پرچرب AIN-93M(حاوی ۸۲٪ چربی) به مدت ۲۰ هفته مصرف کردند. میزان روی موجود در رژیم غذایی هر دو گروه برابر بوده (۱/۶۵ میلیگرم به ازای هر کیلوگرم* غذا). پس از گذشت ۲۰ هفته، رت ها کشته شده و میزان چربی در بافت کبد با ارزیابی هیستوپاتولوژیک بررسی شد. سطح سرمی و کبدی روی به روش atomic absorption اندازه گیری شد. میزان وزن و تجمع نابجای چربی در کبد رت های گروه دوم بطور معنی داری بالاتر از گروه اول بود ($p<0.001$). سطح سرمی و کبدی روی در گروه دوم به طور معنی داری کمتر از گروه اول بود ($p<0.001$). مطالعه حاضر نشان داد که چربی بالا در رژیم غذایی می تواند منجر به کمبود روی در بدن شود که از عواقب آن می تواند بروز واکنشهای استرس اکسیداتیو و التهاب باشد.

واژه های کلیدی: *روی، رژیم غذایی، پرچرب*

مقدمه

کمبود روی و چاقی از مشکلات جدی در سرتاسر جهان می باشد. روی، از املاح معدنی ضروری و مورد نیاز بدن است که نقش آنتی اکسیدانی داشته و نقش مهمی در استرس اکسیداتیو ایفا می کند. این فلز در ساختمان بیش از دویست آنزیم در بدن شرکت دارد. روی، علاوه بر شرکت در ساخت آنزیم ها به عنوان یک کاتالیزور یا تسریع کننده واکنش های بدن و همچنین ناقل پیام های داخل سلولی عمل میکند (۱و ۲). امروزه بیش از ۳۰۰ متالوپروتئین فعال حاوی روی و بیش از ۲۰۰۰ فاکتور نسخه برداری هسته ای حاوی روی شناسایی شده است (۱و ۲). در نتیجه کمبود روی در بدن می تواند منجر به بروز بیماریهای مختلف شود. در این زمینه مطالعات نشان داده اند روی در مقابل اثرات پاتوژنیک ناشی از دیابت در قلب، کلیه، کبد و بیضه ها محافظت ایجاد می کند و این اثرات از طریق افزایش حساسیت به انسولین، اثرات ضدالتهاب و ضد استرس اکسیداتیو می باشد (۳-۶). استرس اکسیداتیو به معنای بهم خوردن تعادل بین میزان تولید رادیکالهای آزادو توانایی بدن برای روبیدن این رادیکالهای آزاد و خنثی سازی آنها می باشد. بنظر می رسد مصرف رژیم غذایی

* سیده ندا موسوی: neda.mousavi@zums.ac.ir

پرچرب یکی از دلایل بروز کمبود روی در بدن باشد. تا کنون مطالعه ای به بررسی سطح سرمی و کبدی روی پس از مصرف رژیم غذایی پرچرب نپرداخته است.

بخش تجربی

این مطالعه، یک مطالعه حیوانی است که به تصویب صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور رسیده است (کد طرح: ۹۱۰۵۶۸۷۷). در این مطالعه ۲۰ رت اسپراگودالی نر (میانگین وزنی ۴±۱۹۷ گرم) به دو گروه برابر تقسیم شده و در دمای ۲۳-۲۱ درجه سانتیگراد با رطوبت کنترل شده ٪۵±۵۰ با کنترل نور (۱۲ ساعت تاریکی و ۱۲ ساعت روشنایی) نگهداری شدند. یک گروه رژیم غذایی AIN-93M (رژیم استاندارد حاوی ۹٪ کالری چربی) و گروه دیگر رژیم پرچرب AIN-93M (حاوی ۸۲٪ چربی) به مدت ۲۰ هفته مصرف می کردند. اجزای رژیم غذایی پرچرب در جدول ۱ توضیح داده شده است. میزان روی موجود در mineral mix، ۱/۶۵ میلیگرم به ازای هرکیلوگرم غذای رت ها بوده است (zinc carbonate [52.14% Zn]) که این میزان در غذای هر دو گروه یکسان بود (۸). پس از گذشت این دوران، رت ها کشته شده و میزان روی موجود در کبد و سرم در هر دو گروه به روش atomic absorption اندازه گیری شد. در این روش، روی موجود در نمونه های مورد بررسی با PAPS-Br-۵-۲- (۵-برومو -۲-پیریلیدازو)-۵-(N-پروپیل-N-سولفوپروپیلامینو)-فنول در مواد اولیه [۱x۵۰ml] بافر بیکربنات با pH=۹/۸ (۲۰۰mmol/l)، سدیم سیترات (۲۰۰mmol/l)، دی متیل گلیوکسیم (۴ mmol/l)، PAPS -Br-۵ (۰/۰۲ mmol/l) و محلول detergent (۰/۱٪) آماده سازی شد. ۵۰ میکرولیتر از هر نمونه به ۱ میلی لیتر از معرف روی ریخته شده و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد انکوبه شد.

دستگاه اسپکتروفوتومتر کالیبر شده و پس از اندازه گیری در نمونه های شاهد، اندازه گیری محتوای روی در سرم انجام شد.

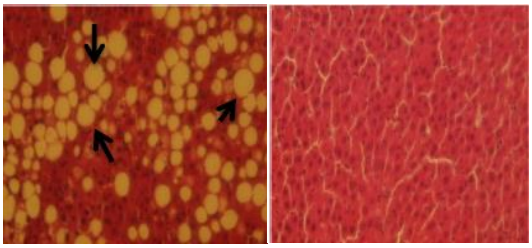
برای اندازه گیری مقدار روی در کبد، در ابتدا نمونه ها توسط نیتریک اسید (۱ mmol/l) هضم، تبخیر و در نهایت در HNO3 (۱۰ mmol/l) رقیق شد. جهت ته نشینی پروتئین در نمونه های مورد بررسی از تری کلرواستیک اسید (TCA) استفاده شد (۷). پس از آماده سازی نمونه ها، مقدار روی توسط دستگاه atomic absorption اندازه گیری شد.

جدول ۱ – اجزای رژیم های غذایی در گروههای مورد بررسی

اجزا (g/kg)	رژیم استاندارد	رژیم پرچرب
کازئین	۱۴۰	۱۸۰
L- سیستئین	۱/۸	۱/۸
نشاسته ذرت	۶۳۰	۵۰
ساکارز	۱۰۰	۱۰
روغن سویا	۴۰	۲۱
پیه حیوانی	-	۴۸۳
Vitamin mix	۱۰	۱۰
Mineral mix	۳۵	۳۵
سلولز	۵۰	۵۰
کولین بی تارترات	۲/۵	۲/۵
ترت- بوتیل هیدروکوئینون	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸
پروتئین	٪۱۵	٪۱۳
چربی	٪۹	٪۸۲
کربوهیدرات	٪۷۶	٪۵
کالری (kcal/gr)	۳/۸	۵/۵

نتایج و بحث

بررسی های هیستوپاتولوژیک نشان داد که میزان تجمع چربی در بافت کبد در گروه دریافت کننده رژیم غذایی پرچرب به طور معنی داری افزایش یافت ($p<0.001$) (شکل ۱).



الف ب

شکل ۱- نمونه هیستوپاتولوژیک بافت کبد در گروه مصرف کننده رژیم استاندارد (الف) و رژیم غذایی پرچرب (ب)

میزان وزن رت های گروه دریافت کننده رژیم غذایی پرچرب به طور معنی داری بالاتر از گروه دریافت کننده رژیم استاندارد بود (۱۴±۳۵۸ در مقابل ۶±۳۴۲ گرم، $p<0.001$). سطح سرمی روی در گروه مصرف کننده رژیم غذایی استاندارد µg/dl ۴/۶±۷۸ و در گروه مصرف کننده رژیم غذایی پرچرب µg/dl ۷±۳۳ بود که از نظر آماری این تفاوت معنی دار بود ($p<0.001$). همچنین رژیم غذایی پرچرب منجر به کاهش میزان کبدی روی نیز شد. به گونه ایکه در گروه مصرف کننده رژیم غذایی استاندارد µg/g ۲/۶±۱۰۱ و در گروه مصرف کننده رژیم غذایی پرچرب µg/g ۷±۵۴/۲ بود ($p<0.001$).

ملح کمیاب روی نه تنها در بدن نقش آنتی اکسیدانی دارد بلکه در فرایندهای متابولیکی کبد نیز نقش حیاتی ایفا می کند (۹). اختلالات و مشکلات کبدی منجر به تغییر متابولیسم و هموستاز املاح در کبد می شود. مطالعات نشان داده اند ملح روی در ساخت، ذخیره و ترشح انسولین و همچنین میزان حساسیت سلولها به انسولین نقش دارد (۱۰-۱۲). مطالعات پیشین نشان داده اند که کمبود روی می تواند باعث بدتر شدن وضعیت چاقی شود و کمبود روی و چاقی ارتباط دوطرفه با هم دارند (۱۳). مطالعه حاضر نشان داد که مصرف رژیم غذایی پرچرب منجر به کمبود سطح سرمی و کبدی روی و در نتیجه افزایش میزان تجمع نابجای چربی در بافت کبد می شود که می تواند احتمال ابتلا به کبدچرب غیرالکلی را افزایش دهد. مکانیزم های متعددی می تواند در بروز این اختلال نقش داشته باشد. افزایش میزان چربی در رژیم غذایی می تواند باعث ایجاد واکنش صابونی بین اسیدهای چرب با املاح دوظرفیتی مانند روی شده و منجر به افزایش دفع این املاح از طریق مدفوع می شود. از طرف دیگر چاقی و افزایش وزن میزان نیاز بدن را به روی بالا برده و همچنین چاقی و التهاب ناشی از آن باعث ایجاد تغییر در متابولیسم روی می شود (۱۴). مطالعات نشان داده اند با کاهش وزن و کاهش میزان چربی، روی در گردش سرمی افزایش می یابد (۱۵). نتایج این مطالعه می تواند در مورد محصولات غذایی پرچرب نیز مصداق داشته باشد. هرچه میزان چربی موجود در محصولات غذایی بیشتر باشد احتمال تشکیل ترکیبات صابونی و دفع املاح دوظرفیتی مانند روی از بدن افزایش می یابد. همچنین افزایش مصرف این دسته از محصولات منجر به ایجاد مقاومت به انسولین و چاقی می شود که هردوی این وضعیت ها بر متابولیسم و توزیع روی در بدن مؤثر بوده و منجر به ایجاد کمبود این ملح در بدن می شوند. در مطالعه حاضر میزان وزن گیری رت ها در گروه مصرف کننده رژیم غذایی پرچرب بالاتر از گروه دریافت کننده رژیم استاندارد بود. بنابراین نمی توان با قطعیت به این نتیجه رسید که آیا میزان چربی بالا در رژیم غذایی ایجاد کننده کمبود روی است یا چاقی ایجاد شده در اثر مصرف رژیم غذایی پرچرب این کمبود را ایجاد می کند.

نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که مصرف رژیم غذایی پرچرب نیاز بدن را به روی افزایش می دهد و این قضیه می تواند در تمام محصولات غذایی پرچرب مصداق داشته باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور بابت تأمین بودجه طرح کمال سپاسگزاری و تشکر را دارند.

منابع

[1] Miao X, Wang Y, Sun J, Sun W, Tan Y, Cai L, Zheng Y, Su G, Liu Q, Wang Y, Zinc protects against diabetes-induced pathogenic changes in the aorta: roles of metallothionein and nuclear factor (erythroid-derived 2)-like 2, Cardiovasc Diabetol., 2013, 12:54.

[2] Jurowski K, Szewczyk B, Nowak G, Piekoszewski W, Biological consequences of zinc deficiency in the pathomechanisms of selected diseases, J Biol Inorg Chem., 2014, 19: 1069-79.

[3] Zhao Y, Tan Y, Dai J, Wang B, Li B, Guo L, Cui J, Wang G, Li W, Cai L, Zinc deficiency exacerbates diabetic down-regulation of Akt expression and function in the testis: essential roles of PTEN, PTP1B and TRB3, J Nutr Biochem., 2012, 23: 1018-26.

[4] Zhang C, Lu X, Tan Y, Li B, Miao X, Jin L, Shi X, Zhang X, Miao L, Li X, Cai L, DiabetesBinduced hepatic pathogenic damage, inflammation, oxidative stress, and insulin resistance was exacerbated in zinc deficient mouse model, PLoS One., 2012, 7: e49257.

[5] Liang T, Zhang Q, Sun W, Xin Y, Zhang Z, Tan Y, Zhou S, Zhang C, Cai L, Lu X, Cheng M, Zinc treatment prevents type 1 diabetesBinduced hepatic oxidative damage, endoplasmic reticulum stress, and cell death, and even prevents possible steatohepatitis in the OVE26 mouse model: Important role of metallothionein, Toxicol Lett., 2015, 233: 114-24.

[6] Li B, Cui W, Tan Y, Luo P, Chen Q, Zhang C, Qu W, Miao L, Cai L, Zinc is essential for the transcription function of Nrf2 in human renal tubule cells in vitro and mouse kidney in vivo under the diabetic condition, J Cell Mol Med., 2014, 18: 895-906.

[7] Kunnath S. Subramanian, Determination of metals in biofluids and tissues: sample preparation methods for atomic spectroscopic techniques, Spectrochimica Acta Part B., 1995, 51: 291-319.

[8] Philip G.R, Components of the AIN-93 Diets as Improvements in the AIN-76A Diet, Journal of Nutrition., 1997, 127:838S-841S.

[9] Kang X, Zhong W, Liu J, Song Z, McClain CJ, Kang YJ, Zinc supplementation reverses alcohol-induced steatosis in mice through reactivating hepatocyte nuclear factor-4α and peroxisome proliferator-activated receptor-α, Hepatology., 2009,50:1241–1250.

[10] Murakami Y, Koyabu T, Kawashima A, Kakibuchi N, Kawakami T, Takaguchi K, Zinc supplementation prevents the increase of transaminase in chronic hepatitis C patients during combination therapy with Pegylated interferon ALPHA-2b and ribavirin, J Nutr Sci Vitaminol., 2007, 53:213–218.

[11] Takahashi M, Saito H, Higashimoto M, Hibi T, Possible inhibitory effect of oral zinc supplementation on hepatic fibrosis through downregulation of TIMP-1: a pilot study, Hepatol Res., 2007, 37:405–409.

[12] Matsuoka S, Matsumura H, Nakamura H, Oshiro S, Arakawa Y, Hayashi J, Zinc supplementation improves the outcome of chronic hepatitis C and liver cirrhosis, J Clin Biochem Nutr., 2009, 45: 292–303.

[13] Ming-Jie L, Shengying B, Eric R. B, Dara L. B, Xiaohua X, Qinghua S, David W. K, Qiwen S, Ouliana Z, Martha A. B, Mark L. F, Daren L. K, Zinc Deficiency Augments Leptin Production and Exacerbates Macrophage Infiltration into Adipose Tissue in Mice Fed a High-Fat Diet, Journal of Nutrition., 2013, 143: 1036–1045.

[14] García OP, Long KZ, Rosado JL, Impact of micronutrient deficiencies on obesity, Nutr Rev., 2009, 67:559-72.

[15] Voruganti VS, Cai G, Klohe DM, Jordan KC, Lane MA, Freeland-Graves JH, Short-term weight loss in overweight/obese low-income women improves plasma zinc and metabolic syndrome risk factors, J Trace Elem Med Biol., 2010, 24:271–6.

Serum and liver zinc alterations with consumption of high fat diet

Seyedeh Neda Mousavi[a*], Farzad Shidfar[b]

[a] *Department of Biochemistry and Nutrition, School of Medicine, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran*

[b] *Department of Nutrition, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran*

Abstract*:*

Zinc is an essential trace element which has important roles in body including transmission of intracellular signaling. Obesity leads to zinc deficiency in body. In the present study, twenty male Sprague Dawley rats (197 ± 4 g) divided to two equal groups. The first group received standard AIN-93M diet (containing 9% calorie as fat) and the second group received high fat AIN-93M diet (containing 82% of calorie as fat) for 20 weeks. Zinc amount in the both diets was equal (1.65 mg/kg of food). After 20 weeks, all rats were killed and amount of fat in the liver was measured by histo-pathological analysis. Serum and liver level of zinc were measured by atomic absorption method. Weight and actopic fat accumulation were significantly higher in the second group compared with the first one ($p<0.001$). Serum and liver levels of zinc were significantly lower in the second group than the first one ($p<0.001$). The present study showed that high amounts of dietary fat lead to zinc deficiency in body which can result in oxidative stress reactions and inflammation.

Keywords: zinc; diet; high fat

*Corresponding author: neda.mousavi@zums.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

ساخت نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ به روش رسوب اوره و بررسی اثر فوتوکاتالیستی آنها در حذف فلورسین

محسن مرادیان*[۱]، بهرام خوشنویسان[۲]، مریم محمدی[۲]

۱. کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی؛ تلفن: ۰۳۱۵۵۹۱۳۰۵۵؛ فاکس: ۳۱۵۵۹۱۲۳۹۷
۲. کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، گروه فیزک حالت جامد؛ تلفن: ۰۳۱۵۵۹۱۲۵۸۵؛ فاکس: ۰۳۱۵۵۹۱۲۳۹۷

چکیده: *فاضلاب‌های رنگی که در صنایع مختلف نظیر صنعت نساجی به ویژه در کشورهای در حال توسعه تولید می‌شود باعث به وجود آمدن مشکلات زیست محیطی زیادی می‌شوند. در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری برای حذف این آلاینده‌ها صورت گرفته است. در این پژوهش، ما نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ برای اولین بار به روش همرسوبی و رسوب همگن اوره تهیه کردیم. بررسی این نانوکامپوزیت‌ها توسط الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) ومیکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، نانوذراتی یکنواخت و اندازه‌ی آن‌ها در محدوده‌ی ۲۸ - ۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد. خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شد که مغناطش اشباع در حدود ۲۲ emu/g را نشان می‌دهد سپس با استفاده از طیف سنجی بازتابشی- انعکاسی (DRS) گاف انرژی این نانوکامپوزیت‌ها در حدود ۴/۴ الکترون ولت بدست آمد. همچنین کاربرد این نانوکامپوزیت‌ها در حذف فلورسین از آب مورد بررسی قرار گرفت که درصد ماده‌ی آلاینده‌ی جذب شده ۵۳/۶۶٪ بدست آمد.*

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، روش رسوب همگن، اوره، فلورسین*

مقدمه

تخلیه‌ی فاضلاب‌های رنگی از صنایع مختلف (نساجی و رنگرزی، صنایع فرآوری موادغذایی و غیره) در حال حاضر به ویژه در کشورهای در حال توسعه یک مشکل عمده مدیریت زیست محیطی است. پیش بینی شده است که ۱۵-۱۰ درصد (۲۰۰-۱۰mg/L) از کل رنگ استفاده شده در طول فرایند رنگرزی وارد فاضلاب می‌شود [۱،۲]. فاضلاب رنگرزی در صنایع نساجی به طور کلی هر دو رنگ و محتوای آلی هستند. حذف رنگ از فاضلاب نساجی هدف بزرگ است. توجه در چند سال گذشته نه تنها به دلیل سمیت بالقوه آن، بلکه عمدتا به علت مشکلات قابلیت رویت آن است [۳،۴]. یکی از این ترکیب‌های آلی فلورسین است که به طور گسترده‌ای در زیست پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فلورسین یک ترکیب نارنجی-قرمز است که فلورسانس شدید را در محلول قلیایی نشان می‌دهد و در پزشکی و همچنین در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فلورسین ترکیبی با وزن مولکولی کم و در آب براحتی حل می‌شود [۵]. جذب یکی از موثرترین فرایندهای فیزیکی برای رنگزدایی از فاضلاب‌های نساجی است ازآنجا که می‌توان آب با کیفیت بالا بدست آورد و همچنین از نظر اقتصاد فرایند مقرون به صرفه‌ای است [۶]. با این حال، به علت هزینه‌ی بالای برخی از این جاذب‌های رایج مانند کربن فعال، استفاده از جاذب‌های جایگزین مورد توجه قرار دارد. محققان در مورد مواد گوناگون مطالعات

* محسن مرادیان: m.moradian@kashanu.ac.ir. مریم محمدی

زیادی انجام داده‌اند که گرچه کمتر کارآمد، دارای هزینه‌ی پایین‌تری هستند [۷]. امروزه، بسیاری از اکسیدهای فلزی نیمه هادی از جمله ZnO، TiO_2و غیره به عنوان فوتوکاتالیستهای ناهمگن استفاده شده‌اند [۸،۹].

از این میان، اکسیدهای فلز خاکی کمیاب دارای بسیاری از ویژگی‌های منحصر به فرد، مانند مقاومت مکانیکی بالا، ظرفیت ذخیره سازی اکسیژن، جذب قوی UV، خواص لومینسانسی و کاتالیزوری عالی است. بنابراین، اکسیدهای خاکی کمیاب به طور گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف استفاده شده‌اند [۱۰،۱۱]. در میان اکسیدهای خاکی کمیاب اکسید نئودیمیوم یکی از مهمترین اکسیدها هستند و به طور گسترده‌ای در زمینه‌های فوتونیک، فیلم-های نازک، کاتالیست و غیره استفاده شده است. همچنین فناوری نانو یک حوزه‌ی درحال رشد است. که شامل ساخت و استفاده از مواد نانو و دستگاه‌های مختلف می‌باشد. مواد نانوکامپوزیتی مختلف نقش مهمی در علم و تکنولوژی مدرن امروزی بازی می-کنند. نانوذرات معدنی فلورسنت مغناطیسی به دلیل کاربردهای آن‌ها در طیف وسیعی، از اهمیت خاصی برخوردار هستند [۱۲]. در سال‌های اخیر تلاش بسیاری برای استفاده از مواد مغناطیسی با مواد فوتوکاتالیست نیمه هادی صورت گرفته است که به راحتی می‌توانند از محیط توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شوند [۱۳]. امروزه روش‌های مختلفی برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد. با این حال، در این روش‌ها پوسته داخلی سیلیکا یا کربن برای ارتباط هسته Fe_3O_4 با پوسته‌ی لومینسانس استفاده شده‌اند. این لایه داخلی می‌تواند باعث فرونشانی لومینسانس مواد ناشی از هسته‌ی مغناطیسی شود [۱۴].

در این پژوهش ما نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ را به روش رسوب همگن با استفاده از اوره تهیه کردیم که یک روش ساده برای بدست آوردن نانوذرات به صورت حوزه‌های کلوئیدی با اندازه بهتر و یکنواخت‌تر است.

بخش تجربی

ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 به روس همرسوبی تهیه شدند. بدین صورت که ۳ گرم $FeCl_3.6H_2O$ با ۱/۵ گرم $FeCl_2.4H_2O$ (نسبت ۱:۲) در ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به مدت ۳۰ دقیقه هم خورد سپس ۲۵ میلی لیتر از محلول آبی آمونیاک در حضور گاز نیتروژن قطره قطره اضافه تا pH آن ۱۰ و یک رسوب سیاه رنگ به سرعت تشکیل شد. این رسوب توسط آهنربای قوی جدا شد و با آب و اتانول چندین مرتبه شسته سپس در دمای محیط خشک شد. در مرحله بعد نوبت به ساخت نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ می‌رسد به این ترتیب که ۰/۰۵ گرم از نئودیمیوم نیترات، ۰/۰۰۳ گرم روی نیترات را با ۰/۵ گرم اوره و ۴۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر تحت همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم خورده شد و به آن ۰/۰۵ گرم Fe_3O_4 را قطره قطره اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار داده سپس محلول حاصل را به مدت ۳ تا ۴ ساعت تحت حرارت $90^{\circ}C$ قرار داده تا آب دوبار تقطیر آن تبخیر شود و رسوبی ته بشر باقی بماند. در مرحله بعد این رسوب را درون کوره با دمای $550^{\circ}C$ کلسینه شد تا ساختار کریستالی آن شکل گیرد. رسوب بدست آمده چندین بار با آب و اتانول شسته و در دمای اتاق خشک گردید. همچنین اثر فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت‌ها در تخریب فلورسین مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه توضیح داده خواهد شد.

روش آماده‌سازی نمونه جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی در تجزیه‌ی فلورسین

آزمایشی که در آن تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی فلورسین انجام شد بدین صورت می‌باشد که برای غلظت اولیه‌ی فلورسین ۰/۰۰۱ گرم فلورسین را در ۱۰ میلی‌گرم آب دو بار تقطیر حل کرده و طول موج ماکزیمم جذب (λ_{max}) فلورسین با استفاده از روبش طول موج توسط دستگاه طیف سنج نوری UV-Vis در این شرایط، ۴۵۲ نانومتر بدست آمد. در مرحله بعد ۰/۰۱ گرم از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ به عنوان کاتالیزور به محلول فلورسین اضافه شد سپس به مدت ۲۴ ساعت در معرض تابش نور خورشید قرار گرفت و دوباره با استفاده از روبش طول موج توسط دستگاه طیف سنج نوری UV-Vis، طول موج

ماکزیمم آن ۴۸۸ نانومتر بدست آمد. برطبق معادلات بیر-لامبرت بین غلظت و جذب رابطه‌ی زیر وجود دارد:

$$A=\varepsilon bc=\log \frac{p_\circ}{p}$$

در این عبارت A میزان جذب، $P_\circ$ توان تابش قبل از عبور آن از درون سل حاوی آلاینده و P توان تابش پس از عبور از درون سل حاوی آلاینده، ضریب جذب مولی، c غلظت محلول و b طول سل بر حسب cm می‌باشد.

می‌توان نوشت:

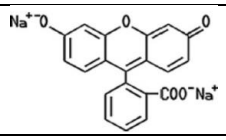
$$\frac{At}{A_\circ}=\frac{\varepsilon bct}{\varepsilon bc_\circ}$$

که در این رابطه، زیرنویس‌های $_\circ$ و t مربوط به زمان‌های شروع تابش و t می‌باشد. بنابراین با اندازه‌گیری جذب محلول در زمان‌های مختلف و رسم نمودار آن در مقابل زمان، می‌توان تغییرهای غلظت در مقابل زمان را دنبال کرد. همچنین به کمک رابطه‌ی زیر می‌توان درصد ماده‌ی آلاینده‌ی تجزیه شده در زمان-های مختلف را دنبال کرد.

$$D=\frac{A_\circ-At}{A_\circ}\times 100$$

که در این رابطه D مقدار ماده‌ی آلاینده‌ی تجزیه شده در زمان t، $A_\circ$ جذب محلول در زمان شروع نوردهی و A_t جذب محلول در زمان t، می‌باشد.

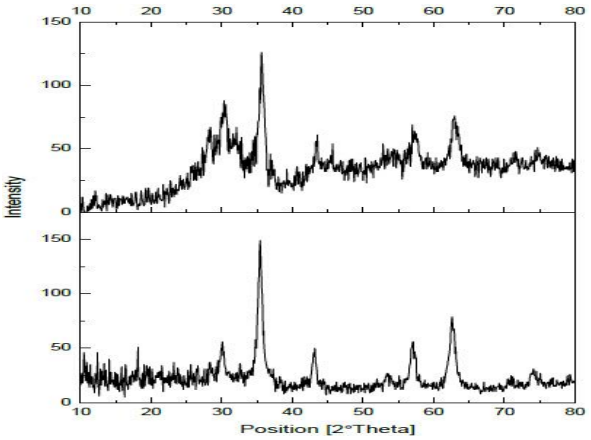
جدول۱- مشخصات فلورسین

ساختار شیمیایی	
فرمول شیمیایی	$C_{20}H_{10}Na_2O_5$
وزن مولکولی(g/mol)	۳۷۶/۲۸
طول‌موج حداکثرجذب(nm)	۴۵۲

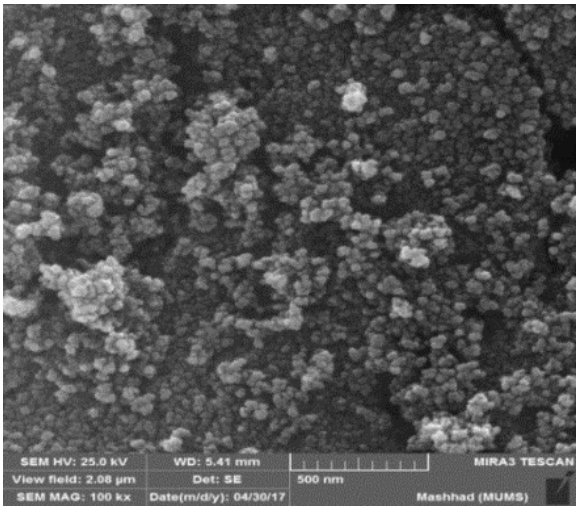
نتایج و بحث

همانطور که در شکل(۱) مشاهده می‌گردد الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ مشخص شده است. نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شد به روش همرسوبی با مرجع (۰۷۵-۰۰۳۳) مطابقت دارد و دارای ساختار مکعبی با ثابت‌های شبکه a=b=c= ۸/۳۸۴ºA می-باشد.

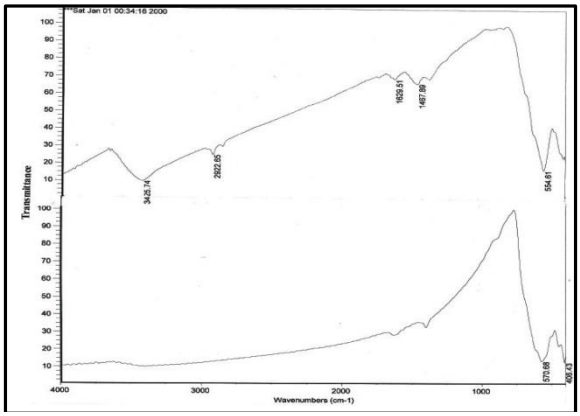
همچنین در الگوی پراش پرتوی ایکس نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ در شکل۱، پیک‌های نانوذرات Fe_3O_4 به خوبی مشاهده می‌شود. پیک در ۲θ=۳۰/۶۹° مربوط به نانوذرات Nd_2O_3 است که به دلیل دمای پایین کلسینه به صورت آمورف بدست آمده است. از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده تصویر SEMگرفته شد که در شکل (۲) مشاهده می‌گردد اندازه ذرات با استفاده از تصویر SEM در محدوده‌ی ۲۸-۲۰ نانومتر بدست آمد. درشکل (۳) طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ را نشان می‌دهد. در طیف IR نانوذرات Fe_3O_4 نوار جذبی در ۵۷۰/۶۸cm^{-1} و۴۰۶/۴۳ cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-O می‌باشد. همچنین هیچ نوار جذبی دیگری مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات (a) Fe_3O_4 و (b) نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$

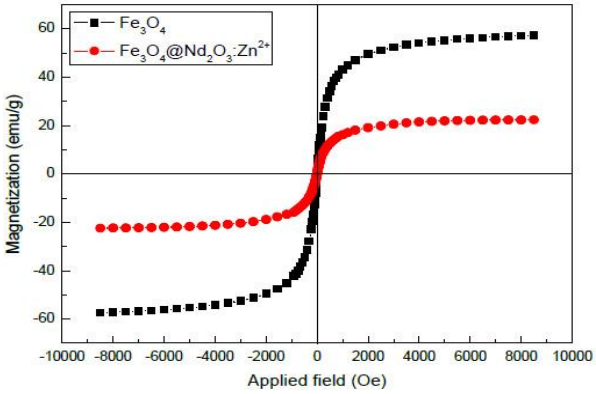


شکل۲- تصویر SEM نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$



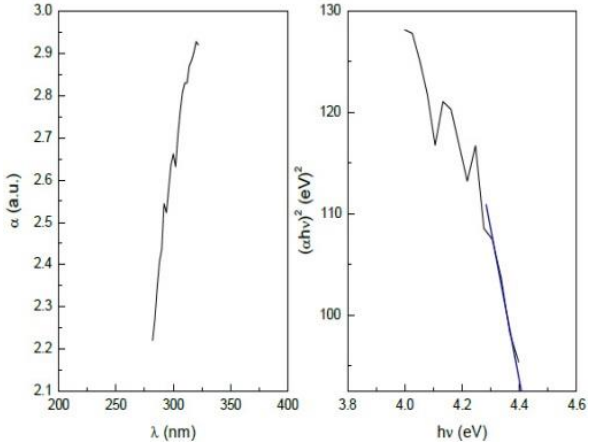
شکل۳- طیف IR (a) نانوذرات Fe_3O_4 و (b) نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$

در طیف IR نانوکامپوزیت‌ها هم نوار جذبی در cm^{-1} ۵۵۴/۶۱[1]، نشان‌دهنده‌ی پیوندهای Fe-O و Nd-O می‌باشد. نوار جذبی در cm^{-1} ۱۴۶۷/۸۹، cm^{-1} ۱۶۲۹/۵۱ و cm^{-1} ۳۴۲۵/۷۴۱ مربوط به باقی مانده ترکیبات آلی و گروه‌های O-H روی سطح نانوکامپوزیت‌ها می‌باشند. شکل(۴) نیز حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد نانوذرات Fe_3O_4 دارای مغناطش اشباع در حدود ۵۷ emu/g و نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ دارای مغناطش اشباع در حدود emu/g ۲۲ هستند. کاهش در مغناطش اشباع به دلیل وجود نانوذرات پارامغناطیس $Nd_2O_3:Zn^{2+}$ روی هسته مغناطیس است.



شکل٤- حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات ساخته شده.

در شکل(۵) طیف DRS نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ آورده شده است. همانطور که از طیف پیدا است گاف انرژی نانوکامپوزیت‌ها در حدود ۴/۴ الکترون ولت بدست آمد.



شکل۵- طیف DRS نانوکامپوزیت‌های Fe3O4@Nd2O3:Zn2+

بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$

برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی همانطور که در بخش قبل توضیح داده شد ابتدا میزان جذب فلورسین را با استفاده از طیف UV-Vis طول موج حداکثر جذب را ۴۵۲ نانومتر بدست آمد

سپس نانوکامپوزیت‌ها به عنوان کاتالیزور به محلول اضافه شد و محلول را به مدت ۵ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار دادیم تا نانوکامپوزیت‌ها در مخلوط خوب پخش شوند و جذب بهتری صورت بگیرد سپس محلول در معرض تابش نور خورشید به مدت ۶ ساعت قرار گرفت. با استفاده از طیف UV-Vis طول موج حداکثر جذب ۴۸۸ نانومتر و درصد ماده‌ی جذب شده ۵۳/۶۶٪ بدست آمد.

نتیجه‌گیری

ساخت نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ با روش رسوب همگن اوره مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس و تصویر SEM اندازه نانوکامپوزیت‌ها در محدوده‌ی ۲۸-۲۰ نانومتر بدست آمد. مغناطش اشباع این نانوکامپوزیت‌ها نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 خالص کاهش پیدا کرده است .شکاف باند آن‌ها در حدود ۴/۴ الکترون ولت بدست آمد. همچنین در بررسی اثر فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت‌ها مشخص شد که درصد میزان جذب فلورسین ۵۳/۶۶٪ بوده است.

تقدیر و تشکر

با سپاس فراوان از اساتید ارجمند و بزرگوار جناب آقای دکتر خوشنویسان و جناب آقای دکتر مرادیان که همواره صبورانه با راهنمایی‌های خویش مرا در انجام این پژوهش یاری رساندند.

منابع

[1] Young L., Yu, J., Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes, Water Res., **1997**, 31: 1187-1193.
[2] Danis U., Gurses A., Canpolat N., Removal of some azo dyes from wastewater using PAC as adsorbent, Fresen Environ Bull., **1999**, 8: 358-365.
[3] Yeh R. Y. L., Thomas A., Color difference measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents, J. Chem. Thechnol. Biotechnol., **1995**, 63: 55-59.
[4] Morais L. C., Freitas O. M., Goncalves E. P., Vasconcelos L. T., Beca C. G., Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus brak: variables that define the process, Water Res., **1990**, 33: 979-988.
[5] Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A. K., Raman and FT-IR spectroscopies of fluorescein in solutions, Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc., **2001**, 57:1781-1791.
[6] Ozcan A., Ozcan A. S., Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, J. Hazard. Mater., **2005**, 125: 252-259.
[7] Allen S. J., Koumanova B., Decolourisation of water/wastewater using adsorption. J. Univ. Chem. Tech. Metallu., **2005**, 40: 175192.
[8] Hou H., Shang M., Wang L., Li W., Tang B., Yang W., Efficient photocatalytic activities of TiO_2 holiow fibers with mixed phases and mesoporous walls, Sci. Rep., **2015**, 5.
[9] Chen Y., Zhang C., Huang W., Situ Y., Huang H., Multimorphologies nano-ZnO preparing through a simple solvothermal method for photocatalytic application, Mater. Lett., **2015**, 141: 294-297.
[10] Zhu W., Ma J., Xu L., Zhang W., Chen Y., Controlled synthesis of $Nd(OH)_3$ and Nd_2O_3 nanoparticles by microemulsion method, Mater. Chem. Phys., **2010**, 122: 362-367.
[11] Hadi A., Yaacob I. I., Novel synthesis of nanoctystalline CeO2 by mechanochemical and water-in-oil microemulsion methods, Mater. Lett., **2007**, 61:93-96.
[12] Corr S. A., Rakovich YP., Gun'Ko Y. K., Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications, Nanoscale. Res. Lett., **2008**, 3: 87.
[13] Rashid J., Barakat M. A., Ruzmanova Y., Chianese A., $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ nanoparticles for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in simulated wastewater, Environ. Sci. Pollut. Res. Int., **2015**, 4:3149.
[14]Tuo W. U., Huayan P. A. N., Rubiao C. H. E. N., Dong L. U. O., Zhang H., Ye S. H. E. N., Yanghui L. I., Le W. A. N. G., Effect of solution pH value cganges on fluorescence intensity of magnetic-luminescent $Fe_3O_4@Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles, J. Rare Earths., **2016**, 34:71-76.

Preparation of $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ nanocomposites by homogeneous precipitation urea method and its photocatalytic effect on removing fluorescein

Mohsen Moradian[a]*, Bahram khoshnevisan[b], Maryam Mohammadi[b]
[a]*Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, 87317, I. R. Iran Fax: 03155912397; Tel: 03155912585; E-mail: m.moradian@kashanu.ac.ir*

[b] *Department of solid state physics, Faculty of physics,University of Kashan, Kashan, 87317, I. R. Iran Fax: 03155912397; Tel: 03155913055; E-mail: b.khosh@kashanu.ac.ir*

Abstract*:*

Colored wastewaters produced in various industries such as, textile industry, especially in developing countries, many environmental problems. In recent years, many studies have been carried out to remove these pollutants. In this work, we synthesized $Fe_3O_4@Nd_2O_3:Zn^{2+}$ nanocomposites by using the co-precipitation and homogeneous precipitation urea method for the first time. Investigation of this nanocomposites by X-ray diffraction pattern (XRD) and scanning electron microscope (SEM) shows uniform nanoparticles in the range of 20-28 nm. The magnetic properties of nanocomposites were measured using a vibrational magnetometer (VSM) which indicates the saturation magnetization of ~22 emu/g. then, by using diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS), band gap of this nanocomposites were obtained ~4.4 eV. The application of these nanocomposites was also investigated in the removal of fluorescein from water, which was the 53.66% of adsorbed pollutant.

Keywords: nanocomposites; homogeneous precipitation method; urea; fluorescein

*Mohsen Moradian: m.moradian@kashanu.ac.ir

فرآیند به کارگیری محصولات جانبی صنعت پتروشیمی : مقاله مروری

مطالعه موردی: فرآوری و تبدیل محصول جانبی بنزین پیرولیز مایع پتروشیمی

علی رحمت پور*[۱]، نیلوفر گودرزی[۲]

-گروه علوم پلیمر، دانشکده شیمی ،دانشگاه شهید بهشتی ، تهران ، ایران1

E-mail: a_rahmatpour@sbu.ac.ir

چکیده: *لزوم بهره گیری فناوری های جدید به کارگیری محصولات جانبی واحد های تولید اولفین، به ویژه پلنت های تولید اتیلن و پروپیلن در مجتمع های پتروشیمی ایران ، و شیوه های مختلف پالایش بنزین پیرولیز (Py Gas) ارائه می شوند. به دلیل پیچید گی فراکشن های PG و جداسازی دشوار تک تک اجزای تشکیل دهنده ی مخلوط فراکشن PG ، تولید محصولات الیگومری (رزین های پلیمری) از آن ها معقول ترین و مقرون به صرفه ترین شیوه بهره برداری، به کارگیری آن ها است. الیگومر شدن فراکشن اولفین محصول جانبی بنزین پیرولیز به عنوان ماده خام نفتی به وسیله ی فرآیند های شیمیای کاتالیست شده مورد مطالعه قرار گرفت و دستورالعملی برای تهیه ی رزین های پلیمری توسعه داده شد. وزن مولکولی ، MW، رزین های پلیمری حاصل با استفاده از کروماتوگرافی نفوذ در ژل (GPC) و ساختار مولکولی و ترکیب آن ها به وسیله ی تکنیک های اسپکتروسکوپی مثل IR، NMR و ... مورد بررسی قرار گرفت.*

واژه های کلیدی: *الیگومریزاسیون، بنزین پیرولیز، کاتالیست اسیدی، اولفین، کراکینگ بخار، رزین های پلیمری پایه نفتی*

م قدمه

تولید اتیلن از طریق پیرولیز (کراکینگ بخار) چندین محصول جانبی از جمله باریکه های برش نه و پنج کربنه (C_5^+, C_9^+) تولید می کند. برش C_5^+ که در صنعت به عنوان بنزین پیرولیز نامیده می شود، در شکل خام و پالایش نشده به دلیل واکنش پذیری بالای آن و پایداری کم فراکشن دارای اولفین فاقد ارزش تجاری یا ناچیزاست. PyGas، محصول اصلی و مهم تولید اتیلن از طریق فرآیند کراکینگ بخار است و ظرفیت تولید بنزین پیرولیز (راندمان) حدود ۶۰-۴۰درصد وزنی محصول اصلی اتیلن را تشکیل می دهد.

کراکینگ بخار مهم ترین فناوری ویژه مخصوص تبدیل برش های اشباع شده به اولفین های سبک و آروماتیک ها است.

هیدروکربن های سبک، مثل اتیلن و پروپیلن، نفتای خام وپالایش نشده، و نفت گاز با کیفیت معمولا به عنوان خوراک در کراکینگ بخار مصرف می شوند.بازده محصولات کراکینگ بخار به شدت تحت تاثیر ماهیت واکنش دهنده ها قرار می گیرد.بنابر قاعده ای کلی و عمومی ، وقتی وزن مولکولی ماده خام

* علی رحمت پور : a_rahmatpour@sbu.ac.ir

خوراک زیاد می شود، راندمان تولید اتیلن کاهش می یابد.انتخاب ماده خام خوراک عمدتا بستگی به محل مجتمع کراکینگ دارد.در آمریکا و خاورمیانه، به ویژه ایران گاز های همراه چاه تولید نفت (غنی از اتان) معمولا به عنوان خوراک استفاده می شود. در ایران به دلیل توسعه فاز های پارس جنوبی مشترک با کشور قطر، منابع سرشار گازهای سبک اتان و همین طور منابع غنی گازهای همراه تولید نفت در منطقه خوزستان، تولید اولفین به ویژه اتیلن و پروپیلن از طریق کراکینگ بخار را اقتصادی و مقرون به صرفه می سازد.به این ترتیب وضعیت منابع در ایران کاملا متفاوت است. گاز طبیعی حاصل از میادین پارس جنوبی حاوی تنها مقادیر متوسط از اتان و پروپان می باشد. به این دلیل بیشتر واحد های کراکر بخار جهت به کارگیری خوراک نفتای مایع به عنوان خوراک اصلی مناسب برای واحدهای کراکر طراحی و نصب گردیده اند. تنها حدود ۴۰-۳۰درصد واحد های کراکر ساخته شده درایران قابلیت فرآوری و پالایش خوراک گازی را دارند و واحد های کراکر قدیمی صنعت پتروشیمی برای به کارگیری مخلوط خوراک گازی و مایع به عنوان خوراک طراحی و ساخته شده اند.

دلایل و ضرورت بهره گیری فناوری های جدید تبدیل و پالایش محصولات جانبی بنزین پیرولیز به فرآورده های با ارزش افزوده بالا :

فرآیند های پیرولیز و کراکینگ بخارمواد خام هیدروکربنی فرآیندهای اصلی صنایع پالایش هستند. دروهله ی اول اتیلن و همینطور پروپیلن محصولات اصلی این صنایع هستند ولی علاوه بر محصولات اصلی یاد شده، محصولات جانبی پیرولیز مایع هم در مقادیر نسبتا زیاد تولید می شود (که راندمان آن ها بسته به ماده خام خوراک و شرایط فرآیند حدود ۲۰-۴۰ درصد است). محصولات جانبی پیرولیز حرارتی اغلب به دو فراکشن اصلی پنج کربنه و نه کربنه تقسیم می شوند

این فراکشن های پنج و نه کربنه ی اولفینی محصولات جانبی فرآیند کراکینگ تولید اتیلن هستند، که مستلزم پالایش و فرآوری و کاربری آن ها جهت تولید محصولات با ارزش افزوده بالا می باشد.

استفاده و بهره برداری بنزین پیرولیز و تبدیل به محصولات با ارزش افزوده بالا:

از میان محصولات مایع پیرولیز،بنزین پیرولیز را می توان به چند شیوه ی مختلف مورد استفاده قرار داد.یکی از این روش ها آن است که ابتدا پالایش شود و سپس به عنوان بنزین برای سوخت وسایل نقلیه موتوری استفاده گردد، یا این که ازآن به عنوان خوراک برای تولید رزین های پلیمری که سالیانه بیش از صدهزار تن از گرید های مختلف وارد کشور می شود، استفاده نمود. اما هر یک ار این شیوه های کاربری متضمن مشکلات فنی و اقتصادی مبهم و حل نشده می باشند. به بهترین نتایج از لحاظ اقتصادی به وسیله ی جداسازی آروماتیک های فراکشن PG، مثل بنزن ،زایلن و تولوئن، می توان نایل شد.ولی این شیوه به کارگیری فراکشن PG مستلزم هزینه ی سرمایه گذاری زیادی می باشد. مطالعه ی به کارگیری خوراک های PG چند مجتمع پتروشیمی در ازمایشگاه نشان می دهد که فرایند الیگومری شدن از اهمیت اقتصادی و زیست محیطی بالایی برخوردار است.این فراکشن های بنزین پیرولیز در واقع دور ریز های صنعت پتروشیمی اند و به غیر از کاربری محدود آن اغلب به صورت خام صادر می گردد. تولید محصولات الیگومری از آن ها معقول ترین و مقرون به صرفه ترین شیوه ی به کارگیری آن ها و تولید محصولات با ارزش افزوده بیشتر می باشد. این محصولات دارای کاربرد های وسیعی می باشندو از آن ها اغلب در صنایع چسب،رنگ وپوشش و لاستیک ، راه سازی ، تولید فیبر و... استفاده می شود.

بازار بنزین پیرولیز:

انتظار می رود که با پیدایش تکنولوژی های نوآورانه برای بهبود عرضه ی بنزین پیرولیز، شاهد رشد قابل ملاحظه ای در بازار فروش و وفور آن بین دوره ی پیش بینی شده (۲۰۲۶-۲۰۱۶) باشیم. محرک این تقاضا ی فزاینده پیرامون استفاده از بنزین پیرولیز ناشی از فاکتورهای گوناگون، نظیر بکاربری آن

ددر افزایش عدد اکتان ویژه سوخت موتور در عملیات پتروشیمی وبهره گیری از آنها در تولید محصـــولات الیگومری پایه نفتی یا رزینها ی پلیمری هیدروکربنی دارای ارزش افزوده بالا اسـت. بر اسـاس منطقه جغرافیایی، پیشران رشد تولید بنزین پیرولیز به طور عمده توســط کشــورهای خاورمیانه، به ویژه ایران، که توســعه صنعت پتروشیمی در آنها مبتنی بر خوراک گازی و مایع است ، می باشد.

یکی از چالش های پیش روی تولید کنندگان، تشکیل ماده ی چسبناک Gumدر طول فراورش و پالایش بنزین پیرولیز است .وضع قوانین سخت گیرانه زیست محیطی از طرف کشورهای مختلف پیرامون میزان آروماتیک موجود در سوختها ، بکارگیری بنزین پیرولیز را بصورت آمیزه ای مخلوط با دشوارتر ساخته است. فزونی تقاضای به بنزین پیرولیز از سمت صنایع کاربر نهایی و با توجه به تولید جهانی زیاد بنزین پیرولیز، انتظار خلق فرصت ها برای تولید کنند گان از سمت عرضه و تقاضا وجود دارد. بدلیل فزونی مصرف از سمت صنایع کاربرنهایی بنزین پیرولیز و نظر به رشد فزاینده تولید الفین های سبک در کشورهای دارنده منابع نفت و گاز و توسعه پتروشیمی مبتنی بر مزیت نسبی خوراک های گازی و مایع فراوان، تقاضای به آن بطورفزاینده ای رشد یابد، لذا تبدیل آن به محصول با ارزش افزوده بالا و پرهیز از خام فروشی در الویت است. بهمین دلیل، تولید کنندگان متمرکز بر استراتژی های مختلف در بازار بنزین پیرولیز، نظیر استخراج آروماتیک های موجود در آن و افزودن به سوخت خودروها برای افزایش عدد اکتان، طراحی فرآیندهای شیمیایی مقرون بصرفه و سازگار با محیط زیست مناسب برای تبدیل ماده خام خوراک فراوان، بویژه در کشورمان، به محصولا با ارزش افزوده بیشتر، نظیر رزین های هیدروکربنی الیگومری و حتی هیدروژن دار شدن بنزین پیرولیز شده اند.

پالایش PyGas**:**

در مقـالـه ی حاضـــر روش های متعددی برای پالایش PyGas مورد بررسـی قرار گرفته اسـت و الیگومری شدن احتمالا روشی برتر نسـبت به سـایر روش ها اسـت که در بانک های اطلاعاتی مطرح شـده ا سـت. از آن جا که جداسـازی اجزای سـازنده ی ترکیب به صـورت تک به تک کار دشـوار و پر هزینه ای است، تولید محصولات کو الیگومریک راه مناسب و معقولی است.

مطالعه ی موردی : استفاده از PyGas **مجتمع پتروشیمی ایرانی امیرکبیر:**

واقعیت این است که از زمان اجرای تولید صنعتی اتیلن در کشورمان، قبل از انقلاب، و توسعه پتروشیمی بعد از انقلاب، همواره کاربری ومشکلات استفاده از محصولات جانبی مورد توجه قرار گرفت. به همین علت، از چند سال پیش در آزمایشگاه پژوهشی پلیمر اینجانب، پژوهش در خصوص بکارگیری محصول جانبی بنزین پیرولیز و تولید محصولات جدید با ارزش تر از آن در دل مجتمع تولید اتیلن و پروپیلن در دستور کار قرار گرفته است.

بخش تجربی

PyGas توسـط پلنت اتیلن مجتمع پتروشـیمی جم در عسـلوویه ایران تامین شـده اسـت. واکنش الیگومری شدن در یک بالن سه دهانه ی مجهز به یک هم زن مغناطیسـی، قیف افزاینده قطره ای، دماسـنج، و یک حمام آب انجام شـده اسـت. فلاسک خشک تا دمای معینی خنک می گردد و کاتالیزور با سـرعت معین افزوده می شـود. دمای واکنش بین ۷۰-۰ درجه سـانتی گراد نگهداری می شـود، زمان واکنش حدود ۴ سـاعت اسـت. پلیمریزاسـیون با افزایش درصـد معینی محلول (۲۰میلی لیتر) سدیم هیدروکساید متوقف و محصـولات با اسـتفاده از محلول بازی بازیابی شـدند. رزین هـای نفتی پلیمری بـا جـداکردن هیدروکربن های فرار در فشار کم توسط روتاری جدا شده اند.

نتایج و بحث

با طراحی واستقرار setupآزمایشگاهی، فرآیند شیمیایی کاتالیستی معین برای تبدیل بنزین پیرولیز طراحی و بهینه سازی تا رسیدن به دستورالعملی تکرارپذیر انجام شد.

دما، غلظت کاتالیست، زمان واکنش پلیمر شدن و نحوه ی اختتام و شست و شوی رزین از عوامل بسیار تاثیرگذار بر کیفیت و رنگ رزین پلیمری نفتی سنتزی هستند.

رزین پلیمری نفتی سنتزی در حلال های استن، تولوئن وبنزن حل می گردد.

در شرایط یاد شده، بازده رزین های پلیمری نفتی ۹۴/۸-۳۲/۷ درصد، نقطه ی نرمی (گلوله و حلقه) ۱۵۰-۸۰ درجه سانتی گراد، شاخص تعیین رنگ گاردنر ۶-۱، چگالی هایی در محدوده ی ۱/۰۵-۰/۹۹۲ (g/cm3) و نیز ویسکوزیته هایی نسبی در محدوده ۱/۳۴-۱/۰۴ می باشد. جرم مولکولی نمونه رزین های نفتی سنتز شده از خوراک پتروشیمی امیرکبیر در شرایط بهینه آزمایشگاهی به ترتیب ۱۶۶۵ ، ۱۵۶۴ ، ۸۱۵ (gr/mole) و ضریب پراکندگی (PDI) به ترتیب برابر ۱/۶۶، ۱/۵۹، ۱/۱۸ می باشد.

منابع

[1]K. M. Reddy, S. K. Pokhriyal, P. Ratnasamy, S. Sivasanker, Applied Catalysis A:General, 83 (1992) 1-13.

[2] Y. M. Cheng, J. R. Chang, J. C. Wu, Applied Catalysis, 24 (1986) 273-285.

[3] C.S. Hsu, P.R. Robinson, Practical advances in petroleum processing,Springer, USA, 2006.

*[4] J. Weitkamp, A. Raichle, Y. Traa, Applied Catalysis A: General, 222 (2001)*277-297.

[5] J.S. Plotkin, Catalysis Today, 106 (2005) 10-14

The Process of Petrochemical Industry Byproducts Utilization: A Review

A Case Study: The Amirkabir Petrochemical Complex Pyrolysis Gasoline Byproduct Processing

Ali Rahmatpour*[a], Niloofar Goodarzi[b]

Polymer Sci. Group, Chemistry College, Shahid Beheshti University. Tehran, Iran

E-mail: a_rahmatpour@sbu.ac.ir

Abstract*:*

The necessity of new technology of ethylene productions byproducts utilization, especially ethylene and propylene production plants in Iranian Petrochemical Complex, and the several ways of refining Py Gas are presented. Due to the complexity of this PG fractions and the crucial, hard isolation of individual components from this fractions, cooligomeric products production of them is the most reasonable way of their utilization. Co-oligomerization of the olefin fraction of liquid pyrolysis products of petroleum raw materials, catalyzed by different acidic catalysts, was studied and a procedure was developed for preparation of a polymeric resins. The molecular weight, MW, of the resulting polymeric resins were analyzed using GPC and their compositions were analyzed using NMR, IR spectroscopics.

Keywords: Oligomerization, Petrol Pyrolysis, Acid Catalyst, Olefine, Steam cracking, Petroleum based polymer resin.

*Ali Rahmatpour: a_rahmatpour@sbu.ac.ir

تهیه نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه کیتوزان– سدیم مونت موریلونیت به منظور کاربرد در رهایش کنترل شده دارو

فهیمه فرشی ازهر*[۱]، ملیحه جعفرپور[۲]، علی اولاد [۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.
۲- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز.

چکیده: *در کار پژوهشی حاضر نانوکامپوزیتهای پلیمری زیست تخریب پذیر بر پایه کیتوزان و خاک رس مونت موریلونیت با روش بین لا یه ای شدن تهیه شد و سپس بکارگیری آنها در رهایش کنترل شده داروی ضدسرطان سیس پلاتین بررسی گردید. با توجه به نتایج تکنیک XRD، بین لا یه ای شدن دارو در خاک رس و تشکیل نانوکامپوزیت اثبات گردید. رفتار رهایشی داروی سیس پلاتین از این نانوکامپوزیت با استفاده از تکنیک UV-Vis بررسی شد که نتایج نشانگر افزایش نیمه عمر دارو از ۳۰ دقیقه به ۴ روز بود. بررسی تاثیر pH بر پروفایل رهایشی دارو نشان داد که این فرمولاسیون‌ها دارای حساسیت به pH بوده و بیشترین میزان رهایش در محیط بیولوژیکی بدن (pH=۷/۴) اتفاق می‌افتد.*

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، کیتوزان، سدیم مونت موریلونیت، رهایش کنترل شده دارو.*

مقدمه

در طی چند دهه اخیر فناوری نانو در بسیاری از عرصه‌ها وارد شده و دنیا را به سوی تحولات علمی شگفت انگیزی سوق می-دهد. در این میان صنایع دارویی نیز بی‌بهره نمانده‌اند و اختراعات فناوری نانو در محصولات دارویی منجر به ورود محصولات جدید و بدیعی به بازار شده است. به طور کلی برای درمان و غلبه بر بیماری‌ها و همچنین بهبود روند معالجه از طریق دارو درمانی دو روش وجود دارد: کشف و توسعه داروهای جدید و تهیه سیستم‌های جدید با داروهای موجود. منظور از سیستم‌های دارو رسانی کنترل شده، فرمولبندی یا طراحی ابزاری است که دارو را با سرعت کنترل شده ودر زمان مشخص به محل معینی از بدن برساند. با به کارگیری سیستم‌های رهایش کنترل شده دارو، امکان ایجاد غلظت پلاسمایی ثابت ویکنواخت دارو برای مدت زمان مشخص در خون مهیا می‌شود. در این صورت با کاهش مقدار دارو، عوارض جانبی آن کم‌تر و بازده درمانی بیش‌تر می‌شود و راحتی بیمار را در پی خواهد داشت.

یک سیستم دارو رسانی، از دارو به عنوان عامل فعال و یک حامل تشکیل شده است. از پلیمرها به عنوان حامل دارو در صنعت دارورسانی بسیار استفاده شده است. پلیمرها نه تنها در کنترل رهایش دارو، بلکه برای محافظت داروها از رطوبت محیط در خلال انبارداری یا جلوگیری از تخریب دارو در حین عبور از دستگاه گوارش نیز موثرند. پلیمرهایی که به عنوان عامل کنترل کننده رهایش در سیستم‌های دارو رسانی به کار می‌روند را می-توان به سه دسته تقسیم‌بندی کرد: پلیمرهای محلول در آب، پلیمرهای زیست تخریب پذیر و پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر. در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از پلیمرهای زیست

*fahimeh.farshi@gmail.com

تخریب پذیر طبیعی و اصلاح آن‌ها برای کاربردهای دارورسانی شده است. در این میان پلی ساکاریدهایی مانند سلولز، نشاسته، سدیم آلژینات و کیتوزان از اهمیت ویژه ای برخوردارند [۱].

کیتوزان پلی ساکارید کاتیونی می باشد که بخاطرخواص زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری، خواص ضد میکروبی و عدم سمیت پتانسیل بالایی را برای استفاده در سیستم‌های دارو رسانی خوراکی ایفا می‌کند. به علاوه اثبات شده که کیتوزان خواص چسبندگی مخاطی خوبی دارد که رهایش طولانی مدت مناسب را با طولانی کردن زمان ماندن حامل دارو در سایت هدف فراهم می‌کند. آبدوستی کیتوزان به دلیل وجود گروه‌های عاملی آبدوستی چون هیدروکسیل، آمین در واحدهای تکرار شونده آن را محلول در اسیدهای رقیق کرده و منجر به تولید هیدروژل در آب می‌شود [۲].

مفهوم اصلی تکنولوژی رهایش اصلاح یافته دارو به این صورت می‌باشد که دوز مناسب دارو بایستی طراحی شود تا سطح درمانی و اثر بخشی دارو در محل عمل فراهم آمده و در طول درمان باقی بماند. این اهداف با اصلاح سرعت یا زمان یا محل رهایش دارو در مقایسه با فرمولاسیون‌های متداول انجام می‌گیرد. یک دسته از ابزارهای انتقال و رهایش دارو که توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند، مواد لایه‌ای هستند که می‌توانند ترکیبات آلی قطبی را بین لایه‌هایشان جای داده و ترکیبات بین لایه‌ای ایجاد کنند. بدلیل اینکه رهایش داروها در مواد لایه‌ای که دارو در بین لایه‌ها قرار گرفته قابل کنترل می‌باشند، این مواد جدید پتانسیل زیادی را برای کاربردهای دارویی نشان می‌دهند. در میان سیلیکات‌های لایه‌ای، مونت موریلونیت (MMT) توجه زیادی را بدلیل قابلیت آن در رهایش کنترل شده دارو، خواص چسبندگی‌اش به فرمولاسیون‌های دارویی و توانایی عبور از سد معدی-روده‌ای به خود جلب کرده است. همچنین MMT توانایی جذب سموم غذایی، سموم میکروبی موجود در محیط گوارشی ویون‌های هیدروژن در اسید معده را داراست. بدلیل فاصله بین لایه ای ۱/۲-۰/۹ نانومتری در MMT و خاصیت مبادله کاتیونی آن، MMT توانایی تشکیل نانو کامپوزیت‌هایی را با ترکیبات آلی مختلف دارد. این مزایای ذاتی، MMT را مناسب برای بکارگیری در سیستم‌های رهایش دارو بعنوان یک ماده موثر و یا بعنوان حامل می‌کند [۳]. دلیل دیگر استفاده از خاک رس در فرمولاسیون‌های داروهای ضد سرطان اهمیت شیمی درمانی خوراکی است که علی‌رغم توانایی آن در حمل دارو، می‌توان چسبندگی مخاطی به فرمولاسیون‌های دارویی فراهم کند که بتوانند از غشای مخاطی معدی-روده‌ای عبور کنند و بدلیل خاصیت سم زدایی قوی آن با جذب مواد سمی متابولیسمی می‌تواند ناراحتی‌های سیستم گوارشی از جمله اسهال را که یکی از اثرات جانبی معمول شیمی درمانی می‌باشد را مانع شود [۴].

در این پروژه داروی سیس پلاتین با در نظر گرفتن اثرات درمانی آن در مقابل طیف وسیعی از سرطان‌ها به عنوان داروی مدل انتخاب شده است. زمان نیمه عمر این دارو حدود نیم ساعت می باشد که با استفاده از سیستم های پلیمری رهایش دارو این زمان قابل افزایش می باشد. از جمله کارهای انجام گرفته در زمینه رهایش داروی ضدسرطان سیس پلاتین می توان به استفاده از سیستم های پلیمری بر پایه نانو ذرات پلی (لاکتیک-کو-گلیکولیک اسید)[۵]، پلی ویتیل الکل/ ژلاتین [۶]، و میکروذرات پلی(آکریلیک اسید-کو- متیل متاکریلات)[۷] اشاره کرد.

در بررسی کامل مقالات منتشر شده در زمینه رهایش کنترل شده داروی سیس پلاتین، گزارشی در مورد استفاده از سیستم نانوکامپوزیتی برپایه کیتوزان و خاک رس مونت موریلونیت مشاهده نگردید. لذا با توجه به مزایای این دو، در کار پژوهشی حاضر اقدام به تهیه و بررسی خصوصیات چنین نانوکامپوزیتهایی گردید و سپس کارایی آنها برای رهایش داروی ضدسرطان سیس پلاتین مطالعه شد. همچنین اثرات مقدار خاک رس و pH واسطه رهایش در پروفایل رهایشی دارو بررسی گردید.

بخش تجربی:

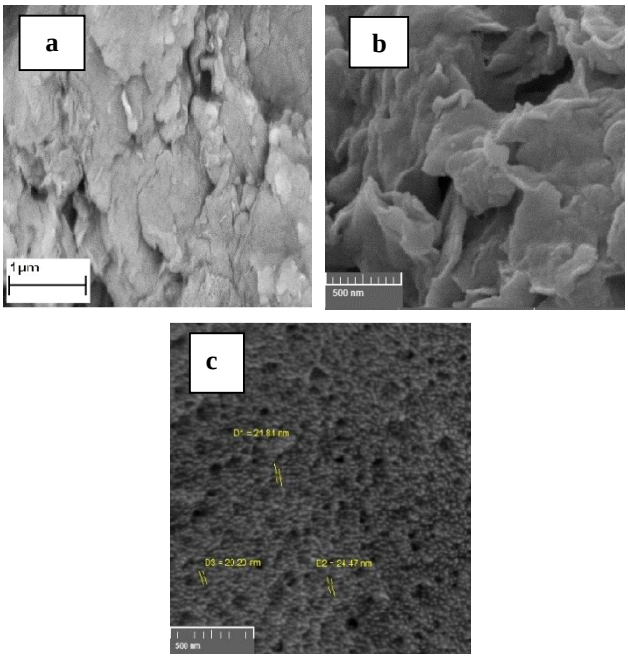
روش تهیه نانوکامپوزیت: برای تهیه نانوکامپوزیت، ابتدا سوسپانسیون خاک رس MMT آماده می‌شود. مقدار مشخصی

خاک رس (درصد خاک رس در این کار پژوهشی در فرمولاسیون‌های سنتز شده، نسبت به پلیمر کیتوزان با درصدهای وزنی- وزنی ٪۰، ۳۰٪، ۵۰٪، ۷۰٪ انتخاب شد) در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۴۸ ساعت در حمام آب با دمای ۴۰°C تحت هم زدن قرار گرفت، سوسپانسیون حاصل به منظور تیمار بیشتر به مدت ۵ دقیقه با توان ۵۰w تحت اولتراسونیک قرار گرفت. سپس مقدار ۲۰۰ میلی‌گرم از تری پلی فسفات (به عنوان عامل اتصال عرضی) در آب مقطر تحت همزدن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد. سوسپانسیون خاک رس، در قیف دکانتور ریخته شد و قطره قطره به محلول پلیمر کیتوزان که داخل حمام آبی با دمای ۵۰°C-۴۰ قرار داشت، اضافه گردید و ترکیب نهایی به مدت ۸ ساعت در این دما بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. ۱۰ میلی‌گرم از داروی سیس پلاتین به محلول عامل اتصال عرضی اضافه گردید و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ rpm، در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت همزده شد. در نهایت از مخلوط دارو و تری پلی فسفات برداشته و داخل سرنگی ریخته و قطره قطره بر روی ۲۰۰ میلی‌لیتر مخلوط CS /MMT اضافه گردید و در دمای آزمایشگاه بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. مخلوط نهایی به مدت یک ساعت دیگر نیز هم زده شد و در نهایت سانتریفیوژ گردید و کامپوزیت نهایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۵°C- منجمد شد. ذرات منجمد شده تحت تکنیک انجماد-خشک سازی به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰°C- خشک گردید و برای آزمایشات رهایش برون‌تنی استفاده گردید.

آزمایشات رهایش برون تنی دارو: مقدار ۵۰ میلی‌گرم از نانو کامپوزیت حاوی دارو و خاک رس در کیسه دیالیزی که قبلا آماده شده بود، ریخته شد. این کیسه دیالیز در بشری که حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول بافر مورد نظر بود، غوطه ور شده و بر روی همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰ rpm قرار گرفت. در زمان‌های معین ۵ میلی‌لیتر از محلول بافر بیرون کیسه دیالیز برداشته و ۵ میلی‌لیتر محلول بافر تازه جایگزین شد. غلظت دارو در نمونه‌ها با تکنیک اسپکتروسکوپی UV-Vis (Shimadzu, Japan) تعیین گردید.

نتایج و بحث:

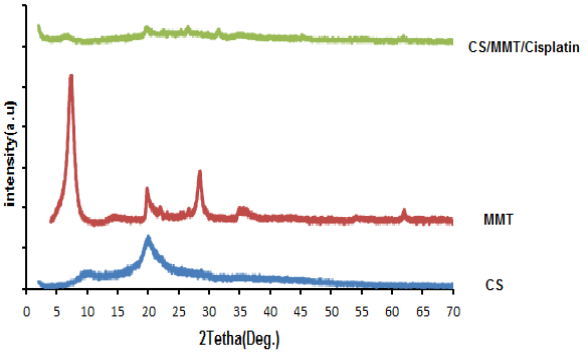
برای بررسی خصوصیات مورفولوژی سیستم نانوکامپوزیتی حاوی دارو، اقدام به تهیه تصاویر SEM از ترکیبات مونت موریلونیت خالص (MMT)، سیس پلاتین/ مونت موریلونیت (Cisplatin/MMT) و سیستم‌های پلیمری CS/MMT/Cisplatin آنها گردید (شکل ۱). تصویر SEM مربوط به سدیم مونت موریلونیت خالص (MMT) نشان می‌دهد که ساختار خاک رس کاملا متراکم بوده و لایه‌ها روی هم قرار گرفته‌اند. با افزودن خاک رس مونت موریلونیت به ماتریس کیتوزان و بارگذاری داروی سیس پلاتین بر روی آن، تصویر SEM از فرمولاسیون سیستم پلیمری CS/MMT/Cisplatin گرفته شد. در این تصویر، کامپوزیت حاصل به شکل کره‌هایی کوچک می‌باشد که قطر این کره‌ها زیر ۵۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱- تصاویر SEM (a) MMT (b) cisplatin/MMT (c) CS/MMT/Cisplatin

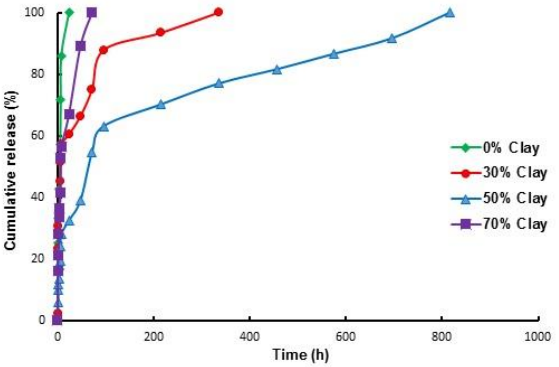
برای تعیین فازهای کریستالی موجود در سیستم‌ها و اثبات تشکیل نانوکامپوزیت از آنالیز XRD استفاده گردید. الگوهای پراش XRD مربوط به کیتوزان خالص (CS)، مونت موریلونیت خالص (MMT) و سیستم پلیمری CS/MMT/Cisplatin در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. طیف XRD مربوط به کیتوزان دو

پیک پهن در زوایای °۱۰/۶۰ و °۲۰/۰۲ نشان می‌دهد. خاک رس سدیم مونت موریلونیت نیز پیک مشخصه‌اش را در زاویه °۷/۱۳ که متناسب با فاصله بین لایه‌ای ۱/۲۴ nm است (مطابق قانون براگ $n\lambda=2d\sin\theta$) نشان می‌دهد. فاصله بین لایه‌های خاک رس مونت موریلونیت تعیین کننده مقدار جدا شدگی لایه‌های آن می باشد. این پدیده توسط آنالیز XRD قابل رویت می‌باشد. در مورد سیستم پلیمری CS/MMT/Cisplatin، پیک مشخصه مربوط به خاک رس ($2\theta=7/13^{\circ}$) ناپدید می‌شود و نشان دهنده این می‌باشد که صفحات خاک رس کاملا از هم فاصله گرفته‌اند و به اصطلاح در صفحات MMT حالت تورق رخ داده است و صفحات به‌طور اتفاقی در زمینه پلیمر توزیع شده‌اند و این باعث افزایش سطح تماس بین MMT و داروی سیس پلاتین می‌شود. بعضی از پیک-های مربوط به کیتوزان و سدیم مونت موریلونیت در سیستم CS/MMT/Cisplatin ناپدید می‌شوند که حاکی از آمورف بودن سیستم پلیمری تهیه شده می‌باشد.



شکل ۲- طیف XRD مربوط به کیتوزان (CS)، سدیم مونت موریلونیت (MMT) و سیستم پلیمری CS /MMT/Cisplatin

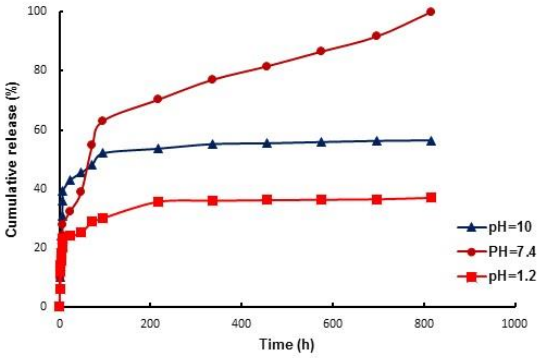
برای بررسی اثر مقدار خاک رس در سیستم‌های رهایش دارو، مطالعات رهایش از فرمولاسیون‌های مختلف تهیه شده در محلول بافر pH=۷/۴ انجام گرفت. پروفایل رهایش دارو از این سیستم‌ها بر حسب زمان در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- پروفایل رهایشی سیستم‌های مختلف رهایشی داروی سیس پلاتین بر پایه کیتوزان و سدیم مونت موریلونیت با مقادیر مختلف سدیم مونت موریلونیت

نتایج بدست آمده حاکی از این مطلب است که رهایش از فرمولاسیون حاوی خاک رس MMT در مقایسه با فرمولاسیون بدون خاک رس آهسته‌تر می‌باشد. این پدیده بدلیل بین لایه‌ای شدن مولکول‌های داروی سیس پلاتین در لایه‌های سیلیکاتی MMT می-باشد که از نفوذ دارو و رهایش آن بازداری می کند. با مقایسه پروفایل رهایش دارو از فرمولاسیون‌های حاوی مقادیر مختلف MMT چنین نتیجه‌گیری می‌شود که در رهایش دارو برای کامپوزیت مربوط به پلیمر کیتوزان، فرمولاسیون حاوی ۵۰٪ MMT، بطور موثری می-تواند رهایش دارو را پایدار نگه دارد، بطوریکه در کامپوزیت مربوط به پلیمر کیتوزان زمان لازم برای رهایش ۵۰٪ دارو، در فرمولاسیون حاوی ۵۰٪ MMT حدود ۴ روز می‌باشد، که در مقایسه با سایر فرمولاسیون‌ها طولانی‌تر است.

برای بررسی تاثیر pH در رفتار رهایشی داروی سیس پلاتین از سیستم‌های رهایشی دارو، سیستم با مقدار بهینه ۵۰٪ برای MMT ، انتخاب شد و درصد رهایش دارو در محلول‌های بافر با pH های مختلف ۱/۲، ۷/۴ و ۱۰ برای این سیستم تعیین شد. نتایج بررسی تاثیر pH در میزان رهایش دارو در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ٤- تاثیر pH در رفتار رهایشی داروی سیس پلاتین از نانوکامپوزیت کیتوزان-سدیم مونت موریلونیت

مطابق نتایج بدست آمده، با افزایش pH از ۱/۲ به ۷/۴ افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان رهایش مشاهده می‌شود. نتیجه کلی به این صورت است که رهایش داروی سیس پلاتین در pH برابر ۷/۴ نسبت به pHهای ۱/۲ و ۱۰ سریعتر است. این نتیجه پیشنهاد می‌کند که سیستم حاوی ۵۰٪ MMT در صورت مصرف خوراکی، بیشترین میزان رهایش داروی سیس پلاتین را در محیط نسبتا بازی روده کوچک نشان خواهد داد.

نتیجه‌گیری

در کار پژوهشی حاضر در ابتدا کامپوزیت کیتوزان-سدیم مونت موریلونیت با روش بین لایه ای با موفقیت سنتز شد و نتایج XRD نیز این سنتز را تایید کرد. سپس سیستم های رهایش دارو بر پایه مقادیر مختلف از سدیم مونت موریلونیت و کیتوزان حاوی داروی ضدسرطان سیس پلاتین تهیه گردید. بررسی پروفایل رهایش برای فرمولاسیون‌ها نشان داد که افزودن خاک رس باعث کاهش سرعت رهایش دارو و آهسته رهش بودن آن می‌شود که به دنبال آن باعث کاهش اثرات جانبی و افزایش نیمه عمر دارو می‌شود. بررسی رهایش دارو از بهترین فرمولاسیون در محیط شبیه سازی شده اسیدی معده و بازی روده نشان داد که پروفایل رهایش وابسته به pH بوده و در صورت مصرف خوراکی دارای بیشترین رهایش در روده کوچک خواهد بود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مرتب قدردانی خود را از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان و دانشگاه تبریز بخاطر حمایتهای مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می دارند.

منابع

[1] Li, P., Wang, Y., Peng, Z., She, F., Kong, L., Development of chitosan nanoparticles as drug delivery systems for 5-fluorouracil and leucovorin blends, *Carbohyd. Polym.*, **2011**, 85: 698-704.
[2] Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S., Tamura, H., Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials-A short review, *Carbohyd. Polym.*, **2010**, 82: 227-232.
[3] Liu, Q., Apoptosis and cytotoxicity of oligo (styrene-co-acrylonitrile)-modified montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, **2011**, 51: 214-219.
[4] Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopez-Galindo, A., Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products, *Appl. Clay Sci.*, **2007**, 36: 37-50.
[5] Alam, N., Khare, V., Dubey, R., Saneja, A.,Biodegradable polymeric system for cisplatin delivery: Development, in vitro characterization and investigation of toxicity profile, *Mater. Sci. Eng. C*, **2014**, 38: 85-93.
[6] Oun, R., Plumb, J.A., Wheate, N.J., A cisplatin slow-release hydrogel drug delivery system based on a formulation of the macrocycle cucurbit [7] uril, gelatin and polyvinyl alcohol, *J. Inorg. Biochem.*, **2014**, 134: 100-105.
[7] Yan, X., Gemeinhart, R.A., Cisplatin delivery from poly (acrylic acid-co-methyl methacrylate) microparticles, *J. Control. Rel.*, **2005**, 106: 198-208.

[[[

Preparation of polymer nanocomposite based on chitosan-sodium montmorillonite for use in controlled drug release

Fahimeh Farshi Azhar [a*], Maliheh Jafarpour [b], Ali Olad [b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azerbaijan Shahid Madani University*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz*

Abstract*:*

In this work, biodegradable polymeric nanocomposites based on chitosan and sodium montmorillonite were prepared by intercalation method and then its application in the controlled release of cisplatin, an anticancer drugs, was investigated. According to the results of the XRD technique, the intercalation of the drug in the clay interlayers and the formation of nanocomposite was confirmed. The release behavior of cisplatin from this nanocomposite was investigated using the UV-Vis technique, which indicated an increase in half-life of the drug from 30 minutes to 4 days. Investigation of the pH effect on the release profile of the drug showed that this system has pH sensitivity and its highest release occurs in the biological environment of intestine (pH = 4.7).

Keywords: Nanocomposite; Chitosan; Sodium montmorillonite; Controlled drug release.

*Corresponding author: fahimeh.farshi@gmail.com

بررسی نم زدایی با جاذب غربال مولکولیMCM-48 و مقایسه آن با سیلیکاژل در شرکت پالایش گاز بیدبلند

حجت اله صدیقی نسب*[۱]، زهره سعادتی[۲]

۱- اپراتور بهره برداری شرکت پالایش گاز بیدبلند
۲- مدیر گروه دکتری شیمی دانشگاه آزاد امیدیه

چکیده: گاز طبیعی تولید شده از منابع مستقل گازی در حقیقت گاز طبیعی اشباع شده از آب و هیدروکربورهای سنگین می باشد و باید پالایش و نمزدایی گردد در عملیات نم زدایی از گاز جاذب های متفاوتی از جمله سیلیکاژل و غربال مولکولی استفاده می گردد در این پژوهش جاذب های غربال مولکولی MCM-48 و سیلیکاژل را مورد بررسی قرار داده ایم هدف این پژوهش بررسی عملکرد دو جاذب در واحدهای نم زدایی از گاز طبیعی می باشد و از آنجایی که بروز مشکلاتی نظیر انفجار و مسمومیت در آزمایشگاه در صورت استفاده از گاز طبیعی تقریبا بدیهی است لذا از جریان هوا که دارای خواص فیزیکی نزدیکی به گاز طبیعی می باشد به عنوان گاز مرطوب استفاده شده است و فقط در یک مورد آزمایش از گاز طبیعی استفاده شده است در آزمایش ها درصد جذب سیلیکاژل ۳۹/5٪ و غربال مولکولی ۱۷٪ و غربال مولکولی MCM-48 مقدار ۱۱٪ بدست آمد که نشان می دهد جذب سیلیکاژل بهتر از غربال مولکولی است .

واژه های کلیدی: جاذب متخلخل،جاذب غربال مولکولی،MCM-۴۸ ،سیلیکاژل

مقدمه

گاز طبیعی تولید شده از منابع مستقل گازی یا از چاههای نفتی در حقیقت گاز طبیعی اشباع شده از آب و هیدروکربورهای سنگین می باشد انتقال گازهای غنی به علت اشباع بودن آن یا بخار آب در سیستم های فرآورشی در مسیر شیرهای کنترل و...با خطر بروز مشکلات زیادی همراه است علاوه براین تقطیر آب در طول خطوط لوله انتقال گاز ، علاوه برایجاد افت فشار زیاد باعث بروز سائیدگی مکانیکی و همچنین خوردگی شیمیایی داخلی در آنها می شود که در نتیجه جهت جلوگیری از این پدیده باید عملیات نم زدایی در پالایشگاههای گاز انجام بگیرد که در آنجا از جاذب های متفاوتی از جمله غربال ملکولی و سیلیکاژل استفاده می گردد در این پژوهش غربال مولکولی و سیلیکاژل را بصورت تجربی مورد بررسی قرار داده ایم.

۱-دلایل شیرین سازی گاز ترش و نم زدایی:

۱-۱- جدا کردن سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن

علاوه بر جدا کردن آب ، نفت یکی از مهمترین بخش های فرآوری گاز جدا کردن دی اکسید کربن و گوگرد می باشد[1] گازهایی که از منابع نفتی حاصل می شوند ، عمدتا حاوی مقادیر متفاوتی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن هستند . این گاز طبیعی به دلیل بوی بد حاصل از محتویات گوگردی آن «گازترش»نامیده می شود [3].گاز ترش به علت محتویات گوگردی آن که می تواند برای تنفس بسیار خطرناک و سمی باشد گاز نامطلوبی بوده و به شدت باعث خوردگی می شود . علاوه بر این گوگرد موجود در گاز ترش می تواند استخراج شود و به عنوان محصول جانبی به فروش برسد[4] .هیدروژن سولفوره گاز بسیار سمی و اسیدی است : گازی بیرنگ با بوی تخم مرغ گندیده –بی نهایت سمی –قابل اشتعال –سنگینتر از هواست[5] . So2 با دانسیته ۱/۱۸۹ و در سطوح تحتانی و چاله ها تجمع می یابد . با شعله های آبی می سوزد و تولید دی اکسید گوگرد می کند قابل حل در آب و هیدروکربنهای مایع است و بتدریج اثرات خوردگی بر روی فلزاتی نظیر فولاد دارد فوق العاده آتشگیر است و در هنگام تعمیرات پالایشگاه می بایست مطابق با دستورالعملهای ایمنی اجرا شود[6] .

۱-۲- خوردگی :

جلوگیری از خوردگی خطوط لوله و تاسیسات از اهمیت بسیار بالایی در صنعت نفت برخوردار است چون از نظر اقتصادی ضررهای جبران ناپذیر به این صنعت خواهد زد[7].

۲-روشهای نم زدایی

نم زدایی معمولا به چهار روش صورت می گیرد[8] :

الف -فشرده سازی :

در این روش گاز توسط کمپرسور فشرده شده و سپس توسط یک سیستم خنک کننده سرد می شود . پس از مایع شدن بخارات آب جداسازی صورت می گیرد .

ب- شیمیایی:

در این روش رطوبت گاز توسط یک مایع از گاز جدا می شود . گلایکول از مهمترین موادی است که در این مورد به کار می رود .

ج- فیزیکی :

جداسازی رطوبت گاز توسط یک جامد فعال را گویند . سیلیکاژن موبیل سوربید ، اکسید آلومینیوم و غربال ملکولی مهمترین جاذب ها هستند .

د- تبرید(سرد سازی) :

در این روش گاز مرطوب در اثر تبادل حرارت با یک ماده سرد شده و بخارات کندانس شده از گاز جدا می گردند . این عمل ممکن است در چند مرحله صورت گیرد[9]

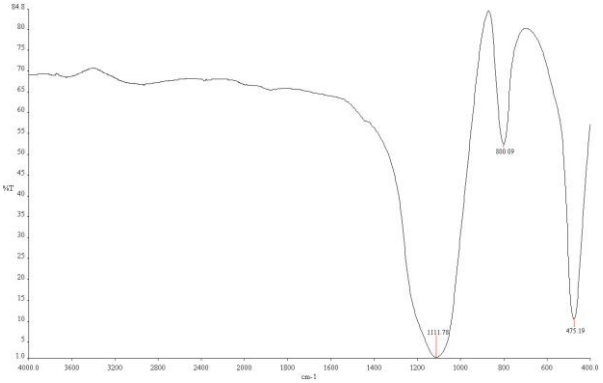
بخش تجربی

۱-سنتز جاذب MCM-48 :

ابتدا (TEOS) به مقدار 6/33 mL به عنوان منبع سیلیس بصورت قطره قطره به ۶/۷۱۲ گرم (CTAB) به عنوان سورفکتانت اضافه شود و مقدار ۰/۵۷ گرم (NAOH۱) سود به عنوان منبع قلیایی و مقدار ۰/۱۲ گرم سدیم فلوراید (NAF) را اضافه کرده و در نهایت مقدار 30ML آب مقطر را به مخلوط اضافه کرده و به مدت یک ساعت بر روی همزن قرار

[1]- NAOH : Sodium hydroxide

داده تا ترکیب ها خوب مخلوط شوند و محصول را روی شیشه ساعت ریخته و به مدت ۷۲ ساعت با دمای $383°K$ درون دستگاه آون قرار می دهیم بعد محصول را روی کاغذ صافی ریخته و با آب مقطر شسته شود و در ادامه محصول را توسط دستگاه قیف بوخنر خشک کرده و محصول را به مدت یک ساعت درون دستگاه آون با دمای $373°K$ قرار داده و در آخر محصول را به مدت ۵ ساعت با دمای $823°K$ درون کوره قرار می دهیم [10].



شکل ۱- طیف IR جاذب MCM-۴۸

۲-آزمایش جذب رطوبت توسط جاذب ها با جریان هوایی مرطوب:

برای انجام آزمایشات مربوطه یک سیستم آزمایشگاهی به کار گرفته شده است که از این سیستم می توان برای جذب بخار آب از گاز و همچنین احیای جاذب اشباع شده استفاده کرد (شکل شماره ۴) با توجه به اینکه هدف این پژوهش بررسی عملکرد دو جاذب غربال مولکولی و سیلیکاژل در واحد های نم زدایی پالایشگاههای گاز طبیعی می باشد و از آنجایی که بروز مشکلاتی نظیر انفجار مسمومیت در آزمایشگاه در صورت استفاده از گاز طبیعی تقریباً بدیهی است لذا از جریان هوا که دارای خواص فیزیکی نزدیکی به گاز طبیعی می باشد به عنوان گاز مرطوب استفاده شده است و فقط در یک مورد گرفتن درصد جذب غربال مولکولی و سیلیکاژل با گاز طبیعی در واحد تصفیه گاز مطابق با شکل شماره اقدام گردید و در بقیه موارد از جریان هوا استفاده شده است .

در این سیستم از وسایل و دستگاههای مختلفی استفاده شده است که عبارتند از : دستگاه آون –دبی سنج –ترازو – دماسنج-بابلر –جاذب سیلیکاژل – جاذب غربال مولکولی – دسیکاتور –فشار سنج- کمپرسور هوا-شیرهای تنظیم کننده فشار –آب مقطر

نمونه را در ظرف مخصوص (حرارت بالا) قرار داده و بمدت ۲ ساعت در دمای $240°C$قرار می دهیم سپس ظرف محتوی نمونه را مدتی در دسیکاتور قرار می دهیم تا سرد شود و بعد از سرد شدن نمونه یک عدد بابلر خالی را با ترازو وزن می کنیم سپس نمونه را در بابلر ریخته و مجدداً وزن می کنیم و اختلاف این دو یعنی بابلر خالی و بابلر حاوی نمونه وزن خالص نمونه را مشخص می کند و بعد بابلر حاوی نمونه و یک بابلر حاوی آب را در دستگاه آون قرار داده و دما و فشار مورد نظر را تنظیم می کنیم سپس بعد از مدت زمان دلخواه مثلاً هر دو ساعت بابلر حاوی نمونه را وزن می کنیم تازمانی این کار را ادامه می دهیم تا وزن بابلر حاوی نمونه ثابت و یا کم شود و در نهایت اختلاف وزن آخرین مرحله را از اولین مرحله کم کرده و بر وزن نمونه خالص تقسیم کرده و در عدد ۱۰۰ ضرب می کنیم تا درصد جذب بدست آید .

آزمایش با دمای هوای ۵۰ درجه سانتیگراد و فشار $0/1psi$ انجام گردید .



شکل ۲- آزمایش جذب رطوبت با جریان هوای مرطوب

۳-آزمایش جذب رطوبت توسط جاذب ها با جریان گاز طبیعی:

برای آزمایش با گاز طبیعی در این روش از نشان دهنده سطح مایع مربوط به درام ۵ گاز طبیعی با فشار پایین گرفته شد و دو

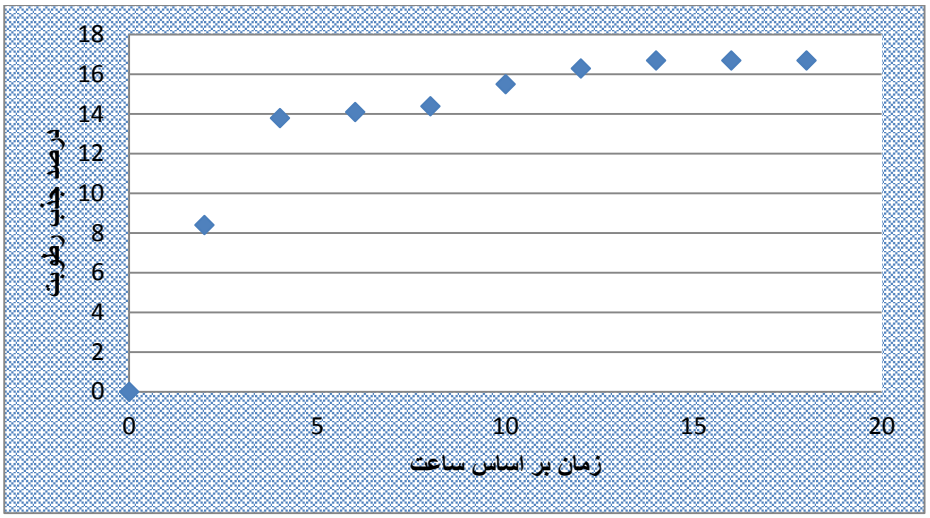
شیر تنظیم هوا (گاز) به دو سر بابلر های حاوی نمونه متصل گردید مطابق شکل زیر و جذب رطوبت از گاز شیرین انجام گردید .



شکل ۳- آزمایش جذب رطوبت با جریان گاز طبیعی

زمان	نمونه خالص	وزن با بلر خالی	وزن بابلر پر	وزن رطوبت جذب شده	درصد جذب رطوبت
–	۱۸۷/۲	**۲۰۵/۷**	۳۹۲/۹	۰	۰
۲	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۰۸/۸	۱۵/۹	۸/۴
۴	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۱۸/۸	۲۵/۹	۱۳/۸
۶	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۱۹/۳	۲۶/۴	۱۴/۱
۸	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۲۰	۲۷/۱	۱۵/۵
۱۰	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۲۲	۲۹/۱	۱۶/۳
۱۲	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۲۳/۶	۳۰/۷	۱۶/۷
۱۴	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۲۲/۳	۳۱/۴	۱۶/۷
۱۶	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۲۴/۳	۳۱/۴	۱۶/۷
۱۸	۱۸۷/۲	۲۰۵/۷	۴۲۳/۳	۳۱/۴	۱۶/۷

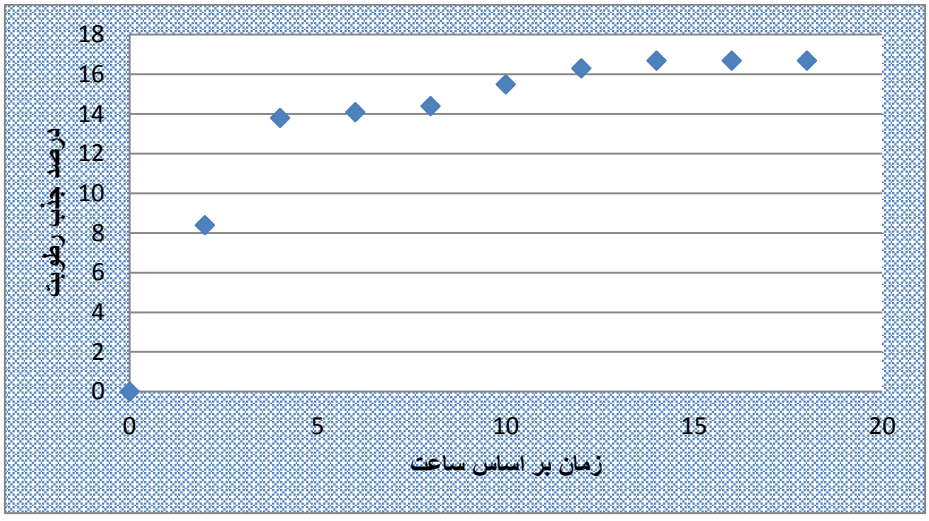
جدول شماره ۱- مقدار جذب رطوبت توسط غربال مولکولی 3A



نمودار ۱- مقدار جذب رطوبت توسط غربال مولکولی 3A

زمان	وزن نمونه خالص	وزن با بلر خالی	وزن بابلر پر	وزن رطوبت جذب شده	درصد جذب
۰	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۵۵/۴	۰	–
۲	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۱/۶	۶/۲	۱
۴	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۳/۶	۸/۲	۱۳
۶	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۴/۴	۹	۱۴/۷
۸	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۴/۸	۹/۴	۱۵/۳
۱۰	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۵	۹/۶	۱۵/۶
۱۲	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۵/۲	۹/۸	۱۶
۱۴	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۵/۸	۱۰/۴	۱۷
۱۶	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۵/۸	۱۰/۴	۱۷
۱۸	۶۱/۲	۲۹۴/۲	۳۶۵/۸	۱۰/۴	۱۷

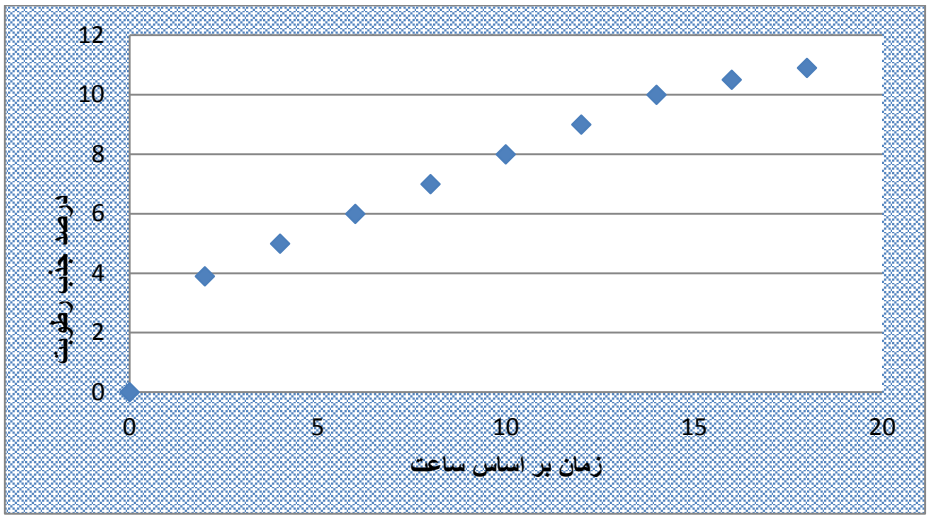
جدول شماره ۲- : مقدار جذب رطوبت توسط غربال مولکولی 5A



نمودار ۲- مقدار جذب رطوبت توسط غربال مولکولی 5A

زمان	وزن نمونه خالص	وزن با بلر خالی	وزن بابلر پر	وزن رطوبت جذب شده	درصد جذب رطوبت
۰	۵۰/۲	۲۹۷	۳۴۷/۲	۰	۰
۲	۵۰/۲	۲۹۷	۳۴۹/۲	۲	۳/۹
۴	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۰/۲	۳	۵
۶	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۰/۷	۳/۵	۶
۸	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۱/۲	۴	۷
۱۰	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۱/۴	۴/۲	۸
۱۲	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۱/۸	۴/۶	۹
۱۴	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۲/۳	۵/۱	۱۰
۱۶	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۲/۵	۵/۳	۱۰/۵
۱۸	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۲/۸	۵/۶	۱۱
۲۰	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۲/۸	۵/۶	۱۱
۲۲	۵۰/۲	۲۹۷	۳۵۲/۸	۵/۶	۱۱

جدول شماره ۳- مقدار جذب غربال مولکولی MCM-٤٨

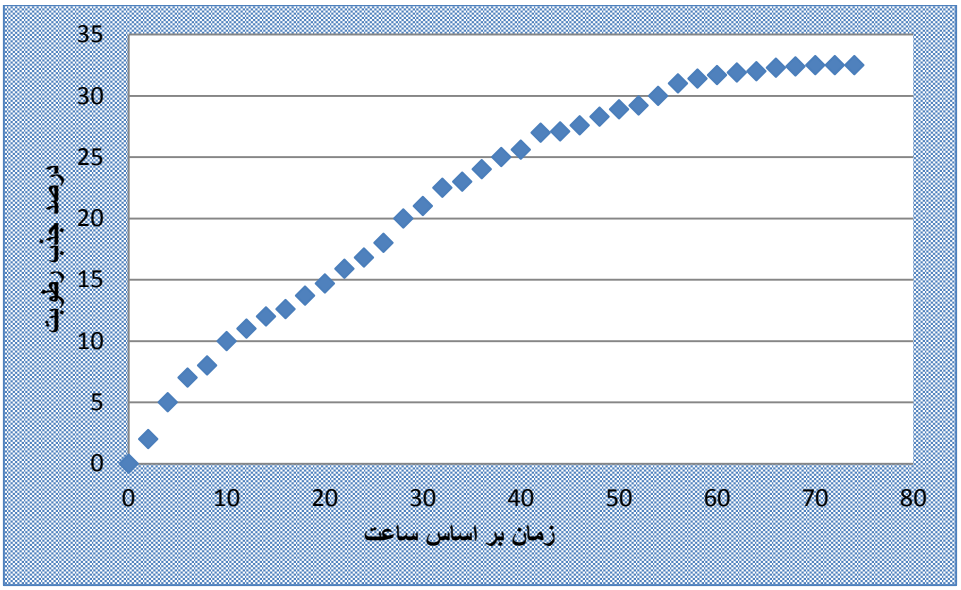


نمودار ۳- مقدار جذب رطوبت توسط غربال مولکولی MCM-48

زمان	وزن نمونه خالص	وزن بابلر خالی	وزن بابلر پر	وزن رطوبت جذب شده	درصدجذب رطوبت
۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۴۸۳/۵	۰	۰
۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۴۸۷/۳	۳/۸	۲
۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۴۹۳	۹/۵	۵
۶	۱۸۶/۵	۲۹۷	۴۹۶/۴	۱۲/۹	۷
۸	۱۸۶/۵	۲۹۷	۴۹۹/۳	۱۵/۸	۸
۱۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۰۲/۶	۱۹/۱	۱۰
۱۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۰۲/۴	۲۰/۵	۱۱
۱۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۰۵/۸	۲۲/۳	۱۲
۱۶	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۰۷	۲۳/۵	۱۲/۶
۱۸	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۰۹/۲	۲۵/۷	۱۳/۷
۲۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۱۱	۲۷/۵	۱۴/۷
۲۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۱۳/۲	۲۹/۷	۱۵/۹
۲۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۱۵	۳۱/۵	۱۶/۸
۲۶	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۱۷۱	۳۳/۶	۱۸
۲۸	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۲۲/۶	۳۹/۱	۲۰
۳۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۲۳/۷	۴۰/۲	۲۱
۳۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۲۵/۵	۴۲	۲۲/۵
۳۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۲۷/۲	۴۳/۷	۲۳
۳۶	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۲۹/۴	۴۵/۹	۲۴
۳۸	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۰/۹	۴۷/۴	۲۵
۴۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۱/۴	۴۷/۹	۲۵/۶
۴۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۳/۸	۵۰/۳	۲۷
۴۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۴/۱	۵۰/۶	۲۷/۱
۴۶	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۵	۵۱/۵	۲۷/۶
۴۸	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۶/۳	۵۲/۸	۲۸/۳
۵۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۷/۵	۵۴	۲۸/۹

۵۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۸/۱	۵۴/۶	۲۹/۲
۵۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۳۹/۸	۵۶/۳	۳۰
۵۶	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۱/۵	۵۸	۳۱
۵۸	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۲/۲	۵۸/۷	۳۱/۴
۶۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۳/۷	۵۹/۲	۳۱/۷
۶۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۳/۱	۵۹/۶	۳۱/۹
۶۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۳/۴	۵۹/۹	۳۲
۶۶	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۳/۸	۶۰/۳	۳۲/۳
۶۸	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۴	۶۰/۵	۳۲/۴
۷۰	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۴/۲	۶۰/۷	۳۲/۵
۷۲	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۴/۲	۶۰/۷	۳۲/۵
۷۴	۱۸۶/۵	۲۹۷	۵۴۴/۲	۶۰/۷	۳۲/۵

جدول شماره ٤- مقدار جذب رطوبت توسط سیلیکاژل WS

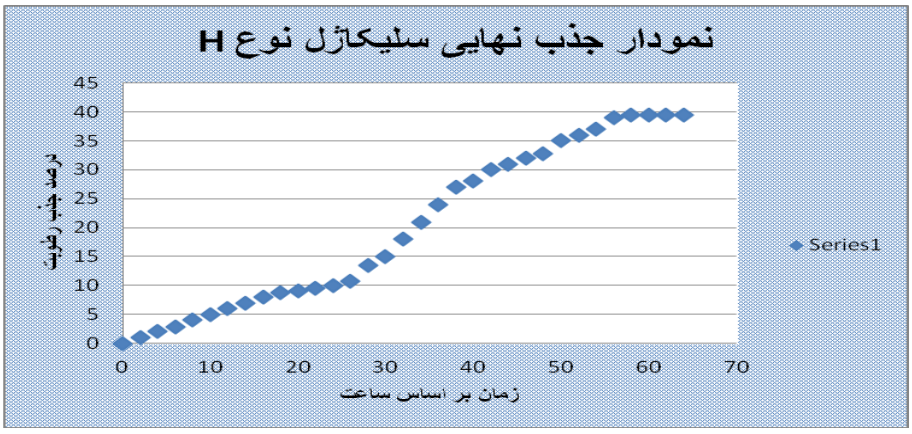


نمودار ٤-مقدار جذب رطوبت توسط سیلیکاژل نوع WS

زمان	وزن نمونه خالص	وزن بابلر خالی	وزن بابلر پر	درصد رطوبت جذب شده	درصدجذب رطوبت
۰	۱۹۱/۵	۳۰۳	۴۹۴/۵	۰	۰
۲	۱۹۱/۵	۳۰۳	۴۹۷	۲/۵	۱
۴	۱۹۱/۵	۳۰۳	۴۹۸/۴	۳/۹	۲
۶	۱۹۱/۵	۳۰۳	۴۹۹/۹	۵/۴	۲/۸
۸	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۰۲/۷	۸/۲	۴
۱۰	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۰۵/۱	۱۰/۶	۵
۱۲	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۰۶/۸	۱۲/۳	۶
۱۴	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۰۸/۳	۱۳/۸	۷
۱۶	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۱۰	۱۵/۵	۸
۱۸	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۱۱/۲	۱۶/۷	۸/۷
۲۰	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۱۲	۱۷/۵	۹
۲۲	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۱۲/۸	۱۹/۶	۹/۵
۲۴	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۱۴/۱	۲۰/۵	۱۰
۲۶	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۱۵	۲۵/۸	۱۰/۷
۲۸	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۲۰/۳	۳۰/۲	۱۳/۴
۳۰	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۲۴/۷	۳۵/۹	۱۵
۳۲	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۳۰/۴	۴۰/۸	۱۸
۳۴	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۳۵/۳	۴۶/۵	۲۱
۳۶	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۴۱	۵۲/۸	۲۴

۳۸	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۴۷/۳	۵۴/۷	۲۷
۴۰	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۴۹/۲	۵۸/۲	۲۸
۴۲	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۵۲/۷	۵۹/۵	۳۰
۴۴	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۵۴	۶۱/۷	۳۱
۴۶	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۵۶/۲	۶۲/۹	۳۲
۴۸	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۵۷/۴	۶۷/۲	۳۲/۸
۵۰	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۶۱/۷	۶۹/۵	۳۵
۵۲	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۶۴/–	۷۱/۶	۳۶
۵۴	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۶۶/۱	۷۴/۹	۳۷
۵۶	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۶۹/۴	۷۵/۵	۳۹
۵۸	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۷۰	۷۵/۸	۳۹/۴
۶۰	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۷۰/۳	۷۵/۸	۳۹/۵
۶۲	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۰۷/۳	۷۵/۸	۳۹/۵
۶۴	۱۹۱/۵	۳۰۳	۵۰۷/۳	۷۵/۸	۳۹/۵

جدول ۵- درصد جذب سیلیکاژل نوع H



نمودار ۵- مقدار جذب رطوبت توسط سیلیکاژل نوع H

نوع جاذب	درصد جذب
سیلیکاژل H	39/5
سیلیکاژل WS	32/5
غربال مولکولی 3A	۱۶/۷
غربال مولکولی 5A	۱۷
غربال مولکولی MCM-48	۱1

جدول شماره ٦- درصد جذب نهایی انواع جاذب ها

۳-نم زدایی با جاذب غربال مولکولی و سیلیکاژل با گاز :

در این آزمایش از نشان دهنده سطح مایع مربوط به درام شماره ۵ که در این مرحله گاز قبل از ورود به برجهای نمزدا قرار دارد یک انشعاب گرفته و توسط دوشیر کنترل کننده فشار آن را پایین آورده و دو بابلر حاوی نمونه را به آن متصل کرده و در سه زمان ۲و۴و۶ ساعت جذب را مورد بررسی قرار داده و نتایج مطابق با جدول زیر بدست آمد.

نوع جاذب	درصد جذب		
	۲ ساعت	۴ ساعت	۶ ساعت
غربال مولکولی	%1	%1/5	%2
سیلیکاژل	٪1/72	٪2	٪2/82
MCM-48	%0/2	%0/5	%0/7

جدول شماره ۷- مقدار جذب رطوبت انواع جاذب با جریان گاز طبیعی

نتایج و بحث

۱-سیلیکاژل از غربال مولکولی MCM-48 جذب بهتری دارد .

۲-قیمت سیلیکاژل بسیار ارزانتر از غربال مولکولی است .

۳-غربال مولکولی برخلاف سیلیکاژل گاز با دمای بالاتر از ۵۰درجه سانتی گراد را نیز خشک

می کند و در مقابل گاز ترش هم قادر به جذب آب است و توانایی جداسازی میعانات گازی را به خوبی دارد.

۴-در پدیده کری اور غربال مولکولی از بین نمی رود و توانایی جذب آب را دارد .

ردیف	نوع جاذب	درصد جذب رطوبت از هوای مرطوب
1	غربال مولکولی MCM_48	۱۱
2	غربال مولکولی۳ A	۱۶/۷
3	غربال مولکولی ۵A	17
4	سیلیکاژل نوع H	39/5
5	سیلیکاژل نوع ws	32/5
6	موبیل سوربید	۳۳
7	بوکسیت فعال	10
8	آلومینای فعال نوع R	۱۴-۱۶
9	آلومینای فعال نوع H	۲۲-۲۵

جدول ۸- مقایسه‌ی بین نتایج بدست آمده در این پژوهش و سایر تحقیقات

منابع :

[۶]: مسگریان ، رضا ، ۱۳۸۹ ، اصول نم زدایی با گاز طبیعی ، انتشارات شرکت ملی گاز ایران ، ۸۲-۶۸

[۷] جباری ، غلامحسین ، بیژن هنروز ، لیدا یوسفی و مجتبی رضایی ۱۳۹۱ مطالعه تجربی فرآیند رطوبت زدایی گاز ، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران ، تهران : دانشگاه صنعتی شریف

[۸] رضوی دشتی ، سیده نسیبه ، ۱۳۸۹ ، بررسی تاثیر گاز ورودی بر میزان جذب آب برج مولکولارسیو ، کارشناسی ارشد ، دانشگاه تربیت مدرس ۱۸-۱۶

[۹] فیض آبادی ، رضا ، افشین صفایی پور ، ۱۳۸۶ ، اصول مهندسی فرآیند

[۱۰] رابع ، فاطمه ، ۱۳۹۴ ، مطالعه حذف فنل توسط جاذب غربال مولکولی MCM-48

1 . F.C. Riesenfeld, A.L.Kohl , "Gas Purification" , Second Edition, 1998

2 . Katz, etc. , " Handbook of Natural Gas Engineering" , Fifth Edition, 1980 , MCGRAW-HILL Company.

3 . Hydrocarbon Processing Magazine , NO . 12-199, 1980-2008.

4. Oil and Gas Journal, NO.12-199 , 1980-2009 .

5 . Gas Engineers Handbook , Alex Marks Industrial, Press Inc. New York.

Main Title; study of the dehydration with adsorption molecular sieve mcm-48 and compare it with silicagel in gas refining company Bid Boland

Sedighi nasab, hojatollah[a], saadati, zohreh[b]*

[a] *(bid boland gas refinigcompany,operation management department, gas dehydration unit)*

[b] *(*Director of the Ph.D. Department of Chemistry at Omidieh University*)*

Abstract*:*

Natural gas produced from independent gas resources in the natural gas is saturated with water and heavy Hydrocarbure and must be refined and Dehumidification.
The dehydration of the gas-absorbing operations ranging from silicagel and molecular sieves are used.
In this study, molecular sieve adsorbents MCM-48 and silicagel we have examined.
Considering that the aim of this study was to evaluate the performance of two units of the dehydration of natural gas is absorbent And because of problems such as an explosion and poisoning in the lab for use of natural gas is almost self-evident , The air flow that has physical properties close to natural gas is used as a wet gas and natural gas should be used only in a case of testing.
In these experiments, absorption silicagel 39/5% and 17% molecular sieves and molecular sieves MCM-48 value was 11% better than the molecular sieve is that the show attracted silicagel

Keywords: porous adsorbent 1 molecular sieve adsorbents 2; MCM-48 3; silicagel 4

*sedighi nasab, hojatollah: sedighi.hojat@gmail.com

تهیه‌ی الکترود کاتد کربنی سازگار با محیط زیست به منظور استفاده در سل‌های خورشیدی پروسکایتی

لیلا حاجی‌خان‌میرزایی [*۱]، هاشم شهروس‌وند [۱]، ساراطریقی [۲]

۱- گروه شیمی ،دانشگاه زنجان ، زنجان ، ایران
۲- دانشکده پتروشیمی ، موسسه پلیمر و پتروشیمی ایران ، تهران ، ایران

چکیده: *ویژگی‌های منحصربفردی چون فراوانی و دردسترس بودن ، قیمت مناسب و سازگار محیط زیست بودن به همراه خواص الکتریکی و اپتیکی، مواد کربنی ومشتقات آن را به‌عنوان یک الکترود پرکاربرد در سلولهای خورشیدی مورد توجه قرار می‌دهد. در این مقاله خمیر کربنی به عنوان الکترود کاتد به منظور استفاده در سلولهای خورشیدی پروسکایتی با استفاده از فرایندهای قابل پرینت کردن ساخته و مورد بررسی قرار گرفتند این روش ها که* بر پایه استفاده از مواد طبیعی همچون برگ کاج و گیاه کتیرا به عنوان ماده چسبنده مورد استفاده قرا گرفتند ، علاوه بر سادگی ، از نظر زیست محیطی هم قابل توجه اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنایز پراش اشعه ایکس تنوع اندازه ذرات ، مورفولوژی و لایه بندی هر یک از روش های بکار گرفته را نشان می دهد. از نتایج این تحقیق به منظور ساخت الکترودهای کاتد بر پایه کربن طبیعی در سلولهای خورشیدی پروسکایتی بهره برداری خواهد شد.

واژه های کلیدی: *الکترود کربن شمارشگر، مواد کربنی، سلول‌های خورشیدی پروسکایت*

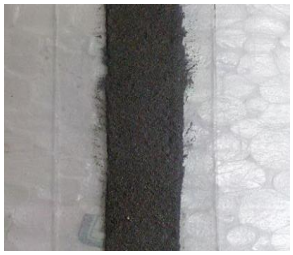
مقدمه

پروسکایت هالید آلی فلزی $CH_3NH_3PbI_3$ اولین بار در سال ۲۰۰۹ به منظور استفاده در سلولهای خورشیدی فوتوولتایی که معروف به سلولهای خورشیدی پروسکایتی هستند توسط کوجیها و همکارانش معرفی گردید [۱]. با این‌حال سل‌های خورشیدی پروسکایتی $CH_3NH_3PbI_3$ به‌عنوان جاذب نور تا سال ۲۰۱۲ مورد توجه زیادی قرار نگرفت تا زمانیکه راندمان تبدیل آن‌ها در حضور انتقال دهنده حفره (HTM) با نام تجاری Spiro-OMeTAD به حدود ۱۰٪ رسید [۲،۳]. در سال‌های اخیر سلول-های پروسکایتی زیادی با روش‌های مختلف مانند رسوب متوالی و رسوب بخارگزارش شده است به طوریکه بالاترین میزان راندمان در سال ۲۰۱۵ به ۲۰/۱٪ رسید [۴]. تکامل سریع سلول-های خورشیدی پروسکایتی از ویژگی‌های ذاتی $CH_3NH_3PbI_3$ مانند باند گپ مستقیم، ضریب جذب بالا، تحرک حامل بار، طول پراکندگی و نشر بالا، انتقال بار دو قطبی ناشی می‌شود. علیرغم پیشرفت سریع در راندمان این سلول‌ها، مشکلات زیادی برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی همچنان وجود دارد که مانع کاربرد عملی آن‌ها می‌شود که عبارتند از: قیمت بالای HTM و فرایند رسوب بخار گرمایی. بیشتر سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بسیار کارآمد، حاوی HTM گران قیمت است که عمدتا هزینه‌های تولید را افزایش می‌دهد. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی فاقد HTM این مشکلات را تا حدودی مرتفع می-کنند. به عنوان مثال، ایتگار و همکارانش اولین بار سل خورشیدی $TiO_2/CH_3NH_3PbX_3$ با راندمان ۵/۵٪ بدون HTM سنتز کردند [۵]. منگ و همکارانش هم همچنین سلول خورشیدی بدون HTM گزارش کردند و تایید کردند که سلول $TiO_2/CH_3NH_3PbX_3/Au$ یک سلول چند اتصالی می‌باشد [۶]. به دلیل عملکرد خوب طلا، در سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون HTM از طلا به عنوان الکترود کاتد استفاده می‌شود. اما الکترود کاتد طلا توسط رسوب بخار گرمایی خلا ساخته می‌شود

که این فرایند پیچیده و دشواری می‌باشد. امروزه طلا هنوز بهترین ماده برای الکترود پشتی در سلول‌های خورشیدی پروسکایت فاقد HTM می‌باشد که دلیل آن هدایت الکتریکی بالا و سازگاری عملکرد آن با پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ می‌باشد. اما از طرفی سلول‌های پروسکایتی فاقد HTM که بر پایه خمیر کربنی ساخته می شوند به دلیل مزایایی چون کم هزینه بودن، فراوانی آن، سازگار با محیط زیست و پایدار بودن آن مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند علاوه بر قیمت پایین کربن ، از ویژگی های منحصربفرد تابع کار حدود ۵eV- است که بسیار نزدیک به طلا ۵/۱eV- می‌باشد [۷]. از طرفی رسانایی کربن تا حدودی پایین می‌باشد به همین دلیل از گرافیت برای افزایش رسانایی استفاده می-گردد.گرافیت به دلیل مزایایی مانند میزان هدایت الکتریکی بالا و قیمت مناسب در سالهای اخیر از پرکاربردترین ماده افزودنی برای افزایش هدایت در خمیر کربنی می‌باشد. با افزایش درصد گرافیت چسبندگی به سطح کاهش می‌یابد که این کاهش میزان چسبندگی به سطح را می‌توان اینگونه توجیه کرد: از آنجاییکه پلیمر اضافه شده به مخلوط کربن و گرافیت باعث چسبندگی آن می شود، افزایش ذرات گرافیت در ساختار پلیمر باعث می‌شود گروه‌های عاملی با سطح پیوند برقرار نکنند و در نتیجه به سمت ذرات گرافیت جذب فیزیکی گردند که این اثر توجیه کننده کاهش چسبندگی به سطح است [۸]. در این مقاله خمیر کربن به روش‌های ساده و مقرون به صرفه تهیه گردید تصاویر میکرسکوپ الکترونی و پراش اشعه ایکس خمیر های کربنی بدست آمده مورد شناسایی و مطالعه قرا گرفت. در اینجا برای تهیه کربن از پیرولیز گیاه کاج استفاده و برای ایجاد چسبندگی نیز از گیاه کتیرا استفاده شده است (واکنش کاملا سبز).

بخش تجربی

برای تهیه نمونه شماره ۱ که حاوی کربن بلک خریداری شده و ژل کتیرا به عنوان چسبنده می‌باشد ۱ گرم از کربن را با مقدار مناسب آب مقطر در هاون مخلوط شد وسپس برای ایجاد چسبندگی بین ذرات کربن از ۰/۳ گرم ژل کتیرا استفاده گردید (برای تهیه ژل کتیرا مقدار مناسب از برگ کتیرا در داخل آب جوش ریخته می‌شود و بعد یک شبانه روز ژل کتیرا آماده می-گردد). خمیر همگن بدست آمده از طریق روش داکتر بلد روی شیشه قرار گرفت در انتها نمونه به مدت نیم ساعت در دمای ۱۰۰ درجه قرار می گیرد تا به عنوان کاتد در سلولهای پروسکایتی مورد استفاده قرارگیرد. برای تهیه نمونه شماره ۲، خمیر کربن حاصل از پیرولیز درخت کاج استفاده گردید. این گیاه تحت گاز نیتروژن در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۵ دقیقه قرار می‌گیرد و بعد از سرد شدن در هاون پودر می‌گردد سپس یک گرم از این کربن با مقدار مناسب آب مخلوط گردید و بعد از مخلوط شدن در هاون برای ایجاد چسبندگی بین ذرات از ژل کتیرا به اندازه ۰/۳ گرم استفاده گردید خصوصیت نامطلوب الکترودهای خمیر کربن حضور اکسیژن حبس شده در خمیر می‌باشد که به همراه ذرات کربن وجود دارد یا در جریان تهیه خمیر در آن وارد می شود برای حل این مشکل به خمیر کربن چند قطره روغن اضافه می‌کنیم و بعد خمیر کربن روی سطح قرار می‌گیرد. نمونه شماره ۳ نیز همانند روش مربوط به نمونه شماره ۱ تهیه گردید با این تفاوت که در آن از تریتون ایکس ۱۰۰ (۰/۰۳ ml) به‌عنوان چسبنده استفاده گردید. برای تهیه نمونه شماره ۴، الکترود خمیر کربن با نسبت ۱ به ۳ از کربن و گرافیت نیز تهیه گردید. در این روش نیز از ژل کتیرا برای چسبندگی استفاده شد (شکل ۱).



شکل ۱- الکترود کاتد تهیه شده از کربن و گرافیت (۳:۱) (نمونه ٤)

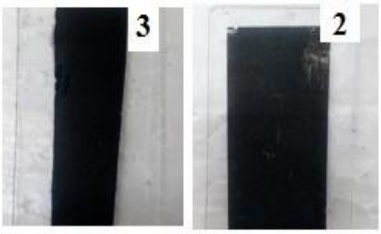
نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: الکترودهای کربن تهیه شده

نمونه	نوع کربن به کار رفته	نوع چسبنده
۱	کربن بلک خریداری شده	ژل کتیرا
۲	کربن بدست آمده از پیرولیز گیاه کاج	ژل کتیرا
۳	کربن بلک خریداری شده	تریتون
۴	نسبت یک به سه کربن بلک خریداری شده و گرافیت	ژل کتیرا

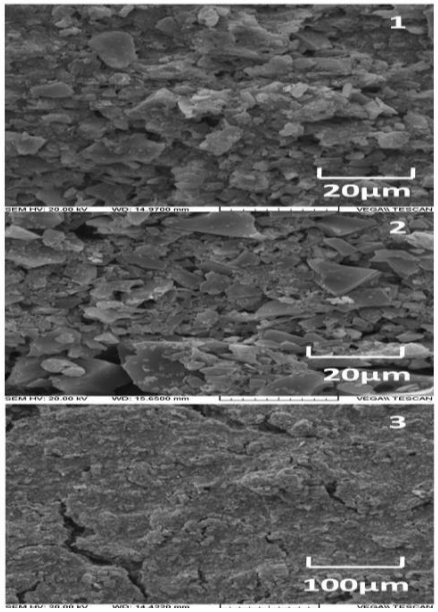
نتیجه‌گیری

پس از بررسی ظاهری الکترود های تهیه شده بر روی شیشه ، می توان با اطمینان، تفاوت قابل مشاهده‌ای در رنگ و بافت الکترودهای بدست آمده از کربن بلک خریداری شده و کربن بدست آمده از پیرولیز را تایید کرد. رنگ الکترود کربن بدست آمده از پیرولیز تیره‌تر و بافت آن نرمتر می‌باشد (شکل۲). برای مقایسه اثر ماده چسبنده روی ساختار الکترود کربنی نمونه‌ها با هر دو نوع چسبنده (ژل کتیرا و تریتون ایکس ۱۰۰) تهیه گردیدند.



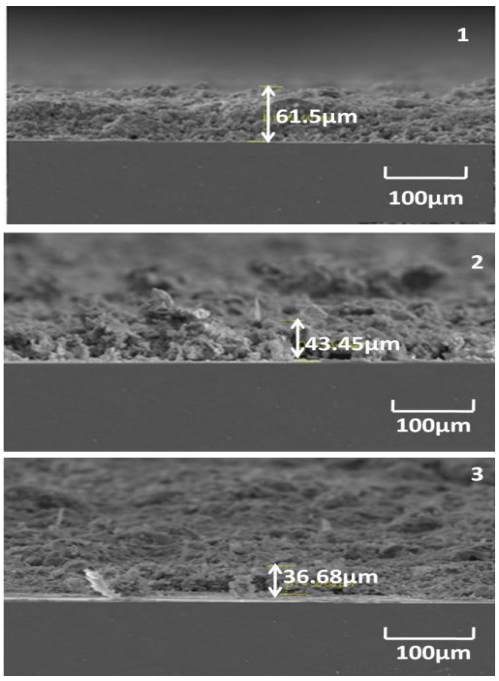
شکل ۲- الکترودهای کاتد تهیه شده و پرینت شده روی شیشه برای نمونه های ۲ و ۳

مورفولوژی سطح با استفاده از تصاویر SEM (شکل ۳) مورد بررسی قرار گرفت. الکترود کربنی ۱ که شامل کربن بلک و ژل کتیرا می‌باشد دارای اندازه ذرات حدود ۸۵۳ نانومتر می‌باشد که به‌صورت تقریبا یکنواخت، بی شکل و فشرده روی سطح قرار گرفته است اندازه ذرات در این الکترود کوچک‌تر از بقیه الکترودهای کربنی و به صورت لایه‌ای می‌باشد. در الکترود ۲ اندازه ذرات درشت و غیر یکنواخت در رنج تقریبی ۳/۷۲-۰/۷۲۸ میکرون و نیز شکل ذرات شبه صفحه‌ای می‌باشد فشردگی در این الکترود کمتر و منافذ خالی در آن بیشتر از الکترود ۱ می‌باشد بنابراین مساحت سطح در الکترود ۱ بزرگتر می‌باشد که مورفولوژی، مساحت سطح و فشردگی ذرات بر روی عملکرد کاتد تاثیر خواهد گذاشت.

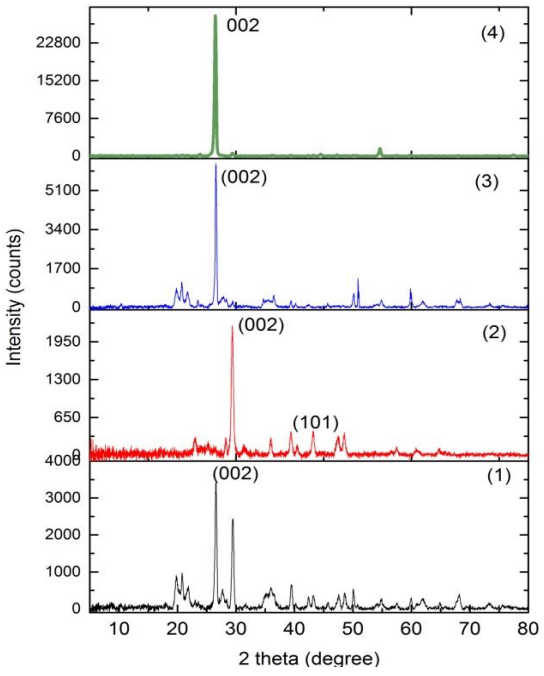


شکل ۳- تصاویر SEM الکترودهای کربنی نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ پرینت شده روی شیشه

در تصاویر عرضی (شکل ۴) ضخامت الکترودهای کربنی ۱، ۲ و ۳ که توسط داکتر بلد روی سطح قرار گرفته است به‌ترتیب ۶۱/۵۰، ۴۳/۴۵، ۳۶/۶۸ میکرون می‌باشد که مقدار مطلوبی برای الکترودهای کربنی می باشد. همچنین فشرده بودن ذرات الکترود کربنی ۱ و ۳ در شکل ۴ قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ٤- تصاویر عرضی الکترودهای کربنی سه نمونه پرینت شده روی شیشه



شکل ٤- نمودار XRD نمونه های ۳، ۲، ۱ و ٤

تصاویر XRD (شکل ۵) دو پیک مربوط به تفرق بلورین از سطوح (۰۰۲) و (۱۰۱) را نشان می‌دهد که با توجه به الگوی مرجع این دو پیک مربوط به کربن می‌باشد. ولی در نمونه شماره ۲ که مربوط به کربن حاصل از پیرولیز است یک شیفت در پیک (۰۰۲) مشاهده می‌گردد.که نشان می‌دهد فاز بلورین کربن در پیرولیز با کربن بلک متفاوت می‌باشد. نمونه شماره ۱ نیز یک پیک اضافی با شدت تقریبا بالا نشان می‌دهد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بدین ترتیب تشکر ویزه و صمیمانه خود را از سرکار خانم خسروی به خاطر انجام آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی ابراز می‌دارند.

منابع

[1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 6050-6051.
[2] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel and N. G. Park, *Sci Rep*, 2012, **2**, 591.
[3] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 2012, **338**, 643-647.
[4] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, *Science*, 2015, **348**, 1234-1237.
[5] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 17396-17399.
[6] J. Shi, J. Dong, S. Lv, Y. Xu, L. Zhu, J. Xiao, X. Xu, H. Wu, D. Li, Y. Luo and Q. Meng, *Applied Physics Letters*, 2014, **104**, 063901.
[7] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, and H. Han, "Full printable processed mesoscopic CH3NH3PbI3/TiO2 heterojunction solar cells with carbon counter electrode.," *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 3132.
[8] I. Novak, I. Krupa, Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications, *Europ. Polym. J.* 2004, **40**, 1417–1422

Preparation carbon cathode electrode of environmentally friendly for perovskite solar cell

Leila Hajikhanmirzaei[a], Hashem Shahroosvand[a]*, Sara Tarighi[c]

a *Department of Chemistry, Zanjan University, Zanjan, Iran*

[c] *college of Petrochemical, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran*

Abstract*:*

Unique features such as abundance, availability, low cost and environmentally friendly, along with electrical and optical properties, carbon materials, and its derivatives are considered as a widely used electrode in solar cells. In this paper, carbon paste as a cathode electrode for use in perovskite solar cells was constructed using print processes. These methods were used on the basis of natural materials such as pine leaves and kittens as sticky. In addition to achieve simplicity, they are also ecologically significant. Scanning electron microscope images and an X-ray diffraction pattern show the variety of particle size, morphology, and layering of each of the methods employed. The results of this research will be used to construct cathode electrodes based in natural carbon in perovskite solar cells.

Keywords: carbon counter electrode; Carbon material, perovskite solar cells

*Corresponding author: mirzaei_leila@yahoo.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

اندازه گیری اسیدآمینه پرولین،پروتئین و ترکیبات فلزی موجود در گونه Ferulago angulate

قدسیه باقرزاده* ، روح اله خانی ، راضیه شیخی

دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی، gbagherzade@gmail.com
دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی، Rouhollah.Khani@birjand.ac.ir
دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی، raziye.sheykh@yahoo.com

چکیده

گیاه چویل بانام علمی Ferulago angulate متعلق به تیره چتریان (Apiaceae) است [۱] که بیش از۳۵ گونه در جهان و۷ گونه در ایران رویش دارد. این گیاه در کشورهای ترکیه، سوریه، لبنان، عراق، ایران پراکنش دارد [۲]. گیاه چویل(شکل ۱) در ایران در ارتفاعات شمال شرقی، شمال غربی و اغلب در مناطق کوهستانی زاگرس مرکزی ناحیه ایرانی و تورانی می‌روید [۳]. گیاه چویل خاصیت آنتی‌اکسیدانی دارد اکسیدشدن چربی جلوگیری می‌کند. همچنین رادیکال‌های آزاد به مولکول‌های حیاتی نظیر پروتئین‌ها، لیپیدها و اسیدهای نوکلئیک آسیب وارد نموده و باعث بروز بیماری‌های زیادی در انسان می‌شود. استرس در گیاهان را می‌توان به‌صورت دمای زیاد، رطوبت پایین، خشکی، حمله حشرات، طوفان سیلاب، تعریف کرد گیاهانی که در معرض استرس قرار می‌گیرد تجمع اسیدآمینه پرولین و دیگر اسیدهای آمینه را نشان می‌دهند. یکی از نقشهای اسیدهای آمینه در شرایط استرس مربوط به فعالیت آن‌ها به‌عنوان اسمولیت است .حل شدن پرولین در آب ۳۰۰ بار راحت‌تر از دیگر آمینواسیدها است .بنابراین پرولین می‌تواند به‌عنوان یک اسمولیت غیر سمی عمل کند [۴]. اسیدهای آمینه به‌صورت آزاد در گیاهان باعث افزایش مقاومت آن‌ها در برابر تنش‌های محیطی از قبیل خشکی ، سرما و آفت می‌گردند. بیشتر گیاهان برای تکمیل موفقیت‌آمیز چرخه زندگی‌شان به تعدادی از عناصر غذایی نیاز دارند .عناصر غذایی موردنیاز برای رشد و نمو گیاهان، به عناصر ضروری معروف‌اند . عناصر ضروری به دودسته تقسیم می‌شوند،دسته‌ی اول عناصر درشت مغذی که شامل هیدروژن، پتاسیم، کربن، اکسیژن، کلسیم و..، عناصر ریزمغذی یا کم‌مقدار عبارت‌اند از کلر، بور،آهن،منگنز،روی،مس و.. است [۵]. در این تحقیق با استفاده از عصاره آبی و الکلی که از روش سوکسله و ماکروویو و... به دست آوردیم اندازه‌گیری پروتئین ، اسیدآمینه پرولین و یون‌های فلزی موجود در گیاه صورت گرفته شد.

واژه های کلیدی: *پرولین، ترکیبات فلزی، چویل، پروتئین*

*Corresponding author: gbagherzade@gmail.com

مقدمه

گونه Ferulago گیاهی است سبز کمی مایل به تیره، در دسته گیاهان معطر، دارای برگ‌هایی شبیه گیاه خوراکی رازیانه از تیره‌ی چتریان با برگ‌هایی کشیده‌تر و ساقه‌ای لطیف و بسیار ترد است .Ferulago به زبان محلی چویل خوانده می‌شود گونه‌های مختلفی دارد که جنس Ferulago با حدود ۳۵ گونه به‌طور گسترده در جنوب اروپا و سایر نواحی بالکان پراکنده است که تعداد ۷ گونه در غرب ایران شامل شهرهای چهارمحال بختیاری، لرستان رویش داشته است که اغلب گونه‌های آن‌ها از گیاهان باارزش مرتعی محسوب می‌شوند. این گونه ازلحاظ مورفولوژی گیاهی است بدون کرک ، پایا و علفی ساقه‌ها به ارتفاع ۶۰ تا ۱۵۰ سانتی‌متر کانال دار و شیاردار، برگ‌ها قاعده‌ای به طول ۲۰-۴۰ و عرض ۲۰-۳۰ سانتی‌متر،۳ تا ۵ بار شانه‌ای بدون کرک، گل‌آذین گرزن خوشه‌ای و پانیکول، چترهای میوه‌دار به طول ۴-۱/۵ سانتی‌متر، گلبرگ‌ها بدون کرک و به رنگ زرد است.گیاه چویل از زمان‌های گذشته به‌عنوان آرام‌بخش و مسکن به کار می‌رفت. همچنین برای درمان کرم‌های روده‌ای و اثرات ضد میکروبی در عصاره‌های آبی و اتانولی گیاه چویل بر استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سرئوس سالمونلا تیفی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. این گیاه به‌عنوان چاشنی غذایی و معطر کردن غذا به‌وفور مورداستفاده قرار می-گیرد.گیاه چویل در طب سنتی برای درمان کاهش فشارخون ، سرطان ،آلزایمر و دیابت همچنین به‌عنوان نگه‌دارنده‌ی غذایی به کار می‌رود

تجربی

مواد و دستگاه‌ها:

۱- هیدروکلریک اسید
۲- اسیدسولفوریک
۳- قرص کاتالیزور
۴- بوریک اسید
۵- معرف کجلدال
۶- معرف ناین هیدرین
۷ -دستگاه جذب اتمی (کوره گرافیتی)
۸- آب مقطر
۹- بنزن
۱۰- استیک اسید گلاسیال
۱۱- دستگاه سانتریفیوژ
۱۲- دستگاه هضم ، تقطیر و تیتراسیون

روش‌ها

اندازه‌گیری عناصر معدنی :

جهت اندازه‌گیری عناصر معدنی تهیه محلول خاکستر صورت گرفت، سپس ۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک به خاکستر موجود در کروزه اضافه کرده و به آن حرارت داده تا در اسید بجوشد، بعد از جوشیدن و شست شو، محتویات کروزه را در بالن ۱۰۰ ریخته و به حجم رسانده و با تهیه استانداردهای لازم میزان عناصر معدنی در گیاه چویل با استفاده از دستگاه جذب اتمی(کوره گرافیتی) اندازه‌گیری شد .

اندازه‌گیری میزان پروتئین خام:

ابتدا حدود ۱ گرم از اندام‌های مختلف گیاه را وزن نموده و در لوله هضم ریخته سپس ۲ عدد قرص کاتالیزور به آن اضافه نمودیم. سپس مقدار ۱۵ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به آن اضافه نموده ولوله هضم درون دستگاه هضم با دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد . پس از اتمام مراحل انجام‌شده محلول اولیه که به رنگ قهوه‌ای بوده به رنگ سبز تیره درآمده و بعد از انجام مرحله تقطیرمحلول سبزرنگ به رنگ قرمز تغییر پیدا می‌کند.

بعد سرد شدن، به نمونه ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه می‌کنیم سپس به آن ۶۰ میلی‌لیتر سود ۴۰ درصد اضافه کرده و نمونه در سیستم تقطیر قرار داده شد.(قبل از اضافه نمودن سود به محلول معرف اسید بوریک و ۳-۴ قطره معرف کجلدال اضافه کرده و به رنگ قهوه‌ی تیره درآمد).

استخراج پرولین و تعیین غلظت آن :

برای استخراج اسیدآمینه پرولین مقداری از قسمت‌های مختلف گیاه را در اتانول خیسانده و با هاون آسیاب کرده و بعد از صاف کردن محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ قسمت مایع جهت استخراج به کار گرفته شد.

برای تعیین غلظت پرولین یک میلی‌لیتر عصاره الکلی با ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق نموده و ۵ میلی‌لیتر معرف نین هیدرین به آن اضافه شد پس از افزودن ۵ میلی‌لیتر استیک اسیدگلاسیال به آن و هم زدن به مدت ۴۵ دقیقه، در حمام آب جوش قرار گرفت .پس از خارج کردن نمونه‌ها از حمام آب جوش و خنک کردن آن‌ها، ۱۰ میلی‌لیتر بنزن به آن‌ها افزوده و با همزن مکانیکی مخلوط شدند تا پرولین وارد فاز بنزن شود نمونه‌ها ۳۰ دقیقه به حال سکون رها و سپس با استفاده از استانداردهای تهیه‌شده از پرولین و رسم منحنی کالیبراسیون، میزان جذب نمونه‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول‌موج ۵۱۵ نانومتر خوانده شد.

نتایج و بحث :

میزان عناصر معدنی توسط دستگاه جذب و نشر اتمی موردبررسی قرار گرفت و نتایج مربوط به این اندازه‌گیری در زیر نشان داده‌شده است.

جدول ۱: نتایج اندازه‌گیری عناصر معدنی در اندام‌های گیاه چویل(ppm)

فلز	Ca	Mg	Fe	Na	K	Mn	Zn
گل	۴۱/۳۲	۸۱/۵۴	۳۳/۲۱	۳۰/۷۵	۱۸۰/۶	۱/۷۶	۱/۶۳
ساقه	۵۵/۰۱	۷۴/۶۵	۴۰/۳۴	۲۱/۱۳	۱۸۷/۲۲	۱/۰۵	۱/۸۹
دانه	۴۸/۱۵	۷۱/۱۵	۲۲/۱۴	۴۵/۳۱	۲۶۱/۵۳	۱/۱۶	۳/۶۲۳

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده بیشترین میزان عناصر تعیین‌شده در این گیاه مربوط به پتاسیم است به‌خصوص دردانه با غلظت ۲۶۱/۵۳ppm که بیشترین مقدار را نسبت به گل و ساقه دارد پتاسیم عنصر مهم در بدن انسان است و برای تنظیم و حفظ فشاراسمزی و تعادل اسید-باز ضروری است، کمترین میزان عناصر تعیین‌شده مربوط به منگنز است که ساقه با غلظت۱/۰۵ ppm کمترین میزان را نسبت به گل و دانه دارد.

جدول ۲: میزان پرولین در اندام‌های مختلف گیاه چویل

اندام گیاهی	متانولی	اتانولی
گل	۰/۴۲	۰/۷۸۱
دانه	۱/۳۴۵	۰/۲۱۳
ساقه	۲/۱۲	۴/۳۲

طبق نتایج به‌دست‌آمده بیشترین میزان پرولین در ساقه گیاه چویل وجود دارد.

جدول ۳: میزان پروتئین در اندام‌های مختلف گیاه چویل

میزان پروتئین	درصد موجود
گل	۲۸/۳۵
دانه	۵/۶
ساقه	۱۶/۴۸

مطابق نتایج به‌دست‌آمده بیشترین درصد پروتئین در گل گیاه چویل موجود است.



شکل ۱- تصویری از گیاه چویل

منابع:

[1] Khalighi-Sigaroodi, F.; et al. Phytochemical analysis of FerulagoBernardiiTomk&M.Pimen. *DARU-Journal of faculty of Pharmacy*. **2006**,14, 214-221.

[2] Khan Ahmadi, M.; Rezaabad, sh.; Shahrezaei, F.; Taran, Study on Chemical Composition of Essential oil and Anti-oxidant and Anti-Microbial Properties of Artemisia haussknechtii. *Journal of Medicinal Plants*. **2009**, 8, 132-141.

[3] Baser, H.C.; Demirci, B.; Dimeric, F.; Hashimoto, T.; Yoshinori, A,; Yoshiaki, N.A new monoterpene ester from Ferulagothirkeana essential oil. *Planta Med*. **2002**, 68, 564-567

[4] Ten fang, H.; Gander, G.; Voss, M. Non-protein amino acids in plant defense against insect herbivores: representative cases and opportunities for further functional analysis. *Phytochemical*. **2011**, *72*, 1531-1537.

[5] Peng, J.F.; Song, Y.H.; Yuan, P.; Cui, X.Y.; Qiu, G.L. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater*. **2009**, *161*, 633–640.

Abstract*:*

Ferulago angulate named Chevilan scientific plant belonging to umbeliferae Apiaceae)) [1], more than 25 species worldwide and 7 species grows in Iran. The plant in Turkey, Syria, Lebanon, Iraq, and Iran distributed. Chevilan plant (Figure 1) in the highlands of northeastern, northwestern and central Zagros region of Iran and Turn often grows in mountainous areas [3]. Chevilan plant's antioxidant properties may prevent fat oxidation. Free radicals are also vital molecules such as proteins, lipids and nucleic acids damage occurs in humans and cause many diseases. Stress in Plants can be as high temperatures, low humidity, drought, insect attack, storm, flood, defined as plants that accumulate the amino acid proline is exposed to stress and other amino acids show. One of the roles of amino acids is stress related to their work as Avsmvlyt. Proline dissolved in water is 300 times more readily than other amino acids. So proline can act as an Osmolytes non-toxic [4]. Free amino acids in the form of plants against environmental stresses such as drought increases their resistance, frost and pests are. They can also store carbon and nitrogen as a source for tissue repair in the plant are used in plant cell oxidative damage and prevent them. More plants to complete their life cycle in a number of successful nutrients they need. Nutrients required for the growth and development of plants, known as essential elements necessary .nasr two categories, the first category of macronutrients consisting of hydrogen, potassium, carbon, oxygen, calcium, etc., microelements or trace include chlorine, boron , iron, manganese, zinc, copper, etc. [5]. In this study using aqueous and alcoholic extracts obtained from Soxhlet and microwave measurement and protein, the amino acid proline and metal ions present in the plant was made.

Keywords: Proline; Metal compounds; Ferulago angulate; Protein

بررسی اثر ماتریس پلیمری در خواص فیزیکوشیمیایی داربست های مهندسی بافت

فهیمه فرشی ازهر*

آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

چکیده: *هدف این کار پژوهشی تهیه داربست های پلیمری مهندسی بافت با استفاده از زمینه های پلیمری مختلف بر پایه پلیمرهای زیست تخریب پذیر طبیعی از قبیل کیتوزان، ژلاتین، نشاسته و سدیم آلژینات می باشد. داربستهای پلیمری با روش انجماد-خشک سازی تهیه شدند. برخی خواص فیزیکو شیمیایی این داربستها از قبیل مورفولوژی و اندازه حفرات، میزان تورم پذیری، دانسیته و تخلخل آنها با تکنیک های مربوطه تعیین شدند. نتایج نشان داد که نوع پلیمر تاثیر بسزایی در هر کدام از این خواص دارد، بطوریکه داربستهای تهیه شده از کیتوزان و ژلاتین نسبت به بقیه خواص مناسب تری را جهت بکارگیری در کاربردهای مهندسی بافت از خود نشان می دهند.*

واژه های کلیدی: *پلیمرهای زیست تخریب پذیر طبیعی، داربست، مهندسی بافت*

مقدمه

یکی از معضلات بزرگی که علم پزشکی از دیرباز با آن درگیر بوده است، ارائه درمانی قطعی برای بازسازی بافت های از کار افتاده و یا معیوب است. متداول ترین شیوه در درمان این نوع بافت ها، روش سنتی پیوند است که خود مشکلات عدیده ای از جمله کمبود عضو اهدائی، هزینه بالا و اثرات جانبی حاصل از پیوند بافت بیگانه را به دنبال دارد [۱]. این محدودیت ها دانشمندان را بر آن داشت تا راه حلی مناسب برای این معضل بیابند. مهندسی بافت روشی نوید بخش در تولید گزینه های بیولوژیکی برای کاشتنی ها و پروتزها ارائه کرده و وعده بزرگ تهیه اندام های کاملا عملیاتی برای رفع مشکل کمبود عضو اهدائی را می دهد.

معمولا هر مجموعه مهندسی بافت از سه جزء اصلی سلول، عوامل رشد و داربست تشکیل می شود. بدین صورت که ابتدا یک ماده متخلخل به عنوان ماتریس خارج سلولی یا داربست برای رشد سلول‌ها تهیه شده و سپس عوامل رشد بر روی آن قرار می‌گیرد. پس از رشد مناسب سلول‌ها در فضای تخلخل‌ها، داربست از محیط آزمایشگاه به درون بدن موجود زنده منتقل می‌شود. به تدریج رگها به داربست نفوذ می کنند تا بتوانند سلول‌ها را تغذیه نمایند. چالش عمده در ساخت داربست، حصول ویژگی هایی شامل حفظ کنترل دقیق بر روی درشت ساختار (نظیر هندسه خارجی، ترکیب فضایی، استحکام مکانیکی، چگالی و تخلخل)، ریزساختار (نظیر اندازه حفرات، ارتباط داخلی حفرات با یکدیگر و خصوصیات تخریبی) و نانوساختار (نظیر توپوگرافی سطحی و خصوصیات فیزیکی- شیمیایی سطح) هستند که باید به صورت همزمان همگی آنها کنترل گردند. همچنین روش ایده آل به کار گرفته شده برای ساخت داربست ها باید این امکان را ایجاد نماید که بتوان از مواد مختلف استفاده نمود[۲].

عموما دو دسته عمده از پلیمرها جهت ساخت داربست استفاده می شوند که شامل پلیمرهای طبیعی و پلیمرهای سنتزی

* fahimeh.farshi@gmail.com

هســـتند که هرکدام مزایا و معایبی دارند. مزیت عمده پلیمرهای سـنتزی که به روش های شـیمیایی سـنتز می شوند، این است که آنهـا را می توان طوری تهیـه نمود کـه عملکرد و خواص کنترل پـذیر از خود نشـــان دهنـد. بـا این وجود بـا اینکـه این پلیمرهـا اسـتحکام مکانیکی نسـبتا خوبی دارند و اندازه و سرعت تخریب آنها قابل اصـلاح اسـت، اما سـطح آنها آب گریز است و مشکل در تشـخیص سـیگنال های سلولی دارند. متداول ترین پلیمرهای سـنتزی مورد اسـتفاده پلی استرها (شامل پلی لاکتیک اسید، پلی گلیکولیـک اســـید و پلی لاکتیـد کو گلیکولیک اســـید)، پلی انیدریدها، پلی کربنات ها و پلی فسفازین ها می باشند. در مقابل پلیمرهای طبیعی معمولا زیسـت سازگار بوده و از نظر ساختار به محیط های ســلولی نزدیک هســتند. مزیت اصــلی اســتفاده از پلیمرهـای طبیعی این اســـت کـه آنهـا حـاوی مولکولهـایی بـا گروههای عاملی زیسـتی هستند که فرآیند اتصال، تکثیر و تمایز سلول ها را بهبود می دهند. با این وجود معایبی دارند که بستگی بـه کـاربرد آنهـا دارنـد. تخریـب پـذیری این نوع پلیمرها در اثر وجود آنزیم هـا ممکن اســـت مـانع از عملکرد این گروه هـای عاملی گردد. ضمن اینکه نرخ تخریب آنها به سادگی قابل کنترل نیســـت. به علاوه اینکه پلیمرهای طبیعی اغلب از نظر اســـتحکام مکانیکی ضعیف هستند. اما نشان داده شده است که ایجاد اتصال عرضـی بین زنجیره های پلیمری آنها می تواند پایداری سازه ای آنهـا را ارتقـا بخشـــد. در بین پلیمرهـای طبیعی اغلـب از پلی سـاکاریدها (شامل نشاسته، آگاروز، آلژینات، اسید هیالورونیک و کیتوزان) و پلی پپتیدها (کلاژن و ژلاتین) در سـاخت داربست های پلیمری استفاده می شود[۳و۴].

در این کار پژوهشی با توجه به مطالعاتی که در زمینه استفاده از پلیمرهای مختلف در داربسـتهای مهندسـی بافت انجام گرفته، اقدام به تهیه و بررسـی خصـوصیات چند نمونه از این داربستهای پلیمری گردیـد. فرمولاســـیونهـای متعـددی جهـت دســـتیابی به داربســـتهـای بـا خواص بهینـه تهیـه شـــدنـد. برخی خواص فیزیکوشـیمیایی این داربستها از قبیل مورفولوژی سطح، اندازه و شکل حفرات، میزان تورم پذیری، دانسیته و تخلخل تعیین شدند.

بخش تجربی

مواد مورد اســـتفـاده: ســـدیم آلژینـات (Alg) (Sigma-Aldrich)، نشاسته (St) (گرید محلول ۵۰g /L، محصول شرکت صـنیع ایران)، کیتوزان (Cs) (جرم مولکولی متوسـط، درجـه داســـتیلاســـیون ۸۵٪، Sigma-Aldrich)، ژلاتین (Gel) (گریـد میکروبیولوژیکی، Merck)، اسـتیک اسـید گلاسـیال (Merck)، گلوتارآلدهید(Merck) .

روش تهیـه داربســـت هـای پلیمری: برای تهیه داربســـتهای پلیمری متخلخل از روش انجماد- خشک سازی استفاده گردید. در جـدول (۱) تعدادی از این فرمولاســـیونها با اجزا بکار رفته و مقادیرشـان بصـورت کدبندی شـده آورده شـده اند. در تمامی فرمولاســـیونهـا ابتـدا محلول پلیمرهـا بـا غلظـت (w/v) ۲٪ در حلالهای مربوطه شان تهیه شد. برای حل کردن ژلاتین، نشاسته و سدیم آلژینات از آب مقطر و برای حل کردن کیتوزان از محلول اسـیداستیک (v/v) ۱٪ استفاده شد. در نهایت به مخلوط نهایی از محلول گلوتـارآلـدهیـد با غلظت ۰/۵٪ به مقدار ۵٪ حجم کل مخلوط اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه دیگر همزده می شود. مخلوط ویسکوز حاصله به قالب ها ریخته شده و ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۵°C- در فریزر منجمد و سپس به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰°C- در فریزدرایر خشک می شوند.

جدول (۱)- اجزای پلیمری در فرمولاسیونهای داربستها

کد نمونه	پلیمرها			
	CS (%)*	Gel (%)	St (%)	Alg (%)
S_1	۱۰۰	–	–	–
S_2	۵۰	۵۰	–	–
S_3	۵۰	–	۵۰	–
S_4	۵۰	–	–	۵۰

* درصـدها برحسـب حجم محلول تهیه شـده با غلظت مشخص، به حجم کل می باشند.

بررسـی مورفولوژی سطح و اندازه حفرات داربستها: در کار تحقیقاتی حاضـر از تکنیک SEM برای مشاهده ساختار و اندازه حفرات در داربستهای پلیمری استفاده شد. این تکنیک با دستگاه SEM (LEO 1430 VP, Germany) انجام شـد. بدین منظور

برش هایی با ضـخامت کم از نمونه های داربسـت با دسـتگاه Polaron SC7620 روکش Au-Pd داده شدند و سپس آنالیز در ولتاژ 15 kV انجام گرفت.

روش اندازه گیری میزان تورم پذیری داربستها: برای بررسی میزان تورم، ابتدا وزن خشک داربست به عنوان W_0 در نظر گرفته می شـود. سـپس در بافر فسـفات با pH=۷/۴ و در دمای ۳۷°C به مدت ۷ روز قرار داده می شـود. بعد از این مدت داربست از بافر خارج شـده و آب جذب شده سطح آن با کاغذ صافی خشک و وزن آن به عنوان W_w ثبت می شـود. نسبت میزان آماس با رابطه (۱) محاسبه می شود:

$$\text{نسبت میزان تورم پذیری} = \frac{W_w - W_0}{W_0} \qquad (۱)$$

روش انـدازه گیری میزان تخلخـل داربسـتهـا: اندازه گیری میزان تخلخل با روش جانشـینی مایع انجام می شـود که در آن اتانول به عنوان مایع جانشین انتخاب می شود. نمونه با وزن w در یک اسـتوانه مدرج شـامل حجم مشخصی از اتانول (v_1) فروبرده می شـود و به مدت ۵ دقیقه زمان داده می شـود تا اتانول وارد حفرات داربسـت شـود. حجم کلی ایجاد شـده در اسـتوانه (v_2) خوانده می شـود. (v_2-v_1) حجم داربسـت را مشـخص می کند. سپس نمونه اتانول جذب کرده از استوانه خارج می شود و حجم باقیمانده اتانول v_3 نامیده می شود. حجم کلی داربست به صورت $v=v_2-v_3$ و دانسـیـتـه تـوده ای داربسـت $\rho = \frac{W}{V_2 - V_3}$ می بـاشـد. بـا انـدازه گیری وزن ابتـدایی w_i و w_f بعد از غوطه ورشدن در اتانول (ρ_{EtOH}=۰/۷۸۹ g cm^{-3}) برای ۲۴ ساعت حجم حفرات داربسـت از فرمول $\frac{W_f - W_i}{\rho_{EtOH}}$ محاسبه می شود و تخلخل از رابطه (۲) بدست می آید:

$$Porosity = \frac{\frac{W_f - W_i}{\rho_{EtOH}}}{V_2 - V_1} \times 100 \qquad (۲)$$

روش اندازه گیری میزان دانسیته داربستها: دانسیته داربست های پلیمری با میزان تخلخل آنها ارتباط دارد. بررسی دانسیته با اندازه گیری وزن و با روش سیال اتانول برای اندازه گیری حجم انجام گرفت. به این صورت که نمونه با وزن w در یک استوانه مدرج شامل حجم مشخصی از اتانول (v_1) فروبرده می شود و به مدت ۵ دقیقه زمان داده می شود تا اتانول وارد حفرات داربست شود. حجم کلی ایجاد شده در استوانه (v_2) خوانده می شود. (v_2-v_1) حجم داربست را مشخص می کند. دانسیته از رابطه (۳) بدست می آید:

$$\rho = \frac{W}{V_2 - V_1} \qquad (۳)$$

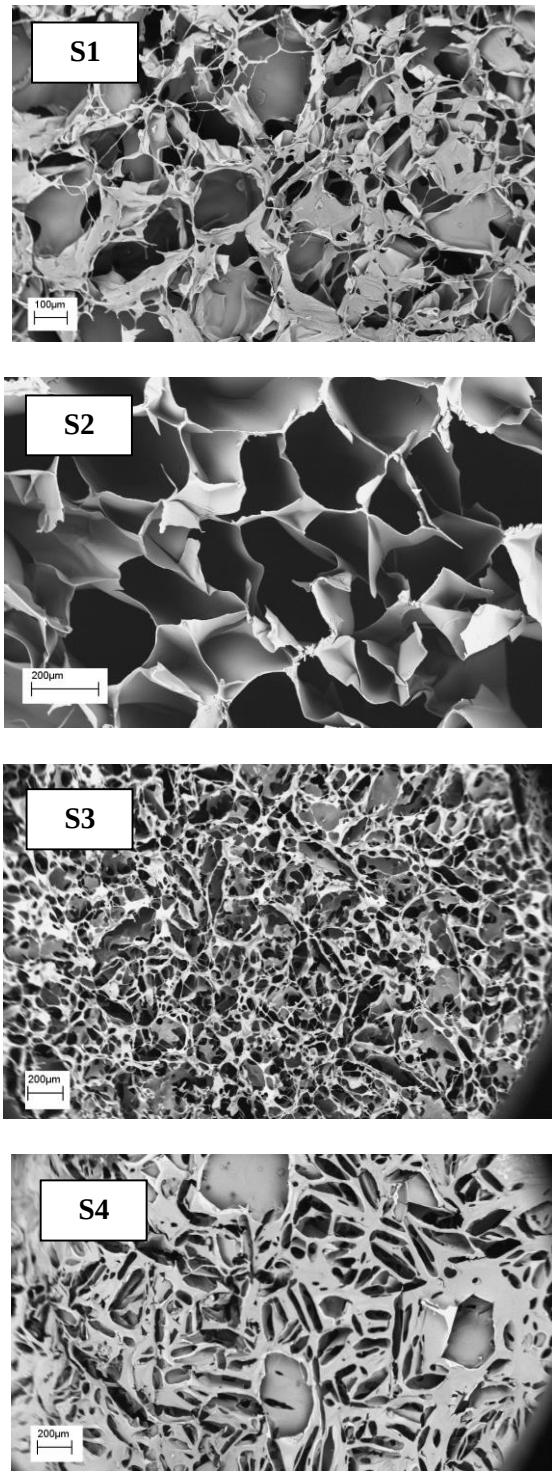
نتایج و بحث

بررسـی مورفولوژی داربسـت های پلیمری: سـاختار مناسب برای حفرات داربسـت یـک عـامل کلیدی در میزان مؤثر بودن داربسـت ها می باشـد که شـامل اندازه حفره، تخلخل، اتصالات درونی بین حفرات و همچنین نسـبت سـطح به حجم می باشـد. اندازه مناسـب حفره برای داربسـت های مهندسـی بافت در رنج ۱۰۰-۵۰۰μm گزارش شـده اسـت. وجود اتصـال بین شـبکه ای حفرات نیز برای مهاجرت، حذف مواد زاید و فراهم آوردن مواد غذایی به داربسـت در مهندسـی بافت بسیار مهم می باشد. وجود سـطح ناهموار در دیواره حفرات باعث بهبود اتصـال سـلولی می شود.

این آنالیز برای بررسـی مورفولوژی سـاختاری داربست ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. در شـکلهای (۱) تصـاویر میکروسکوپ نوری و SEM داربست های تهیه شـده آورده شـده اسـت. بررسـی تصـاویر داربسـتهای کامپوزیتی تهیه شـده نشـان می دهد که تقریبا تمامی داربسـتها سـاختارهای متخلخل سه بعدی با حفرات بهم اتصال یافته دارند، اما اندازه حفرات، نظم سـاختاری و چگونگی اتصـالات حفرات در فرمولاسیونهای مختلف تفاوت دارند.

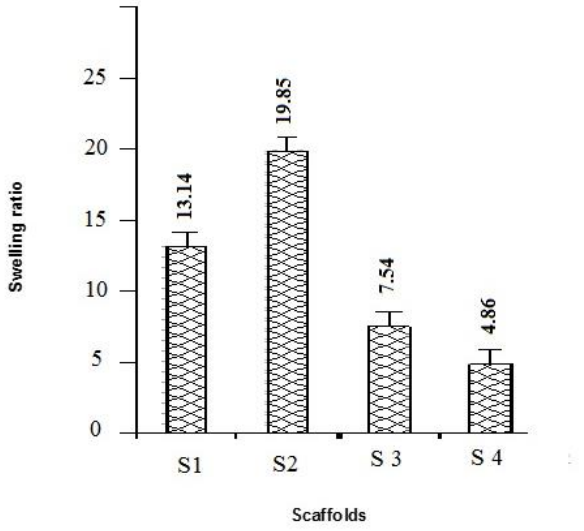
هرکـدام از پلیمرهـا منجر به ایجاد مورفولوژی های مختلف در حفرات داربسـتهای پلیمری می شـوند. همچنانکه در شـکلها مشاهده می شود، داربست تهیه شده از کیتوزان حفرات نامنظم با دیواره های ضعیفی دارد که مناسب بکارگیری در مهندسی بافت نیسـت. افزودن ژلاتین بـه ماتریس کیتوزان منجر به بهبود خیلی زیاد در سـاختار حفرات می شـود. نشـاسـته در ماتریس کیتوزان باعث کوچک شدن اندازه حفرات می گردد. داربستهای تشکیل

شده از کیتوزان و سدیم آلژینات، یک ساختار بسیار متراکم با حفرات کم و با ابعاد نامناسب ایجاد می کنند که این نوع مورفولوژی نیز در کاربردهای مهندسی بافت مناسب نمی باشد.



شکل (۱)- تصاویر SEM داربستها

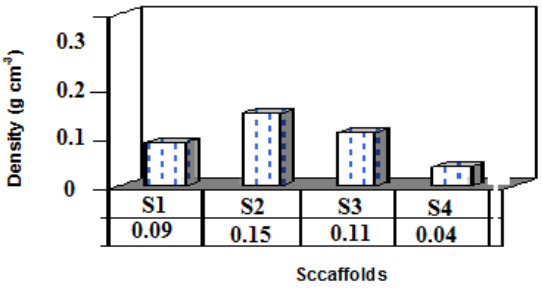
بررسی میزان تورم پذیری داربستهای پلیمری: تورم، نفوذ سلولها به داربست و همچنین اتصال و رشد آنها را بهبود می بخشد، زیرا نمونه هایی که درجه تورم پذیری بیشتری دارند، نسبت سطح به حجم بالایی دارند و اجازه رشد سلولی بیشتر را می دهند. با این وجود افزایش میزان تورم، خواص مکانیکی داربست را کاهش می دهد. نتایج به صورت نسبت تورم در شکل (۲) نشان داده شده است. خصلت آب دوستی پلیمر ژلاتین نسبت به سه پلیمر دیگر (کیتوزان، نشاسته و سدیم آلژینات) زیادتر می باشد و بنابراین داربستهای حاوی ژلاتین و با نسبت بیشتر این پلیمر، میزان جذب آب و در نتیجه تورم پذیری بیشتری دارند.



شکل (۲)- میزان تورم پذیری داربستهای پلیمری (اندازه گیری شده در داخل محلول بافر فسفات (PBS) با pH=۷/٤ و در دمای ۳۷°C)

بررسی دانسیته و تخلخل داربستهای پلیمری: دانسیته داربست های پلیمری با میزان تخلخل آنها ارتباط دارد. دانسیته داربست می تواند بر استحکام مکانیکی، نفوذپذیری، و نقص های ساختاری اثر گذارد. پارامتر تخلخل بطور مستقیم بر انتقال جرم مواد مغذی و مواد زاید متابولیکی به سلولها و همچنین بر مهاجرت سلولها و رگ زایی که فاکتورهای مهم برای تشکیل بافت جدید می باشند، تأثیرگذار است. میزان تخلخل بر اساس وجود حفرات باز موجود در داربست می باشد که بستگی به خواصی نظیر نفوذپذیری و منطقه سطحی ساختار متخلخل دارد.

تغییر در دانسیته بر میزان تخلخل اثر می گذارد. دانسیته بالا در داربست معمولا منجر به استحکام مکانیکی بیشتر می شود، در حالیکه تخلخل زیاد محیط بیولوژیکی مناسبی فراهم می کند. بنابراین ایجاد یک حالت متعادل بین میزان دانسیته و تخلخل برای داربستها ضروری می باشد. تخلخل داربستهای کامپوزیتی و دانسیته آنها تعیین شدند و نتایج در شکل (۳) و جدول (۲) آورده شده است. .



شکل (۳)- میزان دانسیته داربستهای پلیمری (اندازه گیری شده در داخل اتانول)

جدول (۲)- تخلخل داربستهای پلیمری

کد نمونه	* تخلخل (٪)
S_1	۱۹۷/۳
S_2	۹۵/۳
S_3	۸۶/۰
S_4	۴۲/۴

* تمامی مقادیر بصور میانگین از سه نمونه گزارش شده اند

نتیجه‌گیری

داربستهای پلیمری بر پایه پلیمرهای مختلف زیست تخریب پذیر طبیعی از قبیل کیتوزان، ژلاتین، نشاسته و سدیم آلژینات با روش انجماد- خشک سازی تهیه شدند. بررسی خواص فیزیکوشیمیایی این داربست ها نشان داد که داربستهای تهیه شده از کیتوزان و ژلاتین خواص مناسب تری را جهت بکار گیری در کاربردهای مهندسی بافت از خود نشان می دهند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان بخاطر حمایتهای مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می دارند.

منابع

[1] Kusmanto, F., et al., Development of composite tissue scaffolds containing naturally sourced mircoporous hydroxyapatite, *Chem. Eng. J.*, **2008**, 139: 398-407.
[2] Li, J., et al., Biomimetic multi- component polysaccharide/nano-hydroxyapatite composites for bone tissue engineering, *Carbohydr.Polym.* **2011**, 85: 885–894.
[3]Peter, M., et al., Preparation and characterization of chitosan gelatin/nanohydroxyapatite composite scaffolds for tissue engineering applications, *Carbohydr.Polym.* **2010**, 80: 687–694.
[4] Roseti, L.et al., Scaffolds for Bone Tissue Engineering: State of the art and new perspectives, *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**, 78: 1246-1262.

The effect of polymer matrix on physicochemical properties of tissue engineering scaffolds

Fahimeh Farshi Azhar*

Applied Chemistry Laboratory, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz

Abstract*:*

The aim of this research is to preparation of polymeric engineering scaffolds for tissue engineering using various polymers based on natural biodegradable polymers such as chitosan, gelatin, starch and sodium alginate. Polymer scaffolds were prepared by freeze-drying method. Some of the physicochemical properties of these scaffolds, such as morphology and pore size, swelling, density, and porosity were determined by related techniques. The results showed that the type of polymer has a significant effect on each of these properties, so that scaffolds prepared from chitosan and gelatin showed suitable properties for application in tissue engineering applications.

Keywords: Natural biodegradable polymers; Scaffold; Tissue engineering.

*Corresponding author: fahimeh.farshi@gmail.com

بازیابی کبالت از کاتالیست مستعمل پالایشگاهی

مرتضی حاجیلو[*۱]، علی‌رضا حبیب الهی[۲]، هادی خدابنده‌لو[۳]، دکتر سعید قدیمی[۴]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه امام حسین(ع)
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه امام حسین(ع)
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه امام حسین(ع)
۴- دانشیار شیمی معدنی، دانشگاه امام حسین(ع)

چکیده: *بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل صنعت نفت بدلیل محدودیت‌های زیست محیطی و ارزش اقتصادی اهمیت زیادی دارد. در این تحقیق برای بازیابی کبالت از کاتالیست مستعمل، ترکیبی از فرآیندهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی شامل تشویه، لیچینگ و استخراج حلالی صورت گرفت. برای جداسازی مولیبدن و وانادیم ابتدا کاتالیست با ۲۵٪ نمک Na_2CO_3 در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه تشویه شد. سپس با لیچینگ کاتالیست تشویه شده با آب، مولیبدن و وانادیم بصورت محلول از کاتالیست حذف شدند. سپس با لیچینگ رسوب باقی مانده در اسید کلریدریک، ۹۸/۸ ٪ کبالت با روش استخراج حلالی توسط تری اوکتیل آمین (Alamine 300) استخراج شد.*

واژه های کلیدی: *: کاتالیست مستعمل، تشویه، بازیابی کبالت، تری اوکتیل آمین، استخراج حلالی*

مقدمه

کاربرد فلز کبالت در صنایع مختلف و کمبود مواد معدنی کبالت در ایران باعث شده تا استخراج و بازیابی این فلز از سایر منابع نظیر کاتالیست‌های مستعمل، قراضه‌های آلیاژی، غبارات کوره قوس الکتریکی، دورریزهای باتری، پس‌آبهای آبکاری و فیلتر کیک‌های واحدهای استخراج روی صورت می گیرد[۱].

کاتالیزورها بطور گسترده در صنعت نفت برای تولید سوخت پاک و تقطیر نفت خام مورد استفاده قرار می‌گیرند[۲]. این کاتالیست‌ها با استفاده از واکنش‌های گوگرد زدایی و نیتروژن‌زدایی و دیگر واکنش‌ها باعث حذف ناخالصی‌های نامطلوب مانند گوگرد، نیتروژن و فلزات (وانادیم و نیکل) می‌شوند.[۳]

کاتالیست‌های مستعمل تنها ۴ درصد کل زباله های تولید شده در پالایشگاه‌ها را تشکیل می‌دهند.کاتالیست های مورد استفاده در صنعت نفت در فرایند گوگرد زدایی(HDS), بعد از پایان کارایی خود، جزء زباله های خطرناک به حساب می‌آیند. بنابراین حمل ورهاسازی در محیطی مناسب یک مشکل بزرگ برای صنعت‌گران صنعت نفت می‌باشد[۴و۵]. میزان تولید این ماده در سال حدود ۱۲۰۰۰۰ تن(براساس وزن خشک) در جهان می‌باشد[۶]. پیش‌بینی می‌شود در آینده حتی میزان تولید زباله‌های کاتالیستی بیشتر نیز خواهد شد. به عنوان مثال، پیش‌بینی شده که تنها در کویت میزان کاتالیست‌های مصرفی در آینده نزدیک دو برابر خواهد شد. در عین حال قوانین زیست محیطی مربوط به دفع زباله‌های کاتالیستی بطور فزاینده‌ای شدیدتر می‌شود[۷].برای

* نویسنده مسئول: hajip1370@yahoo.com

مقابله با مشکل زیست محیطی کاتالیزورهای صنعت نفت چهار روش وجود دارد: ۱- تلاش برای تولید کمترین مقدار ممکن زباله کاتالیستی ۲- استفاده از کاتالیزورهای جدید با کارایی بالا ۳- بازیافت از طریق بازیابی فلزات ۴- دفع ایمن کاتالیزورها [۸].

مولیبدن فلز فعلال این کاتالیست‌ها می‌باشد, که معمولا با نیکل و کبالت ترکیب شده و بر روی بستری از آلومینیم سوار می‌شوند. ترکیب کاتالیست مستعمل بطور عمده شامل آلومینیم(۳۰٪-۱۵)، مولیبدن (۱۲٪-۴)، کبالت (۴٪-۰)، نیکل (۵٪-۱)، وانادیم(۱۲٪-۰) و مقادیر از کربن و سولفید می‌باشد. با این حال ترکیب کاتالیست بستگی به ویژگی‌های اولیه کاتالیست و نفت خام درگیر در فرایند گوگرد زدایی دارد. این فلزات ابتدا بصورت اکسید وجود دارند و در شرایط عملیات به سولفید تبدیل می‌شوند[۹].

در اثر استفاده از کاتالیزورها، حفره‌های آنها توسط کک، گوگرد، هیدروکربن‌ها و فلزات سنگین پر می‌شوند. در نتیجه کاتالیزور کارایی خود را از دست می‌دهند[۱۰].

در سالهای اخیر بازیافت فلزات با ارزش نظیر مولیبدن، وانادیم، نیکل و کبالت از کاتالیزورهای مستعمل اهمیت فراوانی پیدا کرده است. از یک طرف قوانین زیست محیطی مانع دفع این مواد می‌شود و از طرف دیگر ارزش بالای فلزات سبب می‌شود که شرکت‌ها به سمت بازیابی این مواد حرکت کنند. چرا که در اغلب موارد ارزش فلزات بازیابی شده تا ۱۰ برابر هزینه بازیابی می‌باشد. به همین دلیل بازیافت فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل، هم از نظر اقتصادی و زیست محیطی حائز اهمیت است[۱۱].

۱- روش‌های بازیابی:

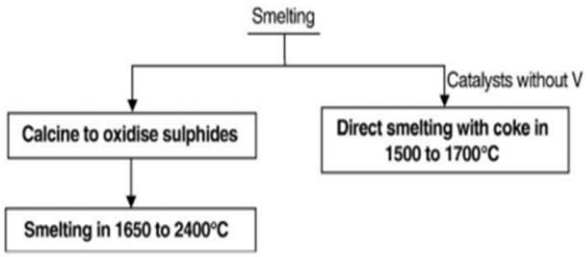
برای بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل از فرایندهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی استفاده می‌شود. در فرایندهای پیرومتالورژی کاتالیزورها در کوره ذوب می‌شوند، آلومینا، سیلیکا و بعضی از اکسیدهای فلزی مانند تفاله در قسمت بالای کوره شناور شده و فلزات سنگین در ته کوره بصورت آلیاژ یا سولفیدهای ناخالص فلزی ته نشین می‌شوند. در فرایندهای هیدرومتالورژیکی کاتالیزورهای مستعمل ابتدا وارد کوره می‌شوند تا میزان هیدروکربن‌ها، کک و گوگرد در آنها کاهش یابد و سپس وارد فرایند لیچینگ به کمک اسید یا باز می‌گردد.

در مقایسه با فرایندهای پیرومتالورژیکی، فرایندهای هیدرومتالورژیکی با محیط زیست سازگارتر هستند و از انرژی کمتری استفاده می‌کنند و امکان بازیابی فلزات با خلوص بالا را فراهم می‌کنند[۱۲].

۱-۱- ذوب کردن

این تنها روشی است که می‌توان بطور کامل پیرومتالوژیکی در نظر گرفت چون شامل هیچ مرحله محلول آبی یا آلی نیست. ذوب مستقیم معمولا در دمای بین ۱۷۰۰-۱۲۰۰ انجام می‌گیرد. در این فرایند, فلزات سنگین احیاء شده وبصورت آلیاژ در پایین کوره جمع می‌شوند, و از آلومینیم و سیلیسیم جدا می‌شوند[۶].

این روش برای تولید مستقیم ,آلیاژ فلزات سنگین موجود در کاتالیست‌های مستعمل استفاده می‌شود, همانطور که در شکل زیر نشان داده شده, به دو صورت انجام می‌گیرد[۱۳].



شکل۱- مسیرهای ذوب برای کاتالیست مستعمل

۱-۲- کلریناسیون

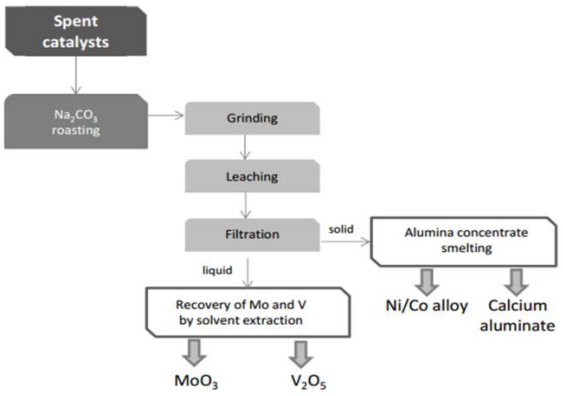
فلزات موجود در کاتالیست تمایل بالایی برای کلر دار شدن دادند. در شرایط بهینه, برخی از فلزات بطور انتخابی کلر دار می‌شوند. فرآیند کلریناسیون می‌تواند یک مرحله قبلی شامل تشویه برای حذف رطوبت و گوگرد داشته باشد. اگرچه این روش در مقایسه با شستشوی شیمیایی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است, ولی عمده مشکل این روش تولید پسابهای گازی می‌باشد[۶].

۱-۳-تشویه با نمک و شستشو با آب

این روش شامل دو مرحله می‌باشد: مرحله اول تشویه با نمک و مرحله دوم عملیات لیچینگ. در واقع این روش ترکیبی از فرایند پیرومتالوژیکی و هیدرومتالوژیکی است. اصل این روش تبدیل سولفیدهای مولیبدن و وانادیم به نمکهای قابل حل در آب می‌باشد. اما در این روش بازیابی کبالت و نیکل در مرحله بعدی سخت‌تر است.[۶]

نمک های استفاده شده بیشتر از نوع کربنات Na_2CO_3، کلرو NaCl و سولفات Na_2SO_4 هستند. با وجود قیمت بیشتر، کربنات سدیم در اکثر موارد بر کلرید سدیم ارجحیت دارد[۱۱].

هنگامی که کاتالیست با نمک Na_2CO_3 تشویه می‌شود, عواملی مثل دما, زمان, و درصد نمک در میزان بازیابی فلزات موثر خواهند بود.شرکت Gulf Chemical and Metallurgical از روش تشویه برای بازیابی فلزات از کاتالیست استفاده میکند. طرح کلی فرایند این شرکت در شکل زیر نشان داده شده است[۶].



شکل ۲- طرح کلی بازیابی فلزات از کاتالیست مستعمل(HDS) توسط شرکت Gulf Chemical and Metallurgical

با توجه به تشابه خواص مولیبدن با وانادیم و کبالت با نیکل، در تمامی فرایندها ابتدا هر یک از این دو زوج جدا شده و سپس جداسازی بر روی دو فلز در هر جفت انجام می‌گیرد.[۱۱]

به علت اینکه کبالت و نیکل رفتار شیمیایی مشابهی دارند، جداسازی آنها دشوار است. کارهای زیادی در زمینه استخراج حلالی به منظور جداسازی کبالت و نیکل انجام شده است. برای استخراج و جداسازی کبالت و نیکل، استخراج‌کننده‌های فسفریکی مثل PC88A، D2EHPA و استخراج کننده‌های گروه Cyanex بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفتند[۱۴].

در حالی که استخراج‌کننده‌های فسفریکی در جداسازی کبالت و نیکل از محلول‌های اسیدهای ضعیف بسیار موثر هستند، ولی استخراج‌کننده‌های آمینی می‌توانند کبالت را بصورت انتخابی از محلولهای کلریدی استخراج کنند. چون کبالت تمایل بالایی برای تشکیل کمپلکس‌های $CoCl_4^{2-}$ در محیط کلریدی دارد. در حالی که نیکل تنها بصورت $NiCl_2$ وجود دارد. کمپلکس‌های $CoCl_4^{2-}$ را می‌توان با استفاده از آمین‌های نوع سوم یا چهارم استخراج کرده، و بنابراین نیکل و کبالت را در محیط کلریدی از هم جدا کرد[۱۵].

بخش تجربی

کاتالیست مورد استفاده در این آزمایش از نوع کاتالیست Co-Mo/Al_2O_3 بود که حاوی ۱,۶ درصد وزنی کبالت بود. بعد از آسیاب کردن، کاتالیست با ۲۵٪ وزنی نمک Na_2CO_3 مخلوط شد، سپس به مدت ۹۰ دقیقه در یک کوره نوفلی در دمای ۹۵۰ درجه‌سانتی‌گراد قرار گرفت، تا سولفیدهای مولیبدن و وانادیم موجود در کاتالیست به نمک‌های قابل حل در آب تبدیل شوند. بعد از خارج کردن کاتالیست تشویه شده، عملیات لیچینگ با آب در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در نتیجه مولیبدن و وانادیم موجود در کاتالیست در محلول زیر صافی و نیکل و کبالت موجود بصورت رسوب درآمدند.

استخراج کبالت:

آزمایش لیچینگ رسوب مرحله قبل، تحت شرایط بهینه HCl(3M)، ۵٪ (W/V) نسبت جامد به مایع، مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

آزمایش استخراج حلالی با مخلوط کردن فاز آبی با فاز آلی با نسبت ۱:۱انجام شد. فاز آلی متشکل از ۰/۵مولار تری اوکتیل آمین(TOA) به عنوان استخراج‌کننده در حلال آلی(نفت سفید) بود. مخلوط فاز آبی وآلی به مدت یک ساعت با دست تکان داده شد. سپس فاز آبی و آلی جداسازی شدند. و از محلول آبی برای تعیین مقدار کبالت باقی‌مانده بعد از استخراج ICP گرفته شد.

نتایج و بحث

در این مقاله یک فرآیند تشویه کاتالیست مستعمل با نمک Na_2CO_3 و استخراج حلالی برای بازیابی کبالت موجود در کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. برای جداسازی مولیبدن و وانادیم از نیکل و کبالت بعد از تشویه در کوره، کاتالیست در آب لیچ شد. سپس با استفاده از تری اوکتیل آمین(TOA) حدود ۹۸/۸ درصد از کبالت موجود، در یک مرحله، استخراج شد. برای استخراج کبالت، ابتدا باید تری اوکتیل آمین طبق واکنش (۱) با HCl واکنش دهد.

$$R_3N_{org} + HCl_{aq} = R_3NHCl_{org} \qquad (۱)$$

واکنش آمین با اسید موجب کاهش غلظت اسید، در نتیجه موجب کاهش استخراج کبالت خواهد شد. بنابراین ابتدا فاز آلی برای ۲۴ ساعت با HCl(3M) تماس داده شد. سپس استخراج حلالی روی فاز آبی حاوی کبالت صورت گرفت. واکنش استخراج $CoCl_4^{2-}$ توسط آمین‌های نوع سوم در واکنش (۲) نشان داده شده است.

$$[CoCl_4^{2-}]_{aq}+2[R_3NHCl_{org}]=(R_3NH)_2CoCl_{4org}+2Cl^- \qquad (۲)$$

مسأله اصلی در استخراج کبالت با آمین‌های نوع سوم تشکیل فاز سوم می‌باشد، که موجب افزایش ویسکوزیته حلال آلی می‌شود. با افزودن ۷٪(v/v) دکانول به عنوان اصلاح کننده می‌توان از تشکیل فاز سوم جلوگیری کرد[۱۶].

نتیجه‌گیری

بازیابی کبالت از کاتالیست مستعمل Co-Mo/Al_2O_3 با استفاده از تشویه با نمک سدیم کربنات ولیچینگ وسپس استخراج حلالی توسط تری اوکتیل آمین مورد بررسی قرار گرفت. بعد ازجداسازی مولیبدن و وانادیم رسوب باقی‌مانده در HCl لیچ شد. و کبالت توسط فاز آلی حاوی ۰/۵ مولار تری اوکتیل آمین در نفت سفید استخراج حلالی شد.که در یک مرحله استخراج حدود ۹۸/۸ درصد کبالت استخراج شد. برای جلوگیری از کاهش استخراج کبالت، در اثر کاهش غلظت HCl، ابتدا به مدت ۲۴ ساعت فاز آلی با HCl(3M) تماس داده شد. کبالت استخراج شده به فاز آلی، به آسانی توسط آب مقطر یا اسید کلریدریک رقیق بازیابی شد.

منابع

[۱] صدر نژاد سید خطیب الاسلام".et al ، مکانیزم و ترمودینامیک استخراج حلالی کبالت - نیکل توسط حلالهای اورگانوفسفرو، بخش اول :مخلوط DEHPA و cyanex 302" هشتمین کنگره سالانه انجمن مهندسین متالورژی ایران. مهر ۱۳۸۳

[2] Furimsky E. Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. Studies in Surface Science and Catalysis 2007;169:1–387.

[3] Marafi A, Hauser A, Stanislaus A. Deactivation patterns of Mo/Al2O3, Ni–Mo/Al2O3 and Ni–MoP/Al2O3 catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurisation. Catalysis Today 2007;125:192–202.

[4] Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., Okudan, M. D., & Tuncuk, A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management*, *45*, 420-433

[5] Jadhao, P., Chauhan, G., Pant, K.K., Nigam, K.D., 2015. Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste. Waste Manage. (in press)

[6] Pinto, Isabel Soares Silva. "Selective recycling of metals from spent hydrodesulphurisation catalysts using environmental-friendly approaches." (2015).

[7] Cutchey C. Catalyst recycling—an elegant loop. Malaysian Oil Science and Technology 2002;11:31. S

[8] Marafi, M., and A. Stanislaus. "Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods." *Resources, Conservation and Recycling* 53.1 (2008): 1-26.

[9] Park KH, Mohapatra D and Reddy BR (2006). Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 311-316.

[10] Banda, R., Nguyen, T.H., Sohn, S.H., Lee, M.S., 2013a. Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction. Hydrometallurgy 113, 161e167.

[۱۱] کی نژاد محمدعلی" .et al ,بازیابی مولیبدن و کبالت از کاتالیزورهای مستعمل پالایشگاهی و انتخاب فرایند بهینه بازیابی." ۳۳-۴۰.

[12] Pinto, Isabel SS, and Helena MVM Soares. "Recovery of molybdates from an alkaline leachate of spent hydrodesulphurisation catalyst–proposal of a nearly-closed process." *Journal of cleaner production* 52 (2013): 481-487.

[13] Zeng, Li, and Chu Yong Cheng. "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes." *Hydrometallurgy* 98.1 (2009): 1-9.

[14] Wang, Lingyun, and Man Seung Lee. "Solvent extraction of cobalt and nickel from chloride solution by mixtures of acidic organophosphorous extractants and amines." *Geosystem Engineering* 19.6 (2016): 261-265.

[15] Battle, T. P., Moats, M., Cocalia, V., Oosterhof, H., Alam, S., Allanore, A., ... & Wang, S. (2013). *Ni-Co 2013*. John Wiley & Sons.

[16] Nguyen, Thi Hong, and Man Seung Lee. "Development of a hydrometallurgical process for the recovery of calcium molybdate and cobalt oxalate powders from spent hydrodesulphurization (HDS) catalyst." *Journal of Cleaner Production* 90 (2015): 388-396.

Recovery of cobalt from refinery spent catalyst

Morteza Hajilo[a], Alireza Habibollahi[b]*, Hadi Khodabandehloo, Saeed Ghadimi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Hossein University

Abstract*:*

The recovery of valuable metals from petroleum catalysts is important due to environmental constraints and economic value. In this study, a combination of pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, including Roasting, leaching and solvent extraction, was used to recover cobalt from the used catalyst. To separating molybdenum and vanadium, a first catalyst with 25% Na2CO3 salt was heated at 950 ° C for 90 minutes. Then by leaching the catalyst with water molybdenum, and vanadium were removed from the catalyst. With the remaining sediment leaching in chloride, 98.8% Cobalt was extracted by solvent extraction by tri-octylamine (Alamine 300).

Keywords: Spent catalys; recovery Cobalt; Roasting; tri-octylamine; Solvent extraction

---

*Corresponding author: hajip1370@yahoo.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تصفیه پساب های صنعتی بوسیله اکسیداسیون

محمدصالح کامرانی*، کیومرث سیف پناهی شعبانی[۱]، امین سیدحکیمی[۲]

۱- دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک.
۲- استان آذربایجان غربی، شهرستان تکاب، کارخانه فراوری طلای آقدره.

چکیده: *دراین تحقیق، فرآیند اکسیداسیون با استفاده از هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست مس به منظور حذف سیانید موجود در باطله معدن بررسی شده است. پارامترهای دما، pH و هیدروژن پراکسید بررسی گردید. نتایج مطالعه نشان می دهد که در pH=۹/۸ سیانیدبا راندمان ۹۹/۹۵ از فاز محلول حذف گردیده است. افزایش دما باعث افزایش نرخ اکسیداسیون سیانید می گردد که بعلت افزایش مقدار سیانید آزاد در دمای ۲۵ درجه برای اکسیداسیون می باشد. همچنین با افزایش دما مقداری از سیانید ازاد می تواند به صورت HCN(g) بخار شود که البته مقدار آن کم می باشد. باافزایش مقدار هیدروژن پراکسید از ۰/۰۴ به ۱/۰۹ گرم برلیتر راندمان حذف از ۲۷/۵ درصدبه ۹۹ درصد می رسد. حضور کاتالیست باعث افزایش نرخ اکسیداسیون می گردد. مقدارسیانید با استفاده از این روش به کمتر از حد استاندارد ان (۰/۲ میلی گرم برلیتر) می رسد.*

واژه های کلیدی: *حذف سیانید، هیدروژن پراکسید؛ اکسیداسیون، دما، pH*

مقدمه

سیانید ترکیبی از یک اتم کربن و یک اتم نیتروژن که با پیوند سه گانه به یکدیگر متصل شده اند. نوع پیوند موجود در بنیان سیانید تاحدودی توجیه کننده رفتار پیچیده این ترکیب است [1]. یون سیانور بعنوان یک عامل کمپلکس ساز شناخته شده است. سیانید ها در تمام اشکال خود، مانند سیانید آزاد، نمک‌های سیانید و یا کمپلکس های فلزی سیانید سمی هستند اما بطور بالقوه سیانید آزاد خطرناک‌ترین شکل آن است[۲]. سیانید یک آلاینده شناسایی شده است که در فاضلاب های صنعتی معادن، صنعت پلاستیک، فرآوری فلز، آبکاری، کوره های کک سازی، صنعت خودرو، تولید مواد شیمیایی، صنعت داروسازی، رنگ و صنعت نساجی، صنعت عکاسی و غیره است[۳]. سالانه حدود ۳ میلیون تن هیدروژن سیانید درجهان تولید می شود. استفاده از معرف سیانید و به اصطلاح فرآیند سیانوراسیون تنها روش اقتصادی قابل دوام برای استخراج طلا از سنگ معدن است با این وجود، موفقیت این فرآیند تحت تاثیر اثرات آلودگی محیط‌زیست توسط سیانید است[۴]. با توجه به نوع و غلظت سیانید در محیط، روش‌های مختلفی جهت حذف و خنثی سازی سیانید وجود دارد که از جمله آنها می توان به روش های فیزیکی، تخریب طبیعی، تجزیه بیولوژیکی، جذب ، رزین های تبادل، اکسیداسیون UV، تخریب حرارتی، جذب بوسیله کربن فعال و روش‌های شیمیایی شامل هیپوکلریت سدیم و کلیسم، گاز ازون، سولفور دی اکسید،

* نویسنده مسئول: msdk68@yahoo.com.

کارو اسید و هیدروژن پراکسید اشاره کرد.[۵-۷]حذف سیانید با هیدروژن پروکسید از سال ۱۹۸۰ میلادی توسط شرکت دگاسا در معدن طلا در گینه نو انجام شد. اکسیداسیون سیانید آزاد توسط هیدروژن پراکسید شامل اکسید سیانید به سیانات (CNO^-) است که سمیت کمتری دارد (واکنش ۱):

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O \qquad (1)$$

این واکنش به‌ویژه جالب است، چون هیچ‌گونه محصول خطرناک میانی تولید نمی‌کند. با این‌وجود شکل اصلی این واکنش بسیار کند است. حذف سیانید با استفاده از هیدروژن پراکسید با استفاده از کاتالیزور مورد مطالعه قرار گرفته است. مس، وانادیوم، تنگستن و یا نقره می‌تواند به‌عنوان کاتالیزور برای این فرایند، در غلظت ۵-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. مزایای استفاده از این فرآیند شامل این حقیقت است که هیچ ضرری برای محیط‌زیست توسط محصولات وجود ندارد، به این معنی که نمک‌های تولیدشده قابل‌حل هستند و بنابراین نمی‌توانند در محیط ظهور کنند و به‌عنوان مشکل آلودگی باقی بمانند[۸و۹].

بخش تجربی

مواد لازم و آماده سازی

دراین مطالعه از هیدروژن پراکسید با خلوص ۳۰٪ و پودر سولفات مس ۵ آبه ساخت شرکت مرک که در بطری های سیاه رنگ قرار دارد استفاده شد. مقدار سیانید توسط اسپکتوفتومتر (Unic-2300) تعیین می شود. نمونه گیری از قسمت خروجی باطله و از محلول سود ۱ مولار و هیدرو کلرید ۱ مولار برای تنظیم pH استفاده شد.

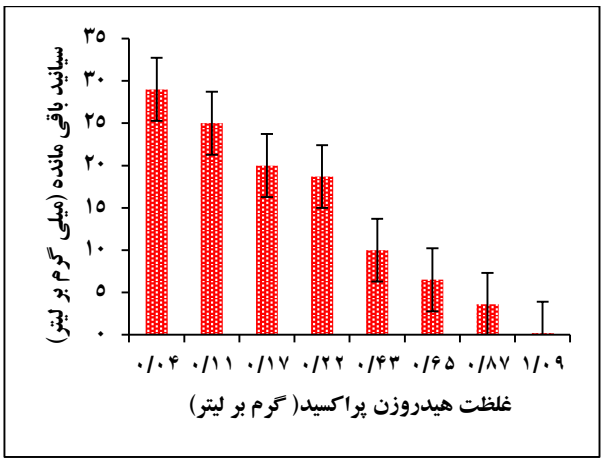
روش انجام آزمایش

پارامترهای مورد بررسی در این مرحله شامل دما، غلظت هیدروژن پراکسید و pH است. مقدار سیانید اولیه در محلول بدست آمده ۴۰ میلی گرم بر لیتر سیانید است. با توجه به مطالعات انجام شده برای حذف سیانید توسط هیدروژن پراکسید نیاز به یک کاتالیزور برای سرعت بخشیدن به سینتیک واکنش است. مس یکی از این کاتالیزور هایی است که بعلت در دسترس بودن و ارزان بودن بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد. مقدار استفاده از کاتالیزور مس در منابع مختلف بین ۵-۵۰ میلی گرم بر لیتر ذکر شده که در این مطالعه و در تمام تست های انجام گرفته مقدار ثابت ۳۰ میلی گرم بر لیتر سولفات مس ۵ آبه استفاده شد. در تمامی آزمایشات ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول در دمای اتاق به داخل بشر افزوده شد؛ و با توجه به نوع آزمایش انجام شده، مقدار سیانید باقی‌مانده در محلول توسط اسپکتوفتومتر اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

تاثیر غلظت هیدروژن پراکسید بر حذف سیانید

آزمایشات مرحله اول در ۸ غلظت متفاوت ۰/۰۴، ۰/۱۱، ۰/۱۷، ۰/۲۲، ۰/۴۳، ۰/۶۵، ۰/۸۷، ۱/۰۹ گرم بر لیتر از هیدروژن پراکسید همراه با ۳۰ میلی گرم برلیتر کاتالیزور مس ($Cu_25(H_2O)$) و در دمای c ۲۰ محیط و با همان pH=۹ خروجی از باطله انجام شد که نتایج ان ها بصورت نمودار (۱) می باشد.

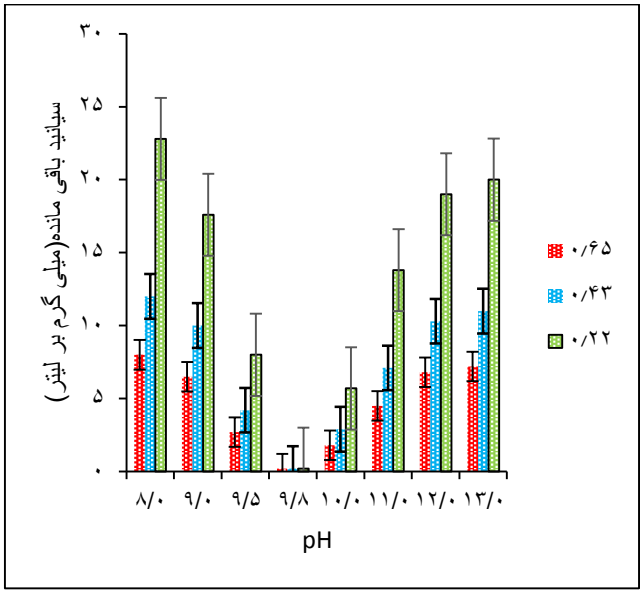


نمودار (۱): حذف سیانید با غلظت های متفاوت هیدروژن پراکسید در pH=۹

تاثیر pH بر میزان حذف سیانید

از انجا که pH تاثیر بسزایی در میزان حذف سیانید دارد، بایدپارامتر pH بهینه و تاثیر آن درحذف سیانید تعیین شود. پس از آنکه غلظت‌های مختلف آزمایش شد در غلظت های ۰/۲۲، ۰/۴۳، ۰/۶۵ گرم برلیتر با تغییر pH=۸-۱۳ در همان دمای محیط و در زمان ۳۰ دقیقه توسط همزن، میزان حذف سیانید بررسی شد.

همانطور که ملاحظه گردید در pH=۹/۸ بیشترین مقدارحذف سیانید در هر سه غلظت وجود دارد. با توجه به درصد حذف سیانید می توان تاثیر pH را دید. در نمودار زیر حذف سیانید در غلظت های مختلف هیدروژن پراکسید باهم مقایسه شده است.

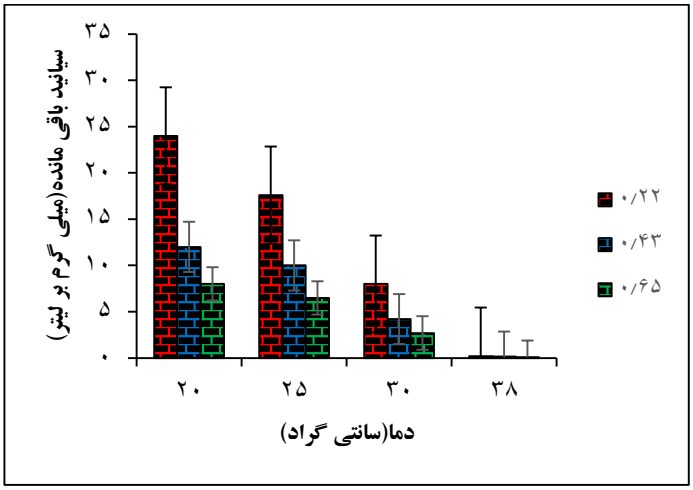


نمودار (۲). مقایسه میزان حذف سیانید با غلظت های مختلف هیدروژن پراکسید در pH=۸-۱۳ در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد

باتوجه به نتایج به دست آمده می‌توان مشاهده کرد که در تمامی غلظت‌های هیدروژن پراکسید، pH=۹/۸ می‌تواند به عنوان pH بهینه درنظرگرفته شود چون بهترین راندمان را داشته و میزان حذف آن بیشترین مقدار بوده است. لازم به ذکراست که میزان سیانیدهای آزاد HCN و CN^- در pH=۹/۳ برابر خواهد بود و هرچه از این مقدار به سمت pH اسیدی برویم مقدار HCN بیشتر می‌شود و مقدار حذفی هم که مشاهده می شود به همین علت است. لازم به ذکر است که با توجه به این مطالب آزمایشات در pH های کمتراز ۸ انجام نگرفته است و هرچه pH قلیایی تر می-شود مقدارحذف CN^- کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که افزایش غلظت باعث حذف بیشتر سیانید می شود و در اینجا همراه با کاتالیزگر در زمان ثابتی انجام گردیده است.

تاثیردما بر میزان حذف سیانید

در مرحله قبل غلظت‌های مناسب برای حذف مشاهده گردید و دریافت گردید با افزایش غلظت میزان حذف افزایش می یابد و در غلظت ۱/۰۹ گرم بر لیتر بیشترین حذف را داشته است. در این مرحله آزمایشات بر پایه تاثیر دما بر میزان حذف در غلظت های مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه در مرحله قبل و براساس انجام آزمایشات pH بهینه بدست آمده که در این مرحله و در تمام آزمایشات pH بهینه استفاده می‌شود. غلظت های ۰/۲۲، ۰/۴۳، ۰/۶۵ گرم برلیتر هیدروژن پراکسید در دماهای ۲۰،۲۵،۳۰ و ۳۸ درجه سانتی گراد و در pH=۹/۵ بهینه توسط همزن مغناطیسی ۳۰ دقیقه همراه با ۳۰ میلی گرم برلیترکاتالیزگر مس مخلوط شد.



نمودار (۳). مقایسه حذف سیانید در pH=۹/۸ در دماهای ۲۰؛۳۸،۳۰،۲۵ درجه سانتی گراد

بررسی افزایش دما در نرخ حذف سیانید در اینجا انجام گردید. تغییرات دما وافزایش غلظت نشان می‌دهد که سرعت واکنش با افزایش دما بالا رفته و مقدارحذف سیانید نیز افزایش می یابد. در دماهای ۲۰،۲۵،۳۰،۳۸ درجه سانتی گراد با غلظت های ۰/۶۵، ۰/۳۴، ۰/۲۲ گرم برلیتر هیدروژن پراکسید مشاهده می شود که حذف در دماها و غلظت‌های مختلف صورت می گیرد اما زمان رسیدن به حداکثر حذف سیانید در چهار دمای فوق با هم متفاوت است. بیشترین نسبت حذف در غلظت ۰/۶۵ گرم بر لیتر انجام گرفته است و ماکزیمم حذف در همه غلظت‌ها در دمای ۳۸ درجه

سانتی‌گراد مشاهده می شود. همانطور که مشخص است نسبت افزایش حذف سیانید در همه غلظت‌ها برابر نیست اما با افزایش غلظت میزان حذف افزایش می یابد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله هدف از حذف سیانید بررسی حذف سیانید آزاد می باشد. بطور کلی با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید مقدار حذف سیانید افزایش می‌یابد اما رفتار یون سیانید در دماها و pH های مختلف بسیار پیچیده است. با افزایش غلظت تا ۱/۰۹ گرم بر لیتر تقریبا حذف سیانید کامل بوده که نشان از اکسیداسیون بالای هیدروژن پراکسید دارد. در pH های اسیدی، میزان حذف سیانید واقعی نبوده و بصورت گاز سمی HCN خواهدبود به همین علت ازمایشات در pH های خنثی و قلیایی انجام می گیرد که در همه غلظت‌ها pH=۹/۸ بیشترین مقدار حذف را نشان می دهد. با افزایش pH، غلظت کمپلکس های سیانید افزایش می یابد و به همین علت کاهش میزان حذف را نتیجه می دهد. همانطور که بیان شد رفتار سیانید در دماهای مختلف بسیار پیچیده است. بطور کلی در دماهای بالای ۲۵ درجه بیشترین مقدار سیانید برای اکسیداسیون وجود دارد ولی محلول هیدروزن پراکسید کاهش یافته و مقدار حذف سیانید در دماهای بالاتر کمتر خواهد بود[۱۰]. همانطور که مشاهده می‌شود دردمای ۲۵ درجه ،۸۳/۷۵ درصد از سیانید حذف می شود وبا افزایش دما تا۳۸ درجه کمتر از ۲۰درصد حذف را در پی خواهد داشت. با توجه به نتایج دمای ۳۸ درجه بیشترین مقدارسیانید حذف می شود. همچنین در دماهای بالای ۳۰ درجه نیز مقدارHCN در حالت محلول کاهش می‌یابد.

تقدیر و تشکر

با تشکر از مسئولین محترم آزمایشگاه‌های دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود و کارخانه فراوری طلای آقدره که همکاری لازم را در انجام این تحقیق به عمل آوردند.

منابع

[1] R. R. Dash, C. Balomajumder, and A. Kumar, “Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 3, pp. 408–413, 2009.

[2] D. S. Patil, S. M. Chavan, and J. U. K. Oubagaranadin, “A review of technologies for manganese removal from wastewaters,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 468–487, 2016.

[3] A. R. Yeddou *et al.*, “Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon,” *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 8, pp. 788–793, 2011.

[4] L. A. C. Teixeira, J. P. M. Andia, L. Yokoyama, F. V. Da Fonseca Araújo, and C. M. Sarmiento, “Oxidation of cyanide in effluents by Caro’s Acid,” *Miner. Eng.*, vol. 45, pp. 81–87, 2013.

[5] E. Jaszczak, ?aneta Polkowska, S. Narkowicz, and J. Namie?nik, “Cyanides in the environment?analysis?problems and challenges,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1–20, 2017.

[6] Z. Asif and Z. Chen, “Environmental management in North American mining sector,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 1, pp. 167–179, 2016.

[7] A and A. Kcil, “First application of cyanidation process in Turkish gold mining and its environmental impacts,” *Miner. Eng.*, vol. 15, no. 9, pp. 695–699, 2002.

[8] L. Chu, J. Wang, J. Dong, H. Liu, and X. Sun, “Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide,” *Chemosphere*, vol. 86, no. 4, pp. 409–414, 2012.

[9] M. Kitis, E. Karakaya, N. O. Yigit, G. Civelekoglu, and A. Akcil, “Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide,” *Water Res.*, vol. 39, no. 8, pp. 1652–1662, 2005.

[10] A. Khodadad, P. Teimoury, M. Abdolahi, and A. Samiee, “Detoxification of cyanide in a gold processing plant tailings water using calcium and sodium hypochlorite,” *Mine Water Environ.*, vol. 27, no. 1, pp. 52–55, 2008.

Industrial wastewater treatment by oxidation

Mohammad-Saleh Kamrani*, Kumars Seifpanahi-Shabani[a] Amin seyed-Hakimi[b]

[a] *Shahrood University Of Technology. Faculty Of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering*

[b] *western Azerbaijan province, Takab, Aq Dareh gold processing plant*

Abstract*:*

In this study, the oxidation process using hydrogen peroxide in the presence of a copper catalyst was investigated to remove the cyanide present in the mine waste. The parameters of temperature, pH and hydrogen peroxide were studied. The results of the study show that in pH=9/8 cyanide was removed with 99.95% of the soluble phase. The increase in temperature causes an increase in the oxidation rate of cyanide, which is due to an increase in the amount of free cyanide at 25 °C for oxidation. Also, some of the free cyanide can be evaporated in the form of HCN (g), although its amount is low. As the amount of hydrogen peroxide is increased from 0.04 to 1/09 g/l, the removal efficiency ranges from 27.5% to 99%. The presence of copper catalyst (30 mg /l) increases the oxidation rate. The amount of cyanide by this method is less than the standard (0.2 mg /l).

Keywords: hydrogen peroxide, oxidation, temperature, pH

*Corresponding author: msdk68@yahoo.com

بازیابی مولیبدن از کاتالیست‌های مستعمل پالایشگاهی

علی‌رضا حبیب الهی*[۱]، مرتضی حاجیلو[۲]، هادی خدابنده لو[۳]، دکتر سعید قدیمی[۴]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه امام حسین(ع)
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه امام حسین(ع)
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه امام حسین(ع)
۴- دانشیار شیمی معدنی، دانشگاه امام حسین(ع)

چکیده:

کاتالیست هایی که در پالایش نفت استفاده می شوند حاوی فلزات باارزش از جمله مولیبدن، کبالت، نیکل، وانادیم و... هستند. از جمله این کاتالیست ها، کاتالیست NiMo (حاوی نیکل و مولیبدن) و کاتالیست CoMo (حاوی کبالت و مولیبدن) هستند. این کاتالیستها در فرآیندهای مختلف از قبیل کراکینگ با کمک گاز هیدروژن، گوگردزدایی، نیتروژن زدایی و حذف فلزات سنگین بکار می رود.

طول عمر این کاتالیست ها محدود بوده و کاتالیست پس از مدتی به دلیل مسمومیت، کک گرفتن و یا کلوخه شدن غیر فعال می گردند که باید احیاء گردند. این کاتالیست‌ها بعد از پایان کارایی خود جزء زباله‌های خطرناک دسته بندی می‌شوند. ارزش بالای فلزات موجود و قوانین زیست محیطی سخت‌گیرانه در مورد دفع زباله‌های کاتالیستی موجب شده بازیابی فلزات هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی حائز اهمیت باشد.

در این تحقیق برای بازیابی مولیبدن از کاتالیست مستعمل $CoMo/Al_2O_3$ ابتدا کاتالیست با ۲۵ درصد نمک سدیم کربنات در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد تشویه شده و سپس با لیچینگ کاتالیست با آب، مولیبدن وارد فاز محلول شد. سپس به وسیله اسید سولفوریک pH را به حدود یک رسانده و بوسیله آمونیوم دی سولفید($(NH_4)_2S$) مولیبدن را به صورت مولیبدن دی سولفید(MoS_2) ترسیب می‌نماییم.

واژه های کلیدی: *بازیابی، مولیبدن، تشویه، لیچینگ، کاتالیست های مستعمل.*

مقدمه

کاتالیزورها نقش مهمی در صنایع شیمیایی دارند. در عمل بعد از مدتی، در اثر استفاده از کاتالیست‌ها، حفره‌های آن‌ها توسط کک، گوگرد، هیدروکربن‌ها و فلزات سنگین پر می‌شوند.در نتیجه کاتالیزورها کارایی خود را از دست میدهند و به اصطلاح دچار مصومیت می‌شوند و بایستی احیا یا جایگزین شوند. کاتالیزورها پس از چند سیکل احیاء و استفاده، عملاً بخش قابل توجهی از فعالیت خود را از دست داده و به طور برگشت ناپذیر

* نویسنده مسئول: abanhabib@gmail.com

غیر قابل استفاده می گردند. در این حالت کاتالیزور باید از راکتور خارج و جایگزین شود. [۱]

در چند سال اخیر بازیافت فلزات باارزش از کاتالیست‌های مستعمل اهمیت فراوانی پیدا کرده است. از یکسو قوانین زیست محیطی مانع دفن این مواد می‌شود و از طرف دیگر ارزش بالای فلزات بازیابی شده سبب می‌شود شرکت‌ها به سمت بازیابی این مواد حرکت کنند. چرا که در اغلب موارد ارزش فلزات بازیابی شده تا ۱۰ برابر هزینه بازیابی می‌باشد. به همین دلیل بازیافت فلزات با ارزش از کاتالیست‌های مستعمل(CoMo)، از نظر اقتصادی و زیست محیطی حائز اهمیت است.

کاتالیزورهای حاوی مولیبدن به طور وسیعی در صنعت پالایش نفت و در واکنش‌های هیدروژناسیون برای حذف گوگرد، نیتروژن و اکسیژن از محصولات میانی و نهایی بکار می-روند. یک کاتالیزور حاوی مولیبدن معمولا ترکیبی از مولیبدن، وانادیم، کبالت ونیکل بر روی پایه آلومینا می‌باشد.

کاتالیست مورد استفاده در این پروژه ازنوع کاتالیست کومو(CoMo) که قسمت اعظم تشکیل دهنده آن فلز کبالت و مولیبدن است با روش آنالیز ICP برای کاتالیست نو(تازه) مربوطه بررسی شد.از ابتدا این را با در نظر نگرفتن نو بودن کاتالیست این فرایند استخراج را برای مولیبدن و وانادیم بررسی شد.

روش های مختلفی با توجه پیشنه تحقیق برای استخراج فلزات مربوطه وجود دارد فرآیندهای اسید شویی، بازشویی[۱۱]، استخراج حلالی [۱۲, ۹] ، تشویه با نمک و ... اشاره کرد[۱۰،۱]

بهترین روش برای بازیابی وانادیم و مولیبدن از کاتالیست های مستعمل، استفاده از فرآیند تشویه با کمک نمک سدیم کربنات است که علاوه بر در دست بودن مواد مورد استفاده در آن، سادگی و راندمان بسیار مناسب در روش های صنعتی محسوب می شود در کار برای استخراج و جداسازی این فلزات را نیز دارا می باشد. [۴،۵]

در جدول ۱ ترکیب درصد حدودی برای انواع کتالیست‌های مستعمل CoMo به صورت زیر است. [۲]

جدول ۱- ترکیب درصد کاتالیزور مستعمل

Value	Wt%
Mo	2-10
V	0-12
Co	0.5-4
Ni	0.5-10
C	10
S	10
Al_2O_3	Balance

ذخائر مولیبدن وکاربردهای آن:

ذخائر مولیبدن در ایران ۶۸ هزار تن است و عیار سنگ معدن مس سرچشمه کرمان ۰/۰۳۵ درصد مولیبدن و بصورت سولفید مولیبدن می باشد که در حدود ۶۵ درصد آن بازیابی می شود. لذا با توجه به استخراج روزانه ۳۴۰۰۰ تن سنگ معدن در حدود در حدود ۸ تن مولیبدن قابل بازیابی است که سالانه در حدود ۲۵۰۰ تن بالغ میشود و در سال ۱۳۶۹ حدود ۲۰۸۹ تن کنسانتره مولیبدن به ارزش ۴۹۵۳۰۴۲ دلار صادر شده است مینرال اصلی مولیبدن، مولیبدنیت یا سولفید مولیبدن (MoS_2) می باشد. اگرچه معادن آن بطور مستقل وجود دارند اما محصول جنبی استخراج مس، اورانیوم، ....هم می باشد. با توجه به اهمیت مولیبدن به عنوان یکی از مواد اولیه قابل مصرف در صنایع مختلف مانند تولید فولاد و چدن ، رنگ ، کود ، وسائل حمل و نقل ، ابزار و ماشین آلات صنعتی ، تجهیزات کشاورزی و معدنی ، نیروگاهها ، صنایع غذایی و شیمیایی ، تولید نفت و گاز ، لوله ها ، تجهیزات لوله ای دیگهای بخار ، گرمکن ها ، مبدل های حرارتی ، کندانسورها ، تقطیر کننده ها ، وسائل تصفیه نفت و آب ، انجام مطالعات اولیه برای بهبود بازیابی و مصرف این ماده در داخل کشور ضروری است.[۳]

عنوان ماده اولیه تولید وانادیم خالص و ترکیبات آن به کار برده می‌شود. [۵]

نمک‌های استفاده شده بیشتر از نوع کربنات Na_2CO_3، کلرور $NaCl$ و سولفات Na_2SO_4 هستند. با وجود قیمت بیشتر، کربنات سدیم در اکثر موارد بر کلرید سدیم ارجحیت دارد؛ زیرا الف) خصوصیات قلیایی و قدرت تهاجمی کربنات سدیم نسبت به ساختار اکسیدهای اسیدی موجود در مواد خام قوی تر است و ب) فشار جزیی بخار آب در فرآیند تشویه با کربنات سدیم بی تأثیر است[۶].

درصورت استفاده از کاتالیست تازه در استخراج کاتالیست درمدت یک ساعت در کوره در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده می‌شود. افت وزنی ان محاسبه می‌شود.[۲]

بخش تجربی

هدف از تحقیق

استخراج مولیبدن به صورت MoS_2 و سپس تبدیل آن به MoO_3

روش تحقیق

برای بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل از فرایندهای پیرو متالوژی و هیدرومتالوژی استفاده می‌شود. در فرایندهای پیرو متالوژی کاتالیست‌ها در کوره ذوب می‌شوند و آلومینا، سیلیکا و بعضی از اکسیدهای فلزی مانند تفاله در قسمت بالای کوره شناور می شوند وفلزات سنگین‌تر در ته کوره به صورت آلیاژ یا سولفیدهای ناخالص ته‌نشین می‌شوند. در فرایند هیدرومتالوژی کاتالیست های مستعمل ابتدا وارد کوره می‌شوند تا میزان هیدروکربن‌ها، کک و گوگرد در آن‌ها کاهش یابد و سپس وارد فرایند لیچنگ به کمک اسید یا باز یا حلال‌های دیگر غوطه‌ور می کنند. فلزات به طور خالص یا ترکیبات فلزی بازیافت می‌شود.(انواع روش ها)

روش تشویه یا با سود (رستینگ با سود) است یا تشویه (رستینگ) با سدیم کربنات برای بازیابی وانادیم و ومولیبدن است.

در عملیات تشویه به طور معمول از قبل انتقال به کوره برای تشویه با نمک کاتالیست برای کک و گوگرد زدایی و دایلینگ وارد کوره یا شعله میشود تا ناخالصی‌ها حذف شود. [۶]

فرایند تشویه کاتالیست با نمک سدیم کربنات (Na_2Co_3) در یک کوره نوفلی در محدوده دمایی ۶۵۰-۱۰۰۰ درجه سانتی گراد در زمان مشخص و در صد نمک ۱۵-۶۰ درصد صورت گرفته وحاصل آن نمک‌های قابل حل درآب سدیم متا وانادات و سدیم مولیبدات طبق واکنش های زیر است:

$$MoO_3(s) + Na_2Co_3(s) \rightarrow Na_2MoO_4(s)+CO_2(g)\uparrow$$

$$V_2O_5(s)+Na_2Co_3(s)\rightarrow NaVO_3(s)+CO_2(g)\uparrow$$

مرحله بعد لیچینگ: در محدوده دمای ۶۵-۱۰۰ درجه در در محدوده زمانی ۳۰ تا ۹۰ دقیقه در آب است وانادیم و مولیبدن در این حالت وارد فاز محلول شده و کبالت(Co) و نیکل (Ni) و آلومینیوم (Al) به صورت رسوب باقی می‌مانند. [۸]

محلول باقی مانده حاصل بانسبت بالای دارای وانادیم و مولیبدن می‌باشد.بعد از مرحله تعیین شرایط بهینه آنالیز که محلول حاصله بوسیله دستگاه ICP مورد انالیز واقع شده میزان استخراج مشخص می گردد.

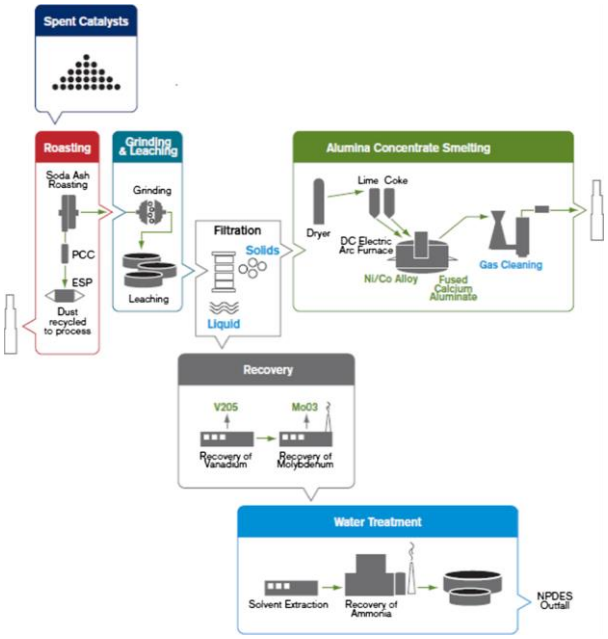
وانادیم توسط امونیوم کلرید در محدوده pH مورد نظر(۷-۸) برای استخراج به صورت آمونیوم متاوانادات با فرمول شیمیایی NH_4VO_3حاصل می‌شود.

تجزیه حرارتی رسوب سفید رنگ متاوانادات نیز از دمای ۷۰ درجه سانتی گراد آغاز و در دماهای بالاتر و تحت اتمسفر اکسیداسیونی به سرعت به V_2O_5 تبدیل می‌شود.

$$NH_4VO_3(s) \rightarrow V_2O_5(s) + 2NH_3(g) + H_2O(g)$$

فرایند جدا کردن مولیبدن در طی توسعه فرآیند استخراج از محلول حاصل از لیچینگ وقتی دمای آن به دمای محیط(۲۵درجه سانتی گراد) رسید و pH به مقدار حدود ۱ کاهش یافت. عامل واکنش امونیوم دی سولفید ($(NH_4)_2S$) اضافه می‌شود تا مولیبدن به صورت محصول سولفیدی استخراج شود.(MoS_2) . اضافه کردن $(NH_4)_2S$ باعث بالا رفتن pH محلول در مقیاس آزمایشگاهی می‌شود. طی چندین مرحله $(NH_4)_2S$ اضافه شده و pH به مقدار حدود یک مجددا تنظیم می‌شود تا مولیبدن به طور کامل استخراج شود.(pH) محلول معمولا در سه دوره بین ۱تا۳ تنظیم می‌شود.) pH محلول در حدود ۱ تا ۱,۵ نگه داشته شد و نقطه پایان واکنش با تشکیل اندک مقدار H_2S مشخص می‌شود.(تشکیل حباب در سطح محلول و رنگ سفید محلول مشاهده می‌شود) رسوب بعد از فیلتراسیون شسته می‌شود برای حذف محلول همراه.رسوب سپس در دمای کلسیناسیون مورد نظرش(۴۸۰°C) در کوره مربوطه کلسینه شده و مولیبدن مولیبدن دی اکسید و سپس مولیبدن تری اکسید به رنگ سفید تشکیل می‌شود.[۷] ، [۵]

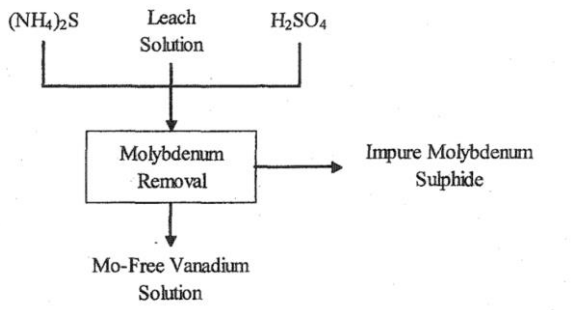
شرکت های مختلفی از روش تشویه با سدیم کربنات به استخراج وانادیم مشغول هستند که از جمله آنها می توان به شرکت گلف کمیکال[۱] ایالت متحده آمریکا، شرکت موکسبا متریکس[۲] انگلستان اشاره کرد.[۷] در شکل زیر نمایی از فرایندهای شرکت گلف کمیکال آورده شده:



شکل۱ شمای فراید تولیدی شرکت گلف کمیکال[۶]

آزمایشهای دیگری برای تعیین اینکه آیا می توان یک فرآیند را برای انتخاب مولیبدن از محلول اشباع قبل از تهیه کیک قرمز(red cake)، انتخاب کرد و به این ترتیب، تولید مولیبدن بدون وانادیم امکان پذیر می‌شود و احتمالا محصول مولیبدن قابل فروش تولید می‌شود.

موفقترین روش برای تولید مولیبدن درشکل زیر نمایش داده شده[۷]:



[۱] Gulf chemical
[۲] Moxba metrix

روش کار:

مرحله تشویه: استخراج مولیبدن و وانادیم در شرایط بهینه مقالات و در آزمایشگاه روی کاتلیست مورد نظر که با توجه به نتایج آنالیز هم که مشخص است ازنوع $Co\text{-}Mo/Al_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفته شرایط آزمایش در شرایط بهینه دمای کوره، ۹۵۰ °C و نمک سدیم کربنات ۲۵ درصد و همچنین لازم است اندازه ذرات درآون کوچک کرده مجموعه کاتالیست و نمک درکوره به مدت ۹۰ دقیقه تشویه شده قبل از انتقال به کوره به مدت ۳ ساعت در آون خشک شود. درصد نمک بکار رفته از مقدار پودر اسیاب شده کاتالیست در ۲۵ درصد استفاده می‌شود.

مرحله لیچینگ: در این مرحله بعد از آسیاب کاتالیست تشویه شده با نمک آن را توسط آب مقطر کافی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای°C ۷۵ لیچ می‌نماییم .

مرحله بعد رسوب را گرفته و سدیم کربنات اضافه راطی چند مرحله با کریستالیزاسیون جدا می کنیم.

محلول زیر صافی ما حاوی مولیبدن و وانادیم باید باشد. مرحله اولیه استخراج در این حالت است. و درصد استخراج نیز قابل به وسیله تعیین میزان مولیبدن و وانادیم که از رسوب که حاوی فلزات غیر محلول مثل کبالت و نیکل و آلمینیوم در رسوب است.

محلول این مرحله ماده اولیه استخراج مولیبدن از کاتالیست ما محسوب می‌شود با توجه به اینکه کاتالیست ما در پودر اولیه و محلول بعد لیچینگ وانادیم نداشت. استخراج مولیبدن و درصد آن پیگیری می‌شود مولیبدن با طی تکرار بیشترین راندمان استخراج بدست می آید .

مرحله جدا کردن مولیبدن: به صورت مولیبدن دی سولفید خاکستری و قهوه‌ای طی چند مرحله با اسید سولفوریک ۲ مولار pH را به مقدار حدود یک می‌رسانیم و نمک محلول آمونیوم دی سولفید$(NH_4)_2S$ را به آن اضافه کرده و رسوب رسوب دی سولفید مولیبدن(MoS_2) از آن طی چند مرحله جدا میکنیم وسپس دوباره این مراحل را تکرار می کنیم و در هر مرحله رسوب را می گیریم باید دقت شود هرچه به مراحل پایانی تنظیم pH و اضافه کردن آمونیوم دی سولفید نزدیک می‌شویم باید با دقت بیشتری این مراحل تا رسیدن به نقطه پایان که تغییر رنگ محلول و ایجاد حباب در آن است برسیم.

مولیبدن دی سولفید و محلول باقی مانده آن حاصل که جمع آوری شد برای تعیین درصد استخراج نهایی و راندمان و در صد خلوص با دستگاه ICP مورد استفاده قرار می‌دهیم.

مرحله کلسیناسیون وتشکیل مولیبدن تری اکسید ومقایسه آن با مولیبدن تری اکسید شاهد با درصد بالا:

در این مرحله مولیبدن دی سولفید حاصل از مرحله قبل در کوره در دمای مورد نظر که حدود ۴۸۰ °C است.

نتایج و بحث

کلیه آنالیزهای ICP در دانشگاه تربیت مدرس صورت گرفت.

نتایج انالیز ICP حاصل از پودر کاتالیست برحسب واحد ppm(mg/l):

Co: 16439.5

Ni: 63.43

Mo:40807.7

V:Not detect

در صد هر کدام از عناصر مورد نظر قابل محاسبه است:

۴,۰۸٪ : درصدMo در کل کاتالیست

مرحله اول استخراج(مرحله لیچینگ بعد از تشویه با نمک):

نمونه۱:

ppm گذارش شده:۴۵۷۹,۲ برای ۵۰ گرم کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته در آب حل و سپس نمونه گیری و برای آنالیز ارسال شد. بعد از محاسبات در در صد استخراج ۴۵,۷۹ درصد گزارش می شود.

۲۰۰ ml محلول تهیه شد.

وانادیم هم طبق پیش بینی دتکت نشد.

نمونه۲:

با تکرار این مرحله در بخش در استخراج دوباره بررسی شد تا درصورت مشکل شرایط آزمایش را تغییر دهیم تکرار پذیری را برای حذف خطاها با دو بار انجام این مرحله انجام دادیم:

۳۹,۳گرم کاتالیست CoMo : ۴۱۸۷ ppm

۳۹,۳ گرم در ۴ درصد اولیه نسبت به کاتالیست اولیه که ۳۹,۳ گرم برداشته بودیم با محاسبه می‌شود:۱,۶ گرم Mo

و حجم محلول ایجاد شده:ml ۲۵۰ در نتیجه در صد استخراج بعد از محاسبات:۶۵,۴ درصد

نمونه۳:

۱۲۲,۵ گرم کاتالیست با درصد نمک مورد نظر درکوره تشویه وppm ۷۹۹۴,۹ میزان مولیبدن در حجم ml ۵۰۰ .با توجه به درصد اولیه کاتالیست: میزان مولیبدن استخراج شده ۷۹,۹۷ درصد می باشد در نتیجه مشاهده می‌شود با تکرار پذیری آزمایشات درصد خطا کم می‌شود.

مرحله دوم استخراج که رسیدن به مولیبدن دی سولفید است:

نمونه۱:

از محلول لیچ ۳۹,۳ گرم کاتالیست استفاده شد یک بار اگر استخراج را در یک مرحله و بدون تنظیم pH، ۱۰ میلی لیتر آمونیوم دی سولفید انجام دهیم ومرحله به مرحله pH تنظیم نشود و در پایان pH حدود ۵ شود محلول حاصل از حل کردن رسوب در اسید نیتریکppm ۲۴۲,۶۸ و محلول زیر صافی با ppm ۱۱۸۹,۷. به ترتیب در بالن های ۵۰ و۲۵ میلی لیتر محلول سازی شد از کاتالیست ۴,۰۸ درصد مولیبدن ۲۸,۹ درصد استخراج همان گونه که انتظار میرفت باید در چند مرحله و با چند بار تنظیم pH به مقدار یک حاصل می‌شود.

نمونه۲:

از محلول لیچ ۵۰ گرم کاتالیست استفاده شده ، و مراحل طبق دستور کار انجام شده و pH در هر مرحله از استخراج به حدود مقدار ۱ مجدداً تنظیم می‌شود.ppm اولیه ۴۵۷۹,۲ حاصل آنالیز مرحله ۱ و ۲۰میلی لیتر از آن برداشته و استخراج را کامل انجام

داده و در آخر رسوب مورد نظر(مولیبدن دی سولفید) را در اسید نیتریک حل رده و به حجم ۱۰۰ می‌رسانیم .با انجام محاسبات درصد استخراج از محلول لیچ ۵۰ گرم کاتالیست ۸۸,۳۹ درصد می‌باشد.

نمونه۳:

برای تکرار پذیری از محلول لیچ ۱۲۲,۵ گرم کاتالیست استفاده شده. که ppm اولیه آن ۷۹۹۴,۹ در مرحله یک آنالیز شده و ۱۰میلی‌لیتر از محلول برداشته و در آخر محلول زیر صافی که باید بدون مولیبدن باشد برای به حجم ۵۰ml رسانده و نمونه

برای آنالیز فرستاده و مقدار ppm گزارش شده ۱۲۵٫۸ می‌باشد و درصد مولیبدن در این محلول ۱۲٫۷۱ درصد است. درنتیجه رسوب باید دارای ۸۷٫۲۸۹ در صد مولیبدن باشد.

مقداری از رسوب حاصل از مرحله بالا را بعد از وزن کردن با ترازوی با دقت ۰٫۰۰۰۱ و سپس حل کردن در اسید نیتریک و سولفوریک و حجم رساندن و گزارش مقدار ppm موجود درصد Mo را گزارش می کنیم.

وزن نمونه MoS_2 : ۰٫۰۵۷۱ گرم

ppm گزارش شده برای محلول ۲۵ میلی لیتر تهیه شده حاصل انحلال در اسید:۱۰۵۴٫۸ گرم بر مول

جرم مولی MoS_2 : ۱۶۰٫۰۶ و جرم مولی Mo : ۹۵٫۹۴ گرم بر مول

پس از محاسبات درصد خلوص ۷۷٫۱۷ درصد گزارش می-شود که در مقیاس صنعتی که هدف این پژوهش است بسیار مناسب است. و می‌توان برای بازارهای زیر دست ارزه کرد.

مرحله سوم : تشویه در کوره تا دمای ۴۸۰ درجه سانتی گراد و رسیدن به محصول نهایی مولیبدن تری اکسید MoO_3 است و مقایسه با نمونه با درصد خلوص بالا و مشاهده می‌شود رنگ وخواص ظاهری مشابه هم هستند.



شکل۳: پودر مولیبدن دی‌سولفید آسیاب شده



شکل۳- سمت چپ نمونه کلسینه شده در کوره حاصل از مولیبدن دی سولفید و نمونه سمت چپ مولیبدن تری اکسید خلوص بالا

نتیجه‌گیری

روش استخراج به وسیله تشویه با نمک سدیم کربنات در شرایط مورد استفاده با تکرار پذیری و عمده کاری موجب افزایش استخراج شده است. به دلیل سادگی فرایند و دسترسی وارزانی نسبت به سایر روش‌ها که صرفاً که یک ایده است بهتر است.

منابع

[1] Le Page, J. F Applied Heterogeneous Catalysis, Gulf Publishing Company, 1987

[۲] کی نژاد محمدعلی, سلطان محمدزاده جعفرصادق, فاتحی فر اسماعیل, & شهری صمد. بازیابی مولیبدن و کبالت از کاتالیزورهای مستعمل پالایشگاهی و انتخاب فرایند بهینه بازیابی.

[۳] حسن شریف, بررسی سینتیکی احیاء مستقیم مولیبدنیت, دانشگاه صنعتی شریف, پایانامه, ۱۳۷۲

[4] Zeng, Li, and Chu Yong Cheng. "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes." *Hydrometallurgy* 98.1 (2009): 1-9.

[۵] رسام بدیعی, سید خطیب الاسلام صدر نژاد, عباس جان زاده, آزیتا کتابچی.استحصال وانادیم از کاتالیست‌های مصرفی وسنگ معدن حاوی وانادیم، به عنوان مواد خام وانادیم‌دار قابل دسترس در ایران.

[6] Akcil, Ata, et al. "A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash." *Waste Management* 45 (2015): 420-433.

[7] *Vanadium recovery from oil sands fly ash*. 2004.

[8] Kar, B. B., P. Datta, and V. N. Misra. "Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery." *Hydrometallurgy* 72.1 (2004): 87-92.

[9] Park, Kyung-Ho, Hong-In Kim, and P. K. Parhi. "Recovery of molybdenum from spent catalyst leach solutions by solvent extraction with LIX 84-I." *Separation and Purification Technology* 74.3 (2010): 294-299.

[10]Prasad, P. M., T. R. Mankhand, and AJ K. Prasad. "Molybdenum extraction process: an overview." (1997).

[11] Stas, Jamal, Ajaj Dahdouh, and Omar Al-Chayah. "Extraction and separation of molybdenum and vanadium from alkaline leaching." *Periodica Polytechnica. Chemical Engineering* 54.2 (2010): 87.

[12] Sialino, E., et al. *Extraction and selective stripping of uranium and molybdenum in sulfate solution using amines*. No. COGEMA-CONF--77-1. Compagnie Generale des Matieres Nucleaires (COGEMA), 1977.

Recovering molybdenum from refinery spent catalysts

Alireza Habibollahi*, Morteza hajilo, Hadi Khodabandehloo, Saeed Ghadimi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Hossein University

Abstract*:*

Catalysts used in petroleum refining contain precious metals such as molybdenum, cobalt, nickel, vanadium. Among these catalysts are the NiMo catalyst (containing nickel and molybdenum) and the CoMo catalyst (containing cobalt and molybdenum). These catalysts are used in various processes, such as cracking with hydrogen gas, desulphurisation, nitrogen dehydration and removal of heavy metals. Limited lifetime of the catalysts and catalyst after a while because of poisoning, flea or disabled agglomeration that would be restored. These catalysts are classified as hazardous waste after their end-of-life. The high value of the existing metals and strict environmental laws on the disposal of catalytic waste have caused the recovery of metals both economically and environmentally important.

In this study, for the recovery of molybdenum from $CoMo/Al_2O_3$ catalyst roasting with 25% sodium carbonate salt and at 950 ° C and then dissolved in water .Then, with sulfuric acid, we bring the pH to about 1 and treat the molybdenum disulfide (MoS_2) with ammonium disulfide ($(NH_4)_2S$) molybdenum

Keywords: recovery; molybdenum; roasting; leaching; spent catalyst…

*Corresponding author: abanhabib@gmail.com

بررسی کارایی کاتالیزور مگنتیت جایگزین شده در فرایند فتوفنتون برای حذف بهینه رنگزای نارنجی متیل

فاطمه شکوفه پور[1]، ناز چائی بخش[2]*، علی قنادزاده گیلانی3

۱_کارشناسی ارشد دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

۲_استادیار دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

3_استاد دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده:

در این تحقیق، تاثیر دو پارامتر زمان و مقدار نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم (Fe_2VO_4) در فرآیند فتوفنتون، بر روی حذف رنگ نارنجی متیل توسط نور UV مورد مطالعه قرار گرفت. برای بهینه سازی راندمان حذف رنگ از روش سطح پاسخ بر اساس طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر استفاده شد. شرایط بهینه برای حذف رنگ نارنجی متیل با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰ دقیقه و مقدار کاتالیزگر ۰/۰۸گرم بدست آمد. نتایج نشان داد که نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم فعالیت کاتالیزوری خوبی را در تخریب رنگ نارنجی متیل تحت تابش UV نشان میدهد و در شرایط بهینه، حذف رنگ تا بیش از ۹۹ درصد می تواند حاصل شود. بنابراین تخریب رنگ با استفاده از نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم در فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون میتواند به طور موثری برای تصفیه پسابهای صنعتی رنگی استفاده شود.

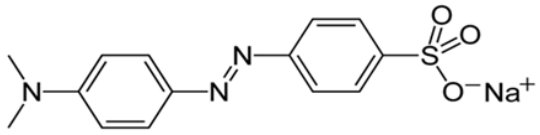
واژه های کلیدی: *فتوفنتون، اکسیداسیون پیشرفته، نارنجی متیل، نانوکاتالیزگر، بهینه سازی، حذف رنگ.*

مقدمه

امروزه نگرانی های بسیاری در مورد پساب های حاوی مواد رنگزای صنایع نساجی و دیگر صنایع تولید رنگ وجود دارد [۱و۲]. نارنجی متیل (MO) از گروه رنگ های آزو است که به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ و مواد شیمیایی صنعتی به کاربرده می شود. در شکل (۱) ساختار شیمیایی نارنجی متیل نمایش داده شده است [۳]. نارنجی متیل و رنگ های مشابه آن به دلیل سمیت و سرطان زا بودن، تهدیدی جدی برای سلامت بشر و زندگی آبزیان به حساب می آیند. این رنگ ها با روش های فیزیکی مثل انعقاد و لخته سازی، و جذب سطحی قابل حذف هستند، اما در این روش ها فقط از فازی به فاز دیگر انتقال می یابند. امروزه تکنیک های بسیاری برای حذف رنگ از پساب های صنعتی توسعه یافته است که از آن جمله می توان به روش هایی مانند جذب سطحی، تکنیک های فیزیکی-شیمیایی، بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته و تخریب الکتروشیمیایی اشاره کرد [۴]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته(AOP) در طی سال های اخیر در تحقیقات و تصفیه فاضلاب موردتوجه زیادی قرارگرفته است[۵و۶]. انواع مختلف این فرایند شامل اکسیداسیون فتوکاتالیستی، ازوناسیون، فرایندهای فنتون و شبه فنتون و غیره میباشد. این فرایند متکی بر تولید رادیکال های آزاد بوده که

مهمترین آنها رادیکال هیدروکسیل میباشد [۶و۷]. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فرایند فنتون به دلیل آسان بودن بهره برداری، مؤثر بودن، واکنش با ترکیبات آلی و عدم تولید آلاینده بیشتر مورداستفاده قرار میگیرد [۵]. این فرایند قادر به اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم و تبدیل آنها به مواد غیر مضر، معدنی سازی آنها و تولید محصولات نهایی نظیر دی اکسید کربن و آب میشوند [۸و۹]. طی فرایند اکسیداسیون پیشرفته رادیکال هیدروکسیل تولید میگردد که پتانسیل بسیار بالایی در اکسیداسیون آلاینده های آلی دارد [۱۰–۱۲]. در طول فرایند فنتون پراکسید هیدروژن به وسیله یون فرو تجزیه شده و در محیط اسیدی رادیکال هیدروکسیل تولید مینماید. فرایند فنتون به خصوصیات نمونه، pH، غلظت آهن، میزان پراکسید هیدروژن و زمان واکنش بستگی دارد [۸و۹]. در فرایند فتوفنتون از ترکیب اشعه UV و واکنشگر فنتون استفاده میگردد. به دلیل کاهش نوری Fe^{3+} به Fe^{2+} تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش مییابد [۱۳].

از آنجا که روش فنتون همگن دارای معایبی مانند حضور آهن در پساب تصفیه شده است، امروزه استفاده از روش فنتون ناهمگن با استفاده از فریت های مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی کارآیی نانوکاتالیزور فریت وانادیم در فرآیند فتوفنتون برای حذف رنگزای متیل اورانژ است. برای بهینه سازی فرآیند از روش پاسخ سطح که یک روش آنالیز آماری و مدلسازی می باشد استفاده شده است. از مزایای این روش کاهش تعداد آزمایشات و بررسی اثر متقابل پارامترها است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی متیل اورانژ

بخش تجربی

مواداولیه و دستگاه های مورد استفاده: طیف FT-IR با دستگاه طیف سنج مدل Alpha-Bruker به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه KYKY-EM3200 تهیه شد. مطالعات طیف سنجی UV-Vis با استفاده از دستگاه طیف سنج SPEKOL 1300-Analytikaljen انجام شد. رنگزای نارنجی متیل، کلیه نمک ها، مواد اولیه وحلال های آلی از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز نانو کاتالیزگر: برای تهیه نانوکاتالیزگر فریت وانادیم (VFe_2O_4) ابتدا ۰/۷۷ گرم را NH_4VO_3 در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر و ۲/۶۶ گرم $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ را در ۱۵۴ میلی لیتر آب مقطر حل کرده، سپس دو محلول را با هم مخلوط کرده و به آن ۱ گرم سورفکتانت اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. بعد از آن pH محلول روی ۳ تنظیم شد. سپس محلول حاصل توسط چند قطره از محلول ۶۵ درصد (وزنی/وزنی) NH_3 ته نشین شد. ۱۰۰ میلی لیتر از محلول را داخل اتوکلاو ریخته و به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد، سپس محلول را صاف کرده و با آب دیونیزه و اتانول و استون شستشو داده شد. در نهابت رسوب جهت خشک شدن به مدت ۱۵ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و جهت کلسینه شدن به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد.

انجام فرایند فتوفنتون: تابش توسط یک لامپ تجاری UV-A با توان ۴۰۰ وات با شدت روشنایی در حدود ۱۳۵۰ لومن فراهم شد. برای انجام آزمایش ۱۰ میلی لیتر از محلول نارنجی متیل در یک بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته شده و مقادیر متفاوتی از کاتالیزور طبق طراحی آزمایشات به آن اضافه شد. شد. جذب محلول نارنجی متیل توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم اندازه گیری شد. پس از تابش دهی محلول سانتریفوژ شده و کاهش در حذف رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه گیری و درصد تخریب رنگ محاسبه شد. با استفاده از معادله (۱) زیر درصد حذف رنگ محاسبه شد:

$$R\% = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \qquad (۱)$$

A_0 جذب نمونه قبل از انجام آزمایش و A جذب نمونه بعد از انجام آزمایش میباشد. جذب هر نمونه در طول موج ماکزیمم نارنجی متیل(۴۶۴ نانومتر) اندازه گیری شد.

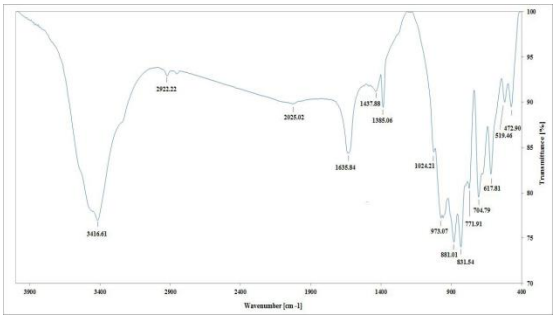
مدلسازی و بهینه سازی حذف رنگ: برای مدل سازی و بهینه سازی حذف رنگ از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر (CCRD) استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل مقدار کاتالیزور و زمان تماس بودند که در پنج سطح در محدوده ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۱ گرم برای کاتالیزور، و ۲ تا ۳۰ دقیقه برای زمان، آزمایش شدند. از داده های روش طراحی جهت تعیین تناسب معادله رگرسیون چند جملهای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \left(\sum_{i=j}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} x_i x_j \right)_{i<j} \qquad (۲)$$

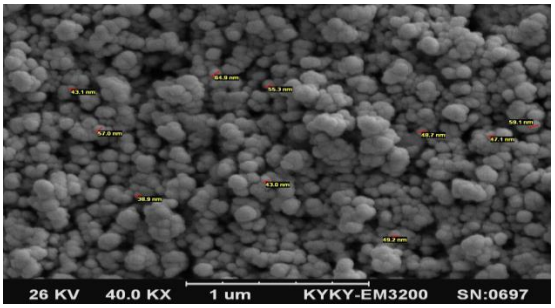
که در آن y پاسخ (حذف رنگ)، x متغیرهای مستقل، و β ضرایب مدل می باشند.

نتایج و بحث

شناسایی کاتالیزگر: طیف FT-IR، نانوکاتالیزور سنتز شده در شکل (۲) نشان داده شده است. این طیف نشان دهنده گروه های عاملی موجود در نمونه کاتالیزور سنتز شده است. نوار پهن موجود در cm^{-1} ۹۷۳ مربوط به ارتعاشات کششی V-O انتهایی است. نوارهای موجود در cm^{-1} ۸۳۱ و cm^{-1} ۷۷۱ مربوط به کشش پیوندی V-O-Fe، در cm^{-1}۷۰۴ و cm^{-1} ۶۱۷ مربوط به کشش V-O-Fe ، و پیک موجود در cm^{-1} ۵۱۹ مربوط به تغییر شکل کششی V-O-V و Fe-O است. پیک های قوی در ناحیه cm^{-1}۳۴۱۶ و cm^{-1} ۱۶۳۵ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی مولکول های آب جذب شده (O-H) بر روی سطح هستند[۱۴]. مورفولوژی سطح و اندازه نانو ذرات فریت وانادیم تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. شکل (۳) نشان می دهد که نانوذرات تهیه شده کروی شکل و با توزیع اندازه یکنواخت در حدود ۳۸ تا ۶۴ نانومتر میباشد.



شکل ۲- طیف FT-IR نانوکاتالیزگر فریت وانادیم (Fe_2VO_4)



شکل ۳- تصویر SEM نانوکاتالیزگر فریت وانادیم (Fe_2VO_4)

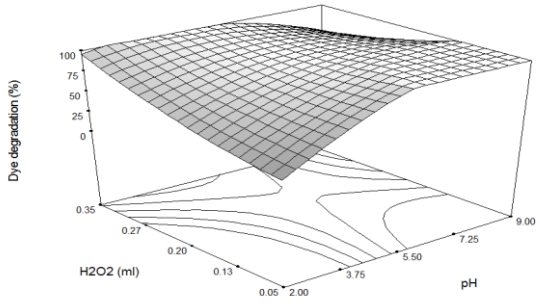
مدلسازی و آنالیز آماری: تطبیق داده های تجربی بدست آمده به مدلهای مختلف و آنالیز واریانس آنها نشان میدهد که بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ مدل درجه دوم با معادله (۳) زیر می باشد:

حذف رنگ (٪) = + ۷۲/۲۴ + ۶/۷۱ A + ۱۷/۷۶ B + ۲/۳۸ A^2 + ۰/۲۰ B^2 - ۱/۰۷ AB (۳)

که در آن A زمان و B مقدار کاتالیزور است.

ضریب تعیین (R^2) مدل به دست آمده ۰/۹۹۱۵ بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می باشد (p-value <۰/۰۵). نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می دهد که هر دو متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی دار برای حذف رنگ می باشند.

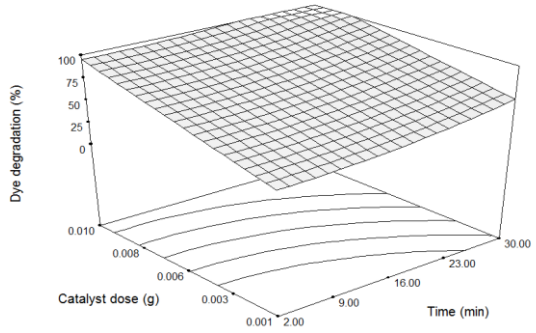
تاثیر پارامترهای واکنش بر حذف رنگ: مقدار pH محلول واکنش و H_2O_2 معمولا یکی از پارامترهای مهم بر حذف اکسایشی آلودگی های آلی محسوب می شود. در این مطالعه تمام آزمایشات در pH برابر ۵/۵ و میزان H_2O_2 برابر ۰/۲ میلی لیتر انجام شد. (برای فرآیند فنتون همگن بهترین شرایط در pH برابر ۳ میباشد به دلیل اینکه آهن به صورت محلول است و در pH های بالاتر رسوب میکند،اما در این مطالعه فرآیند فنتون به صورت ناهمگن است و چون آهن در ساختار مگنتیت قرار دارد رسوب نکرده و در محدوده وسیعی از pH میتوان کار کرد که این مقدار بهینه قبلا در آزمایشات اولیه قبل از طراحی به دست آمده بود.) به منظور درک بیشتر در شکل (۴) نمودار سه بعدی تاثیر pH و مقدار H_2O_2 در حذف رنگ به نمایش گذاشته شد.



شکل ٤- تاثیر pH و غلظت H_2O_2 در کارایی حذف رنگ نارنجی متیل

شکل (۴)، اثر pH و غلظت H_2O_2 را در کارایی حذف رنگ نارنجی متیل در زمان ۵۰ دقیقه و مقدار کاتالیزور ۰/۰۲ گرم نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش pH تا ۵/۵، درصد حذف رنگ افزایش می یابد و بعد از آن ثابت می شود. فرآیند فنتون در pH های اسیدی عمل می کند. pH محلول می تواند روی فعالیت کاتالیزور و ثبات H_2O_2 اثر بگذارد، در pH های پایین با افزایش غلظت H_2O_2، حذف رنگ افزایش می یابد. در pH های بالا با افزایش غلظت H_2O_2، حذف رنگ به تدریج کاهش می یابد. در pH های پایین ثبات H_2O_2 بیشتر است و به آرامی تجزیه می شود، از این رو غلظت بیشتر H_2O_2 در pH های پایین، فرآیند حذف رنگ را بهبود می بخشد. به علاوه در pH های بالا رادیکال های اکسید کننده به سرعت از بین میروند و نمی توانند با مولکول های رنگ واکنش دهند[۱۵].

اثر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر میزان حذف رنگ: در شکل (۵) به صورت نمودار سه بعدی اثر دو متغیر زمان و مقدار کاتالیزور نمایش داده شده است. زمان تماس یکی از مهم ترین فاکتورهای تاثیرگذار بر فرآیند اکسیداسیون فنتون است. در این نمودار مشاهده می شود که بیشترین درصد حذف رنگ مربوط به زمان ۳۰ دقیقه است که به دلیل داشتن فرصت کافی برای تولید بیشتر رادیکال های آزاد و تماس آن ها با مولکول های رنگ قابل توصیف است. بر اساس نتایج حاصل، با افزایش کاتالیزور به دلیل افزایش سایت های فعال برای تولید رادیکال های آزاد و انجام واکنش تخریب مولکول های رنگ، میزان راندمان حذف رنگ افزایش می یابد. بنابراین بیشترین میزان حذف رنگ در بالاترین زمان و مقدار کاتالیزور مشاهده می شود[۱۵].



شکل ۵- تاثیر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر حذف رنگ

بهینه سازی فرایند حذف رنگ: با استفاده از روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین راندمان حذف رنگ پیشگویی شد. این شرایط شامل زمان ۳۰ دقیقه، و مقدار کاتالیزگر ۰/۰۸ گرم می باشد و راندمان حذف رنگ پیشگویی شده توسط مدل ۹۷/۶ درصد است. راندمان واقعی حذف رنگ در این شرایط ۹۹/۱ درصد می باشد که انحراف کمی از مقدار پیشگویی شده دارد. به علاوه، در روش ذکر شده لجن حاوی نانوذرات تشکیل نمی شود.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان میدهد که فرآیند فتوفنتون ناهمگن با نانوکاتالیزگر فریت وانادیوم یک روش مناسب برای حذف رنگ های آزو از محلولهای آبی است. راندمان حذف رنگ به عواملی از جمله غلظت هیدروژن پراکسید، مقدار کاتالیزگر و مدت زمان انجام فرایند بستگی دارد. در این مطالعه با استفاده از مدل درجه دوم حاصل از روش سطح پاسخ، بیشترین مقدار حذف رنگ نارنجی متیل در شرایط بهینه مقدار کاتالیزگر ۰/۰۸ گرم، زمان ۳۰ دقیقه حاصل شد . راندمان حذف رنگ در این شرایط برابر ۹۹/۱ درصد بدست آمد. با توجه به نتایج حاصل، این روش می تواند به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پسابهای حاوی رنگ بکار رود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر و گروه شیمی دانشگاه گیلان برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز میدارند.

منابع

[1] Chaibakhsh, N., Ahmadi, N. and Zanjanchi, M.A., Use of Plantago major L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater, *Ind. Crops Prod.*, **2014**, 61: 169–175.
[2] Wang, Y., Gao, Y., Chen, L. and Zhang, H., Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for thedegradation of methyl orange, *Catal. Today.*, **2015**, 252: 107–112.
[3] Gomathi Devi, L., Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K. and Munikrishnappa, C., Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164: 459–467.
[4] Jiang, T., Liang, Y., He, Y. and Wang, Q., Activated carbon/$NiFe_2O_4$ magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange, *J. Environ. Chem. Eng..*, **2015**, 3: 1740–1751.
[5] Chen, Y., Liu, C., Nie, J., Wu, S., Wang, D., Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation, *Clean. Technol. Envir.*, **2014**, 16: 89–93.
[6] Oturan, M.A., Aaron, J.J., Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **2014**, 44: 577–641.
[7] Wang, J.L., Xu, L.J., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **2012**, 42: 251-325.
[8] Babuponnusami, A., Muthukumar, K., Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 183: 1–9.
[9] Babuponnusami, A., Muthukumar, K., A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *J. Env. Chem. Eng.*, **2014**, 2: 57–72.
[10] Wang, X.J., Song, Y., Mai, J.S., Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 160: 4–8.
[11]] Zanta, C.L.P., Friedrich, L.C., Machulek, A., Higa, K.M., Quina, F.H., Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 35: 9–17.
[12] Zanta, C.L.P, Friedrich, L.C., Machulek, A., Higa, K.M., Quina, F.H., Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 178: 58–63.
[13] Zarjam, R., Mostafaei, G., Akbari, H., Athrizadeh, M., MiranzadehM M.B.M Assessment of Fenton and photo-Fenton process for removal of sodium dodecylbenzen sulphonate (SDBS) from the aqueous solutions, . *J. Appl. Technol. Environ. Sanit.*, **2013**, 3: 1–10.
[14] He, Z., Yamaura, J.I., Ueda, F.Y., Flux growth and magnetic properties of $FeVO_4$ single crystals. Solid. State. Chem., **2008**, 181: *2346–2349*.
[15] Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *J. Hazard. Mater.*, **2001**, 84: 27–71.

Investigation on the efficiency of a substituted magnetite in the photo-Fenton process for optimized removal of methyl orange dye

Fatemeh shokoofehpoor[a], Naz Chaibakhsh[b]*, Ali Ghanadzadeh Gilani[c]
Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract*:*

In this study, the effects of two parameters including reaction time and catalyst loading on the decolorization of methyl orange (MO) dye in Photo-Fenton process by synthesized vanadium ferrite nanocatalyst under UV irradiation *have been studied. In order to optimize the decolorization efficiency, response surface methodology (RSM) based on* central composite rotatable design (CCRD) was employed. *Optimum condition for decolorization of methyl orange solution with concentration of 25mg/L was obtained at 30 min and catalyst loading of 0. 08g.* The results show that *vanadium ferrite nanocatalyst* present excellent photo-Fenton activity on the degradation of MO under UV irradiation and *at the optimum conditions, a decolorization of more than 99.1% can be obtained*. Therefore, degradation of dyes and treatment of dye-containing industrial effluents can be efficiently performed by *Photo-Fenton process* using *vanadium ferrite nanocatalyst*.

Keywords: **Photo-Fenton, Advanced oxidation, Methyl orange, Nanocatalyst, Optimization, Decolorization**

*Corresponding author: *nchaibakhsh@guilan.ac.ir*

استفاده از چارچوب آلی–فلزی MIL-53(Al) به منظور ریزاستخراج فاز جامد پروپرانولول از نمونه های حقیقی و آنالیز به کمک طیف سنجی تحرک یونی

سهیلا کشاورز، ناصر دلالی*، بهمن فرجمند، محمد شادمان

چکیده: *در این پژوهش ابتدا چارچوبهای آلی-فلزی MIL-53(Al) تهیه و مشخصه یابی شد سپس قابلیت آن به عنوان جاذب جهت استخراج داروی پروپرانولول مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس اثر عوامل موثر بر راندمان استخراج مانند pH محلول نمونه، اثرنمک، سرعت هم زدن نمونه، دما و زمان مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. پس از آن ویژگی‌های تجزیه ای مرتبط با روش، مانند دقت، خطی بودن و حد تشخیص روش تحت شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفتند. ناحیه خطی ، حد تشخیص و دقت روش ، به ترتیب بین ۵تا۲۰۰ میکروگرم بر لیتر ،۱,۳ میکروگرم بر لیتر و بین ۴تا ۷٪ به دست آمدند. نهایتا روش ارائه شده به منظور اندازه گیری پروپرانولول در نمونه های پلاسمای خون و ادرار به کار گرفته شد. مقادیر بازیابی نسبی بین ۷۸ تا ۱۰۵٪ برای نمونه های حقیقی مختلف محاسبه گردید.*

مقدمه: پروپرانولول با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{21}NO_2$ و وزن مولکولی ۲۵۹/۳۴ گرم بر مول (بانام‌های تجاری ایندرال و پرانول)، دارویی از دسته مسدود کننده ی بتا غیرانتخابی است که عمدتاً برای درمان فشارخون و نامنظمی تپش قلب مورد استفاده قرار می‌گیرد. پروپرانولول برای بیماری‌های گوناگون دیگری چون تسکین درد قلبی، پیشگیری از سردردهای میگرنی، درمان بی‌نظمی تپش و گلوکوم تجویز می‌شود [۱]. این دارو همچنین برای جلوگیری از دومین حمله قلبی در افرادی که یک بار دچار حمله قلبی شده‌اند، کاربرد دارد. با مسدودکردن این تکانه‌ها، به قلب کمک می‌کند تا منظم‌تر و مؤثرتر بتپد و در نتیجه

بار کاری قلب کاهش می‌یابد. پروپرانولول نخستین مسدود کننده بتا است که در دهه ۱۹۶۰ توسط دانشمند اسکاتلندی کشف شد [۲]. در حال حاضر چندین روش برای اندازه گیری پروپرانولول در مایعات بیولوژیکی وجود دارد که عبارتند از اسپکتروفلوریمتری [۳]، TLC [۴]، GC [۵]، HPLC [۶-۷]، GC-MS [۸]. برخی از این روش ها نیاز به حجم بالایی از نمونه دارند و برخی دیگر از لحاظ فنی و اقتصادی برای استفاده در آزمایشگاه مقرون به صرفه نیستند. اگرچه روشهای کروماتوگرافی دارای حد تشخیص مناسب تری نسبت به بقیه روش ها هستند [۹]. چارچوب های آلی-فلزی (MOF ، Metal Organic Framework) دسته ای از مواد نانومتخلخل و کریستالی هستند که می توانند در ابعاد و توپولوژیهای مختلف سنتز شوند. این گروه از مواد شامل فلزهایی هستند که توسط گروههای عاملی آلی به یکدیگر اتصال پیدا می کنند. با توجه به اهمیت چارچوب های آلی-فلزی روشهای متنوعی برای سنتز این مواد گزارش شده است. از جمله این روشها می توان به روشهای هیدروترمال، سولوترمال، سنتز در دمای اتاق، یون حرارتی، الکتروشیمیایی، مایکروویو، سونوشیمیایی، آلتراسونیک و مکانیکی-شیمیایی اشاره کرد. در بین روشهای

ذکر شده، روش هیدروترمال، به دلیل رشد مطلوب بلور در محلول، سهولت شرایط سنتز و امکان تجاری سازی دارای محبوبیت بیشتری است. از جمله کاربردهای این مواد به عنوان جاذب در فرایند استخراج می باشد [۱۰]. روشهای متعددی جهت آماده سازی نمونه ارائه شده است که یکی از مهم ترین آن ها روش های استخراج می باشد. روشهای سنتی استخراج معمولا شامل به کارگیری مقادیر زیادی از حلالهای سمی و جاذبهای گران قیمت است. از بین روشهای ریزاستخراج، روش ریزاستخراج فاز جامد یکی از روشهای متداول میباشد. در این روشها معمولا مقدار کمی از جاذب روی فیبر شیشه ای یا فلزی جهت استخراج پروپرانولول از نمونه های خون و ادرار به همراه کروماتوگرافی به کار می رود. جاذب های پلیمری و جاذب های تهیه شده با روش سل ژل به منظور استخراج به کار رفته است [۱۱-۱۲]. در تحقیق حاضر، امکان استفاده از چارچوبهای آلی-فلزی به عنوان جاذب به منظور استخراج و پیش تغلیظ پروپرانولول در نمونه های حقیقی متنوع مورد بررسی قرار گرفت. به منظور آنالیز پروپرانولول از دستگاه طیف سنج تحرک یونی استفاده شده است که با روش‌های ریزاستخراج فاز جامد سازگار می باشد. اثر عوامل موثر بر استخراج مانند pH محلول نمونه، اثر نمک، سرعت هم زدن نمونه، دما و زمان استخراج مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار خواهند گرفت و سپس روش ارائه شده از نظر ویژگی‌های تجزیه‌ای مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

آلومینیم نیترات، ترفتالیک اسید در شرکت مرک آلمان تهیه شد. داروی خالص پروپرانولول از شرکت دارویی روز دارو تهیه گردید. سپس محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از این دارو در متانول تهیه شد. محلول واسطه ۱۰ میلی گرم بر لیتر در آب تهیه و سایر محلول های کاری پس از رقیق سازی مناسب در آب به صورت روزانه تهیه می گردید.در این پژوهش ابتدا چهارچوب آلی- فلزی MIL-53(Al) به صورت زیر تهیه گردید: مخلوطی از الومینیوم نیترات و تر فتالیک اسید به نسبت ۱:۲ در ۳۰ میلی لیتر از DMF حل شده سپس محلول حاصل به داخل اتوکلاو انتقال داده شد و به مدت ۷۲ ساعت تحت دمای C ۱۶۰° قرار گرفت . رسوب حاصل، بعد از سانتریفیوژ، با DMF و متانول شستشو داده شد و بعد در دمای محیط خشک شده و به مدت ۲۴ ساعت درون کوره به منظور کلسینه شدن و خالص سازی قرار گرفت. جاذب حاصل به کمک چسب بر روی فیبر فلزی از جنس فولاد قرار گرفت و جهت فرایند ریزاستخراج به کار رفت. اثر عوامل مختلف مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. سپس تحت شرایط بهینه پارامترهای تجزیه ای مورد بررسی قرار گرفتند و مشخصات تجزیه ای روش بدست آمد. به منظور ارزیابی توانایی روش در آنالیز نمونه حقیقی، دو نمونه پلاسما و ادرار مورد بررسی قرار گرفت و بازیابی نسبی روش محاسبه شد.

نتایج و بحث

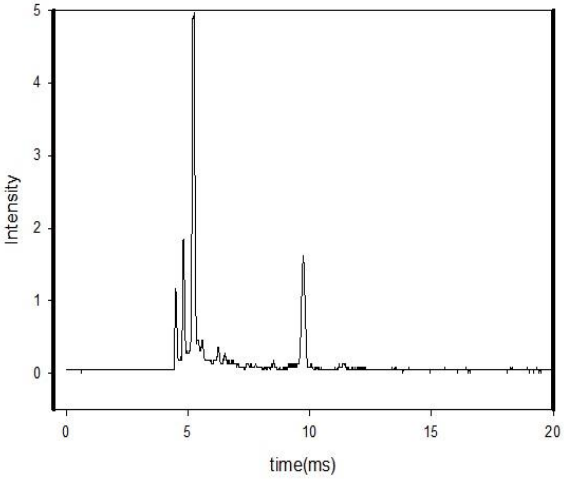
بهینه سازی روش

در ابتدا توانایی دستگاه طیف سنج تحرک یونی جهت آنالیز داروی پروپرانولول مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ طیف تحرک یونی محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر از محلول پروپرانولول در آب را نمایش می دهد. همانطور که مشاهده می شود این ماده در زمان رانش ۹/۸ میلی ثانیه ظاهر می گردد. سپس اثر عوامل مختلف بر استخراج مانند اثر pH، قدرت یونی محلول، سرعت هم زدن، دما و زمان بر راندمان استخراج مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. شکل ۲ نمودار مربوط به اثر pH محلول را بر راندمان استخراج نمایش می دهد. همانطور که مشاهده می گردد، افزایش pH اثر مثبتی بر راندمان استخراج از خود نشان می دهد. با توجه به اینکه داروی مورد مطالعه دارای خاصیت بازی می باشد بنابراین افزایش pH منجر به افزایش غلظت فرم مولکولی نسبت به فرم یونی می گردد و بنابراین انتظار بر این است که راندمان استخراج افزایش یابد. اما افزایش زیادتر مقدار pH به بالاتر از ۱۱ منجر به کاهش راندمان استخراج گردید که به نظر می رسد افزایش pH ممکن است هم منجر به تخریب جاذب مورد استفاده و هم ترکیب هدف گردد. اثر سایر عوامل

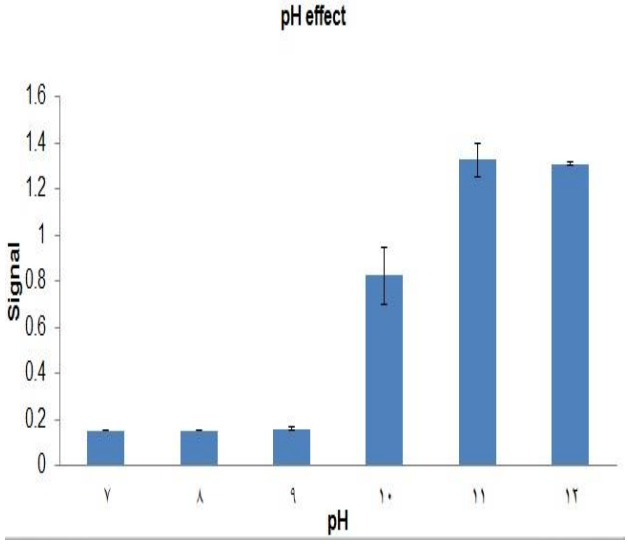
نیز بر راندمان استخراج مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. نهایتا شرایط بهینه به صورت زیر به دست آمد: مقدار pH محلول برابر با ۱۱، مقدار نمک ۰/۳ گرم بر میلی لیتر، سرعت همزدن ۴۰۰ دور بر دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان ۶۰ دقیقه.

ارزیابی روش

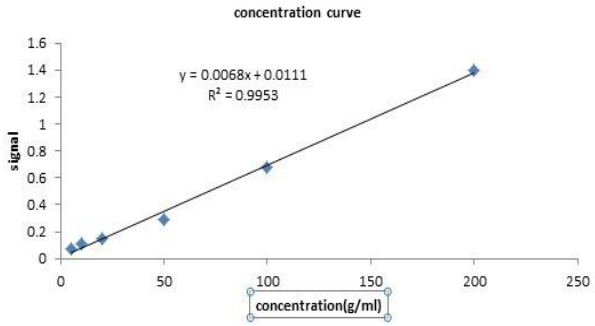
تحت شرایط بهینه، پارامترهای تجزیه ای روش مانند ناحیه خطی ، حد تشخیص، حد کمی و دقت روش مورد ارزیابی قرار گرفتند. شکل ۳ منحنی درجه بندی مربوط به داروی مورد مطالعه را نمایش می دهد همانطور که مشاهده می شود، روش مورد بررسی در محدوده ۵ تا ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر خطی عمل می کند. میزان حد تشخیص روش ۱/۳ میکروگرم بر لیتر با توجه به سیگنال به نویز برابر با ۳ به دست آمد. به منظور ارزیابی دقت روش، انحراف استاندارد نسبی روش در دو سطح غلظتی و به صورت بین روز (inter-day) و داخل روز (intra-day) بررسی شد. مقادیر بین ۷/۱ تا ۹/۸ ٪ بدست آمد. نهایتا توانایی روش فوق به منظور آنالیز نمونه حقیقی در نمونه های ادرار و پلاسما مورد بررسی واقع شد. مقادیر بازیابی نسبی بین ۷۸ تا ۱۰۵ درصد برای نمونه های مورد بررسی به دست آمد. شکل ۴ طیف تحرک یونی مربوط به نمونه ادرار را قبل و پس از افزایش استاندارد نمایش می دهد.



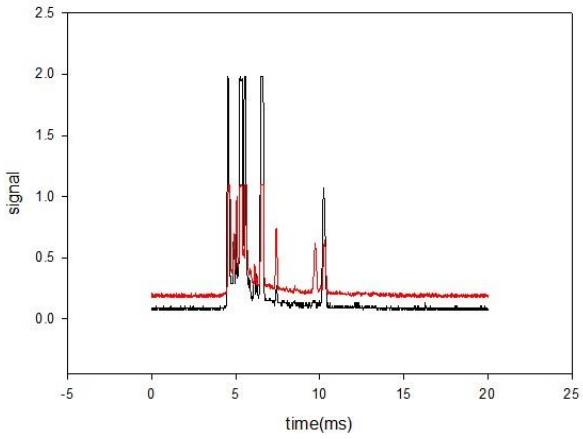
شکل۱- طیف تحرک یونی محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر پروپرانولول در آب



شکل ۲-اثر pH بر راندمان استخراج



شکل۳-منحنی کالیبراسیون



شکل۴- طیف تحرک یونی مربوط به نمونه ادرار قبل و پس از افزایش استاندارد

نتیجه‌گیری

در این تحقیق از روش ریز استخراج فاز جامد برای استخراج داروی پروپرانولول از نمونه های زیستی و آنالیز به کمک طیف سنج تحرک یونی استفاده گردید. چهارچوب آلی- فلزی MIL-53(Al) به عنوان جاذب تهیه و توانایی آن جهت استخراج داروی هدف مورد بررسی قرار گرفت. ناحیه خطی بین ۵ تا ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر حاصل شد. حدتشخیص ۱/۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. نهایتا نتایج نشان داد که می توان از این جاذب جهت استخراج داروی هدف از نمونه های بیولوژیک استفاده نمود و میزان بازیابی نسبی معقولی جهت آنالیز ترکیب مورد نظر در این نمونه ها به دست آمد.

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی این پژوهش تشکر می کند.

منابع

[1]. Nies, A. S., & Shand, D. G. (1975). Clinical pharmacology of propranolol. Circulation, 52(1), 6-15.

[2]. Black, J. W., Crowther, A. F., Shanks, R. G., Smith, L. H., & Dornhorst, A. C. (1964). A new adrenergic: beta-receptor antagonist. The Lancet, 283(7342), 1080-1081.

[3]. Rao. P. S.: Quesada. L. C.: Mueller. H. S. Clin. Chim. Actu 1978. Abstr. 1965, 63, 8130d. 88, 35536f.

[4]. Garceau, Y.; Davis, I.; Hasegawa, J. J. Pharm. Sci. 1978, 67, 826-831

[5]. Pritchard, J. F.; Schneck, D. W.; Racz, W. J.; Hayes, A. H., Jr. Clin. Biochem. 1978,11, 121-125.

[6]. Jouyban, A., Sorouraddin, M. H., Farajzadeh, M. A., Somi, M. H., & Fazeli-Bakhtiyari, R. (2015). Determination of five antiarrhythmic drugs in human plasma by dispersive liquid–liquid microextraction and high-performance liquid chromatography. Talanta, 134, 681-689.

[7]. Nation, R. L., Peng, G. W., & Chiou, W. L. (1978). High-pressure liquid chromatographic method for the simultaneous quantitative analysis of propranolol and 4-hydroxypropranolol in plasma. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 145(3), 429-436.

[8]. Vu, V. T., & Abramson, F. P. (1978). Quantitative analysis of propranolol and metabolites by a gas chromatograph mass spectrometer computer technique. Biological Mass Spectrometry, 5(12), 686-691.

[9]. Koshakji, R. P., & Wood, A. J. (1986). A modified, sensitive liquid chromatographic method for measurement of propranolol with fluorescence detection. Journal of pharmaceutical sciences, 75(1), 87-89.

[10]. K.Tanabe., M.Cohen, "Postsynthetic Modification of Metal Organic Frameworks-Progress report" ,Chem.Soc.Rev, No.40, pp.498-517, 2011

[11]. Hu, X., Pan, J., Hu, Y., & Li, G. (2009). Preparation and evaluation of propranolol molecularly imprinted solid-phase microextraction fiber for trace analysis of β-blockers in urine and plasma samples. Journal of Chromatography A, 1216(2), 190-197.

[12]. Li, X., Zeng, Z., Hu, M., & Mao, M. (2005). High operationally stable sol–gel diglycidyloxycalix [4] arene fiber for solid-phase microextraction of propranolol in human urine. Journal of separation science, 28(18), 2489-2500.

Application of MIL-53(Al) Metal Organic Framework for Solid-Phase Microextraction of Propranolol from Real Samples and Analysis by Ion Mobility Spectrometery

Soheyla Keshavarz, Nasser Dalali*, Bahman Farajmand, Mohammad Shadman
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract*:*

In this study, metal-organic frameworks, MIL-53(Al) was prepared and characterized and then evaluated as an adsorbent for extraction of propranolol. The effect of experimental parameters on the extraction efficiency such as pH of the sample solution, salting-out effect, the stirring rate of the sample, temperature and time was investigated and optimized. Subsequently, the analytical performances associated with the method, such as linear dynamic range, precision and the detection limit of the method, were evaluated under optimal conditions. The linear range detection limit and the precision of the method were obtained as 5-200 µg/L, 1.3 µg/L and 4-7%, respectively. Finally, the proposed method was used to measure propranolol in blood and urine samples. The relative recovery values of 78 to 105% were calculated for different real samples.

Keywords: Metal organic framework, Solid phase microextraction, Propranolol , Ion mobility spectrometry

*Corresponding author: naser.dalali@znu.ac.ir

سنتز و بررسی خواص الکتروکاتالیستهای آلیاژی مورد استفاده در پیل سوختی گلیسرولی

اسماعیل حبیبی*[۱]

۱- پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه

چکیده: *در این کار بمنظور نشان دادن خواص الکتروکاتالیزی آلیاژهای بر پایه پالادیم برای اکسایش گلیسرول در محیط قلیایی آلیاژهای Pd-Pt و Pd-Au با نسبت های مختلف و بروش پتانسیواستاتیک در سطح الکترود کربن- سرامیک ترسیب شدند. پس از بررسی خواص فیزیکو شیمیایی و الکتروشیمیایی کاتالیستهای تهیه شده خواص الکتروکاتالیزی آنها برای اکسایش گلیسرول بروش های مختلف الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که آلیاژهای پالادیم- پلاتین در مقایسه با آلیاژهای پالادیم- طلا رفتار کاتالیزی مناسبی برای اکسایش گلیسرول از خود نشان می‌دهند.*

واژه های کلیدی: *پیل سوختی، گلیسرول، کاتالیستهای آلیاژی، الکترواکسیداسیون.*

مقدمه

برآوردهای کنونی ذخایر تثبیت شده سوخت های فسیلی که پتانسیل تولید داشته و با قیمت های اقتصادی قابل استحصال می باشند و همچنین نسبت این ذخایر به مصرف جاری جهان نشان دهنده این واقعیت می باشد که در آینده ای نه چندان دور تولید انرژی جهان از منابع ذغال سنگ و نفت با محدودیت های جدی مواجه خواهد شد. به منظور کاهش وابستگی به منابع فسیلی تلاش های گسترده ای در جهت توسعه منابع انرژی جایگزین در حال انجام می باشد. یکی از این منابع تبدیل انرژی پیل های سوختی می باشند. پیل سوختی یک دستگاه تبدیل انرژی است که به لحاظ نظری تا زمانی که ماده اکسید کننده و سوخت در الکترودهای آن تأمین شود قابلیت تولید انرژی الکتریکی را دارد [1].

پیل های سوختی الکلی قلیایی بعنوان یکی از انواع مختلف پیل های سوختی بدلیل مزایای فراوانی نظیر دمای پایین کارکرد و در نتیجه شروع به کار سریع و سینتیک بالای اکسایش سوخت‌های الکلی در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی و همچنین سرعت بالای احیای اکسیژن در کاتد عملکرد تئوری بالایی نسبت به پیل های سوختی الکلی اسیدی از خود نشان می-دهند.

گلیسرول با توجه به ویژگی منحصربفردش نظیر ارزان و در دسترس بودن و دانسیته انرژی تئوری بالا در سال‌های اخیر بعنوان یکی از بهترین سوخت‌ها در پیلهای سوختی الکلی قلیایی مطرح شده است. ما درکار قبلی خود نشان دادیم که فلزات نجیب خواص الکتروکاتالیستی مناسبی برای اکسایش گلیسرول از خود نشان میدهند [2]. در این راستا در کار حاضر الکتروکاتالیستهای آلیاژی پلاتین-پالادیم و طلا-پالادیم سنتز و رفتار آنها بعنوان کاتالیست آندی پیل سوختی گلیسرولی مورد مطالعه قرار گرفته است.

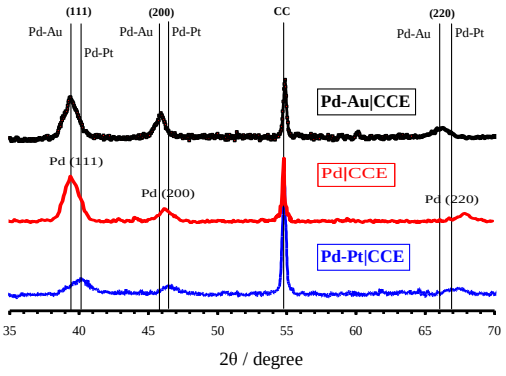
بخش تجربی

در مرحله اول کربن- سرامیک بعنوان بستر کاتالیستی با استفاده از تکنیک سل- ژل و بروش توضیح داده شده در کار قبلی ما [۳] سنتز شد سپس جهت مطالعه خواص الکتروشیمیایی الکترودهای $Pd_xPt_z|CCE$ و $Pd_xAu_z|CCE$ آلیاژهای فلزی از محلول‌هایی با نسبت‌های غلظتی متفاوت از پالادیم-طلا و پالادیم-پلاتین با اعمال پتانسیل ۰/۲- ولت در سطح CCE

ترسیب شدند. میزان آلیاژ ترسیب شده در سطح الکترود با مقدار بار عبور کرده کنترل شد. در همه موارد مقدار بار عبوری ۴۵ میلی کولن بر سانتی‌متر مربع می‌باشد که میزان بار لازم برای ترسیب ۰/۲ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع پالادیم می‌باشد. بدین منظور از محلولهای اسیدی کاتیونهای فلزی حاوی نسبتهای مختلفی از کاتیونهای فلزی استفاده شد. بررسی رفتار کاتالیستهای سنتز شده در محلول ۰/۳ مولار هیدروکسید سدیم حاوی ۰/۵ مولار از سوخت الکلی صورت گرفت. بدین منظور از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مارک Autolab و تکنیکهای مختلف الکتروشیمیایی استفاده شده است.

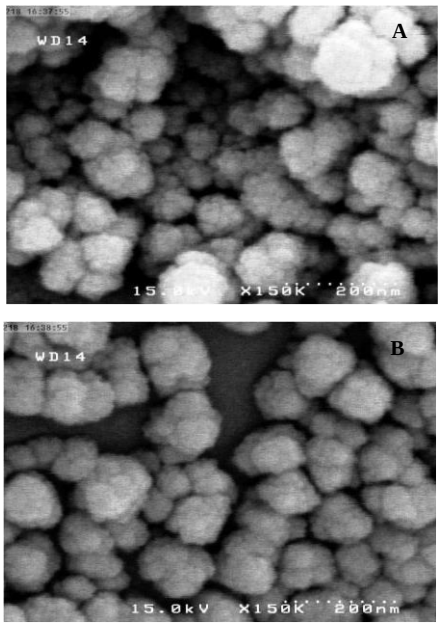
نتایج و بحث

در این کار پژوهشی برای مطالعه ساختار کریستالی و اندازه ذرات کاتالیستی ترسیب شده در سطح آند از اسپکتروسکوپی الکترونی روبشی و طیف بینی اشعه X استفاده شده است. شکل ۱ طیف XRD مربوط به نانو ساختارهای آلیاژی را در مقایسه با پالادیم نشان میدهد. با توجه به ظاهر شدن پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای هر دو آلیاژ و عدم ظاهر شدن پیک‌های مربوط به پلاتین، پالادیم و طلا در طیف مربوط به آلیاژها می توان اظهار کرد که پالادیم با پلاتین و طلا تشکیل آلیاژهایی با ساختار fcc داده است.



شکل ۱- طیف اشعه X الکتروکاتالیست‌های آلیاژی Pd-Pt|CCE و Pd-Au|CCE

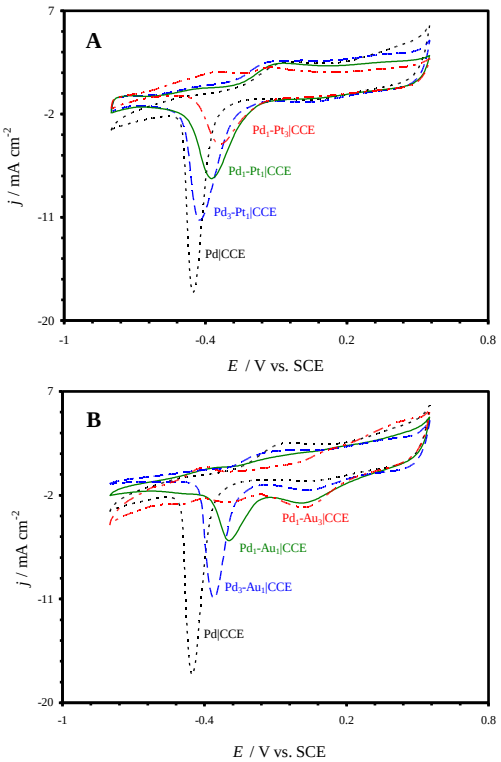
تصاویر HR-SEM از سطوح الکترودهای کربن- سرامیک اصلاح شده با آلیاژهای Pd-Au و Pd-Pt بترتیب در شکل (۲) قسمت A و B نمایش داده شده است. همانطور که از این تصاویر دیده می‌شود در هر دو مورد ذرات آلیاژی در سطح الکترود تجمع یافته و تشکیل کلوخ‌هایی با ابعاد بزرگ در حدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر را داده اند. با دقت در این تصاویر مرز بین ذرات تشکیل دهنده هر کلوخ دیده می‌شود. اندازه این ذرات در حدود ۲۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۲- تصاویر HR-SEM از سطوح الکترودهای Pd-Au|CCE قسمت A و Pd-Pt|CCE قسمت B

ولتاموگرام‌های کاتالیستهای آلیاژی با نسبت های مختلف با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول۰/۳ مولار پتاسیم هیدروکسید بترتیب در قسمت‌های A و B شکل (۳) نمایش داده شده‌اند. در قسمت A دیده می‌شود که با افزایش غلظت پلاتین در محلول از شدت پیک کاتدی الکترود آلیاژی کاسته شده و بر پهنای آن افزوده می‌شود. تغییر منطقی شکل پیک‌ها از شکل پیک پالادیم تنها به پلاتین تنها نشان دهنده این

است که نسبت فلزات در سطح الکترود به نسبت غلظت آنها در محلول نزدیک است. عدم ظاهر شدن پیک‌های مربوط به پلاتین تنها و پالادیم تنها نشان دهنده تشکیل آلیاژ می‌باشد که تایید کننده نتایج حاصل از XRD است. در مورد آلیاژ Pd-Au نیز نتایج مشابهی بدست آمده است با این تفاوت که تغییر پتانسیل پیک کاتدی الکترود آلیاژی با افزایش غلظت طلا در محلول بسیار شدیدتر می‌باشد که آنرا می‌توان به اختلاف زیاد پتانسیل پیک‌های کاتدی پالادیم و طلا نسبت داد.



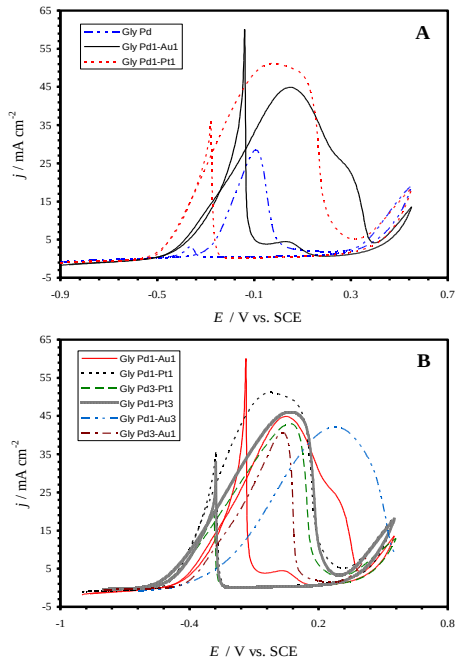
شکل 3- ولتاموگرام‌های الکترودهای کربن- سرامیک اصلاح شده با آلیاژهای پالادیم-پلاتین (A) و پالادیم- طلا (B)

ولتاموگرام‌های اکسایش گلیسرول در سطح کاتالیستهای مختلف و در محیط قلیایی و با سرعت روبش پتانسیل ۵ میلی ولت بر ثانیه در شکل (۴) قسمت A نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی را می‌توان در موارد ذیل خلاصه کرد: جریان‌های اکسایشی گلیسرول در سطح الکترودهای آلیاژی نسبت به الکترود پالادیم تنها افزایش و پتانسیل آغازی اکسایش کاهش یافته است.

آلیاژ پالادیم- پلاتین رفتار الکتروکاتالیزی بهتری برای اکسایش گلیسرول نشان می‌دهد. جریان و پتانسیل پیک اکسایشی برگشتی گلیسرول نیز در سطح الکترودهای آلیاژی بزرگتر از الکترود پالادیم تنها می‌باشد.

شکل (۴) قسمت B ولتاموگرام‌های اکسایش گلیسرول را در سطح الکترود اصلاح شده با آلیاژهای پالادیم- پلاتین و پالادیم- طلا با نسبت‌های آلیاژی مختلف نشان می‌دهد (سایر شرایط آزمایشی همانند شرایط شکل A می‌باشد). نتایج حاصل از بررسی این شکل بشرح ذیل می‌باشند:

آلیاژهای پالادیم- پلاتین در مقایسه با آلیاژهای پالادیم- طلا رفتار کاتالیزی بهتری برای اکسایش گلیسرول از خود نشان می‌دهند. در هر دو مورد آلیاژی نسبت‌های برابری از فلزات آلیاژ دهنده بهترین رفتار کاتالیزی را از خود نشان می‌دهند. پتانسیل آغازی اکسایش گلیسرول در سطح الکترودهای پالادیم- پلاتین نسبت به الکترودهای پالادیم- طلا بمراتب کمتر می‌باشد.

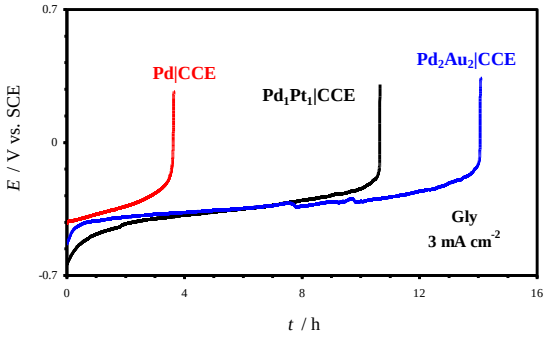


شکل ٤- ولتاموگرام‌های اکسایش گلیسرول در سطح کاتالیستهای مختلف.

بمنظور مطالعه پایداری کاتالیستهای آلیاژی برای اکسایش گلیسرول کرونوپتانسیوگرام‌های اکسایش این الکل درسطح کاتالیستهای سنتز شده و با اعمال پله جریان ۳ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع رسم شدند که در شکل (۵) نمایش داده شده‌اند.

نتایج حاصل از این بررسی را می‌توان در موارد ذیل خلاصه کرد:

پایداری کاتالیستهای آلیاژی نسبت به پالادیم تنها چندین برابر بوده و پتانسیل سکوی اکسایشی گلیسرول در سطح این الکترودها پایین‌تر از کاتالیست پالادیم تنها می‌باشد. کاتالیست Pd_1-Au_1|CCE در مقایسه با الکترود Pd_1-Pt_1|CCE پایداری بیشتری را برای اکسایش گلیسرول از خود نشان می‌دهد.



شکل ۵- کرونوپتانسیوگرام‌های اکسایش نیم مولار گلیسرول در سطح کاتالیستهای مختلف با اعمال جریان ۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع.

منابع

[۱] Razmi H; Habibi E.; Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon ceramic electrode modified by platinum nanoparticles incorporated in poly (o-phenylenediamine) film, *J. solid state electrochem.*, **۲۰۰۹,** 13:1897-1994.

[2] Habibi E.; Razmi H.; Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media, *Int. J. Hydrogen engergy*, **۲012,** 37:16800-16809.

[3] Razmi H; Habibi E.; Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles, *Electrochim. Acta*,**2008**, 53:8178-8185.

Synthesis and characterization of alloy electrocatalysts used in glycerol fuel cell Fuel cell, glycerol, alloy catalysts, electrooxidation

Esmaeil Habibi[a*]
[a]*Nanotechnology research center, urmia university*

Abstract*:*

In the present work in order to show the electrocatalytic properties of alloy catalysts based on palladium for glycerol oxidation in alkaline medium, the Pd-Pt and Pd-Au alloys were deposited at the carbon-ceramic electrode surface by using potentiostatic method. After studying of the physicochemical and electrochemical properties of the prepared catalysts, the electrocatalytic properties of them were examined for the glycerol oxidation by using different electrochemical methods. The results showed that the Pd-Pt alloys compared with Pd-Au ones show better electrocatalytic activity for glycerol oxidation.

Keywords: fuel cell; glycerol; Alloy catalysts; Electrooxidation.

*Corresponding author: e.habibi@urmia.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

نانو ذرات لیپیدی جامد: تهیه، ارزیابی و بهینه کردن فرمولاسیون حاصل با سرمابان

عباس همتی ازندریانی[۱]، پروانه پاکروان*[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، زنجان، ایران

چکیده: *نانو ذرات لیپیدی جامد سیستم‌های حامل دارویی کلوئیدی را تشکیل می‌دهند. نانو ذرات لیپیدی جامد شامل ذرات لیپیدی جامد کروی در محدوده‌ی نانومترهستند که در آب یا محلول سورفکتانت آبی منتشر شده‌اند. جهت سنتز این ذرات از روش های متنوعی استفاده می شود. استفاده از روش های متنوع باعث شده داروهای مختلف آب گریز و آب دوست در داخل نانو ذرات لیپیدی بارگیری شوند. نانو ذرات لیپیدی جامد به عنوان حامل های مناسب جهت انتقال دارو استفاده می شوند. با این حال پایدار سازی فیزیکوشیمیایی نانوذارت لیپیدی جهت مصارف طولانی مدت یکی از اهداف عمده در صنایع دارویی می باشد. در مطالعه حاضر بررسی غلظت و مقدار سرمابان جهت پایدار نمودن نانوذرات مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات نشان داد غلظت ۱ درصد سوکروز باعث پایداری اندازه نانوذرات بعد از یک دوره نه ماهه گردد.*

واژه های کلیدی: *نانو ذرات لیپیدی، سورفکتانت، پایدارسازی، ظرفیت بارگیری، حامل دارو، انتقال دارو*

مقدمه

نانو ذرات لیپیدی جامد از آغاز سال ۱۹۹۰ به عنوان یک عامل دارویی جایگزین برای انتقال دارو نسبت به سیستم‌های کلوئیدی معمول مثل لیپوزوم‌ها، امولسیون‌ها و میکرو ذرات و نانوذرات پلیمری ایجاد شدند [1]. این نانوذرات از لیپیدهای جامد (لیپیدهایی که در دمای اتاق و دمای بدن جامد هستند) ساخته می‌شوند و توسط سورفکتانت‌ها پایدار می‌شوند [2].

نانو ذرات لیپیدی به طور معمول از هسته‌ی جامد آب گریز (تری گلیسریدهای بسیار خالص، مخلوط کمپلکس‌های گلیسرید، یا حتی موم‌ها که توسط تک لایه‌ی فسفولیپیدی یا سوفکتانت های پایدار کننده احاطه شده‌اند) تشکیل می‌شوند. هسته‌ی جامد می‌تواند محتوی داروی حل شده یا پراکنده در بستر خود باشد، همچنین انتهای آب‌گریز فسفولیپید در بافت چربی قرار می‌گیرد [3, 4].

از فوایدی که در استفاده از این حامل‌ها به دست می‌آید می‌توان به پایداری داروی افزایش یافته، نداشتن سمیت بدنی حامل، رها شدن کنترل شده ی دارو و استفاده نکردن از حلال‌های آلی در روش تهیه اشاره کرد. یک مزیت عمده‌ی این حامل‌ها نسبت به نانو ذرات پلیمری این است که آن‌ها از ترکیبات لیپیدی زیست سازگار بدنی که سمیت مزمن و حاد را کاهش می‌دهند تشکیل می‌شوند [5, 6, 7]. این نانو ذرات به طور موثری جهت انتقال پروتئین ها و پپتیدها استفاده می شوند [8].

نانو ذرات لیپیدی جامد از هزینه‌های بالا که برای تهیه‌ی لیپوزوم‌ها مورد نیاز است اجتناب می‌کند. همچنین این حامل‌ها در مقایسه با سیستم‌هایی نظیر لیپوزوم‌ها مشکلات ذخیره‌سازی و نشت کمتری دارند [9]. تا به امروز دانشمندان مشتق‌های متفاوتی از فسفولیپید تهیه کرده‌اند و آن را به عنوان لایه‌ی بیرونی به کار برده اند [10].

* نویسنده مسئول : pakravanparvaneh@yahoo.com

با توجه به موارد گفته شده باید بیان نمود که نانو ذرات لیپیدی جامد یکی از مناسب ترین حامل های دارویی می باشند. با این حال نشت دارو از این حامل ها در حالت های سوسپانسیون باعث استفاده فرمولاسیون های پودری نانوذرات لیپیدی گشته است. از مشکلات نانوذرات در حالت پودری رشد اندازه ذرات و تخریب آن ها طی فرایند فریز دراییِنگ می باشد. در مطالعه حاضر نانوذرات لیپیدی با استفاده از روش مقرون به صرفه و مناسب تهیه و تاثیر سرمابان در پایداری اندازه آن ها مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش ها

تری‌پالمیتین گلیسرید (شرکت Alfa Aser)، سوکروز (شرکت Sigma Aldrich)، پلی سوربات ۸۰ (شرکت باختر بیوشیمی، ایران)، متوتروکسات (MTX) (شرکت Sigma Aldrich)، حلال‌ها و مواد دیگر برای این آزمایش از شرکت Merck خریداری شد.

تهیه نانوذرات

روش همگن‌سازی با برش بالا و سونیکاسیون یک روش پراکنده کردن است که برای تولید نانو پراکنش‌های لیپیدی جامد استفاده می‌شود. هر دو روش به طور وسیع و آسان استفاده می‌شوند. اغلب حضور میکروذرات در کیفیت پراکنش حاصله تاثیر گذار است. پارامترهایی که در این فرایند بر روی اندازه‌ی ذره‌ای و پتانسیل زتا موثر هستند زمان امولسیون‌سازی، سرعت به هم زدن و شرایط سرد کردن می‌باشند.

روش همگن‌سازی با برش بالا یک همگن‌ساز روتور– استاتور می‌باشد. همگن‌سازهای روتور–استاتور برای افزایش نیروهای برشی توسعه داده شده به طوری که مصرف انرژی در یک سطح منطقی نگه داشته می‌شود. این دستگاه‌ها به دلیل استفاده در صنایع داروسازی و غذایی برای تولید امولسیون حائز اهمیت هستند. همگن‌سازی با برش بالا یک روش ساده می‌باشد که نیاز به هزینه-ی کم دارد. با این روش هنگام بزرگ‌نمایی برای کاربردهای مقیاس صنعتی، قدرت مصرفی و اتلاف انرژی به شدت افزایش می‌یابد.

همگن‌سازی با استفاده از سونیکاسیون نیز یک روش بسیار پر کاربرد جهت تولید نانو ذرات لیپیدی است. در این روش از امواج فراصوت جهت تولید نانو ذرات استفاده می شود [5]. روش همگن سازی با برش بالا و سونیکاسیون بیشتر به عنوان روش های تکمیلی با هم جهت تولید نانو ذرات لیپیدی استفاده می شوند [11].

MTX (۰/۵ ٪ w/v)، تری‌پالمیتین گلیسرید (۲ ٪ w/v) کلروفرم حل شد. سپس حلال از محیط تحت خلا جدا شد. مخلوط باق مانده تا دمای ۷۰ °C بالاتر از دمای ذوب لیپید گرم شد. فاز آبی با استفاده از حل کردن پلی‌سوربات ۸۰ (۱ ٪ w/v) در داخل آب دو بار تقطیر و گرم کردن آن تا دمای ذوب لیپید مذاب به دست آمد. فاز آبی داغ به فاز لیپیدی اضافه شد و با استفاده از هموژنایزر مدل Diax 900 در سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ دقیقه هموژنه شد و مخلوط کلوئیدی به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه سونیکت شد. نانو سوسپانسیون با سرد کردن محصول تا دمای ۴ °C بدست آمد. قبل از فریز درایر نمودن نمونه محلول ۱ درصد وزنی سوکروز به محیط اضافه شد.

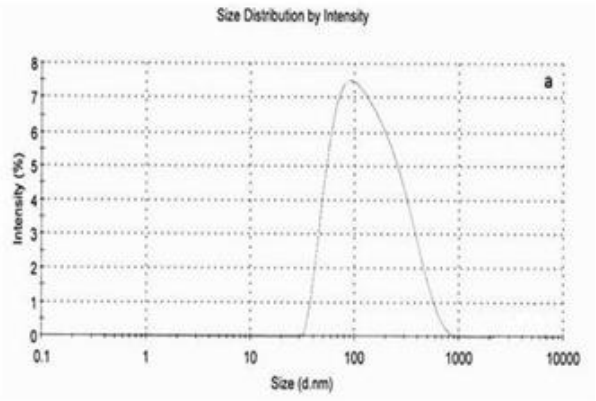
نانو ذرات لیپیدی بدون دارو هم به همان روش بالا تهیه شد با این تفاوت که از دارو در تهیه‌ی نانو ذرات استفاده نشد و قبل از پودری نمودن نمونه سوسپانسیون به آن هم سرمابان مورد مطالعه اضافه گردید.

تعیین اندازه‌ی ذرات

قطر هیدرودینامیکی و شاخص بس‌پراکندگی از نانو ذرات با استفاده از اسپکتروسکپی همبستگی فوتون (PCS; NanoZS4700 nanoseries, Malvern Instruments, UK) اندازه گیری شد. برای اندازه گیری اندازه‌ی ذرات، نانو سوسپانسیون با آب دیونیزه تا غلظت $g\ L^{-1}$ ۰/۵ رقیق شد. جهت آنالیز اندازه ذرات بعد از دوره ی زمانی مشخص مقدار معینی از نمونه ذخیره سازی شده در آب دوبار تقطیر پراکنده شده و مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی بدست آمده برای اندازه‌ی ذرات بارگیری شده با دارو بدست آمده از دستگاه PCSرا نشان داده است.

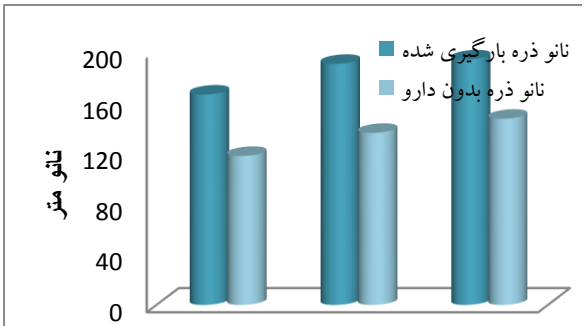


شکل. ۱. منحنی بدست آمده برای اندازه‌ی ذرات

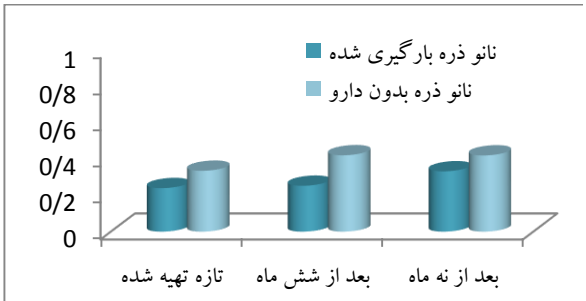
اندازه‌ی متوسط ذرات که در این روش برای نانو ذرات بدون دارو به دست آمد ۱۰۷ نانومتر می‌باشد که در محدوده‌ی نانو متر است. اندازه‌ی متوسط ذزات که برای نانوذرات بارگیری شده توسط دارو به دست آمد ۱۸۱ نانومتر است که افزایش اندازه‌ی ذرات به دلیل بارگیری کردن دارو قابل انتظار بود، همانطور که در این مورد هم از شکل آن پیداست توزیع اندازه از ۲۰ نانومتر شروع شده و به ۸۰۰ نانومتر ختم می‌شود. از داده‌های اندازه مشخص است که با استفاده از روش تهیه‌ی هموژن کردن و سپس سونیکیشن ذرات در مقیاس اندازه‌ی نانومتر به‌دست می‌آیند.

شاخص بس پراکندگی نسبتی است که اطلاعاتی در مورد هموژن بودن توزیع اندازه‌ی ذرات در سیستم داده شده می‌دهد، به طور ایده‌آل این شاخص باید کمتر از ۰/۳ باشد [12]. فرمولاسیون بدون داروی تهیه شده در این مطالعه دارای شاخص ۰/۳۴۷ و نانو ذرات تهیه شده در حضور دارو دارای شاخص ۰/۲۴۵ هستند که نشان‌دهنده‌ی توزیع اندازه‌ی باریک برای هر دو است.

شکل های ۲ و ۳ آنالیز اندازه ذرات را در بازه ی زمانی شش ماهه و نه ماهه نشان می دهد. همانطور که شکل ها نشان می دهد استفاده از سرمابان منجر به ثابت بودن محدوده اندازه ذرات و شاخص بس پراکندگی آن ها شده است.



شکل ۲- نمودار اندازه ذرات



شکل ۳- نمودار شاخص بس پراکندگی

نتیجه‌گیری

پایداری ذخیره‌سازی جنبه‌های فیزیکی و شیمیایی و نگه‌داری اندازه‌ی اولیه ذرات، جلوگیری از واکنش‌های تخریبی مثل هیدرولیز را شامل می‌شود. همچنین ذرات لیپیدی باید به تغییرات دمایی که در طول حمل و نقل روی می‌دهد مقاوم باشند [13].

انتقال به شکل جامد از واکنش‌های هیدرولیز جلوگیری می کند. به هر حال دو انتقال در حین فرمولاسیون صورت می گیرد که نیاز به افزودنی هایی را به فرمولاسیون جهت اجتناب از مشکلات ضروری می کند.

انتقال اول از شکل محلول آب دار به پودر شامل سرد کردن نمونه و خارج کردن آب تحت خلاء است، که باعث مشکل‌هایی مثل تغییر اوسمالیریته و pH می‌شود. انتقال دوم دوباره حل کردن فرمولاسیون پودری است.

در پایان مرحله‌ی اول موقعیتی که ذرات بخار جمع می‌شوند، (آب کم و محتوای ذره‌ی بالا، فشار اسموتیک بالا) یک اثر محافظ از یک سورفاکتانت می‌تواند با خشک کردن به دست آید [14].

افزایش سرمابان ها برای کاهش تراکم نانوذرات لیپیدی و منتشر شدن بهتر محصولات پودری ضروری است. عامل‌های سرمابان عمومی سوربیتول، مانوز، تری‌هالوز، گلوکز و پلی وینیل پیرولیدین هستند. سرمابان‌ها با گروه های سرقطبی سورفکتانت‌ها واکنش می‌دهند و به عنوان نوعی از قشرهای آبگیری ساختگی به کارمی‌روند.

تحت این رویدادها میانگین اندازه ی ذرات بدون تغییر باقی می ماند. ذخیره بیشتر از یک سال باعث افزایش اندازه ی ذرات می-شود. سرد کردن سریع منجر به کریستال‌های کوچک و هتروژن و بهبود تشکیل مواد خشک آمورف و کاهش اثر سرد کنندگی می‌شود.

منابع

[1] Abdelbary, G., Fahmy, R.H. "Diazepam-Loaded Solid Lipid Nanoparticles: Design and Characterization" AAPS Pharm. Sci. Tech. 10 (2009) 211-219.

[2] Wissing, S.A., Kayser, O., Muller, R.H. "Solid lipid nanoparticles for parenteral drug delivery" Adv. Drug Deliv. Rev. 56 (2004) 1257– 1272.

[3] Kaura, I.P., Bhandari, R., Bhandari, S., Kakkar, V. "Potential of solid lipid nanoparticles in brain targeting" J. Control. Release. 127 (2008) 97–109.

[4] Mehnert, W., Mäder, K. "Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications" Adv. Drug. Deliv. Rev. 64 (2012) 83–101.

[5] Luo, Y.F., Chen, D.W., Ren, L.X., Zhao, X.L., Qin, J. "Solid lipid nanoparticles for enhancing vinpocetine's oral bioavailability" J. Control. Release. 114 (2006) 53–59

[6] Li, S., Zhao, B., Wang, F., Wang, M., Xie, S., Wang, S., Han, C., Zhu, L., Zhou, W. "Yak interferon-alpha loaded solid lipid nanoparticles for controlled release" Research Veterinary Sci. 88 (2010) 148–153.

[7] Luoa, C.F., Yuanb, M., Chena, M.S., Liua, S.M., Zhub, L., Huangb, B.Y., Liub, X.W, Xiongb, W. "Pharmacokinetics, tissue distribution and relative bioavailability of puerarin solid lipid nanoparticles following oral administration" Int. J. Pharm. 410 (2011) 138–144.

[8] Martins, S., Sarmento, B., Ferreira, D.C. Souto, E.B. "Lipid-based colloidal carriers for peptide and protein delivery – liposomes versus lipid nanoparticles" Int. J. Nanomed. 4 (2007) 595–607.

[9] [9] Wong, H.L., Bendayan, R., Rauth, A.M., Li, Y., Wu, X.Y. "Chemotherapy with anticancer drugs encapsulated in solid lipid nanoparticles" Adv. Drug. Deliv. Rev. 59 (2007) 491–504.

[10] [10] Garcia-Fuentes, M., Alonso, M. J., Torres, D. "Design and characterization of a new drug nanocarrier made from solid–liquid lipid mixtures" J. Colloid Interface Sci. 285 (2005) 590–598.

[11] [11] Castelli, F., Puglia, C., Sarpietro, M.G., Rizza, L., Bonina, F. "Characterization of indomethacin - loaded lipid nanoparticles by differential scanning calorimetry" Int. J. Pharm. 304 (2005) 231–238.

[12] 12- Pathak, P., Nagarsenker, M., Formulation and Evaluation of Lidocaine Lipid Nanosystems for Dermal Delivery, AAPS PharmSciTech, 10 (2009) 985.

[13] Cavalli, R., Caputo, O., Carlotti, M., Trotta, M., Scarnecchia, C., Gasco, M.R. "Sterilization and freeze-drying of drug-free and drugloaded solid lipid nanoparticles" Int. J. Pharm. 148:47–54 (1997.(

[14] Subedi, R.K., Kang, K.W., Choi, H.K. "Preparation and characterization of solid lipid nanoparticles loaded with doxorubicin" Eur. J. Pharm. Sci. 37 (2009) 508–513.

Solid lipid nanoparticles: preparation, evaluation, formulation stabilization using cryoprotectant

Abbas Hemati Azandaryani[a] , **Parvaneh Pakravan**[b]*

[a] De*partment of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

[b]*Department of Chemistry, Zanjan Branch, Islamic Azad University, Zanjan, Iran*

Abstract*:*

Solid lipid nanoparticles (SLN) are among a category of colloidal drug carrier systems. SLNs are spherical solid lipid particles in nanometer scale, which are dispersed in the water or the aqueous surfactant. Various techniques are used to synthesize these nano particles. A variety of methods can be applied to loading different drugs, ranging from hydrophobic to hydrophilic, into lipid nanoparticles. These nanoparticles are used as suitable carriers for drug delivery. However, the physicochemical stability of lipid nanoparticles is one of the major goals for long-term use. In this study, the concentration and amount of cryoprotectant for stability of nanoparticles have been considered.

Keywords: Solid lipid nanoparticle, Surfactant, Entrapment efficiency, Cryoprotectant, Drug delivery, Drug carrier

*Corresponding author: pakravanparvaneh@yahoo.com

کاربرد فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی با پرسولفات پتاسیم و نقره جهت حذف رنگ اسید قرمز ۱۴ از محیط های آبی

رقیه حسینخانی*، محمد حسین رسولی فرد، میر سعید سید دراجی، معصومه برزگر

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی

چکیده: *: رنگ‌ها، ترکیبات آلی با ساختار پیچیده هستند که به دلیل سمیت، سرطان‌زایی و عدم قابلیت تجزیه بیولوژیک یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی محسوب می‌شوند. اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی می‌تواند به‌عنوان روشی آسان، مؤثر، مقرون به صرفه، همراه با نیاز به فضای آزمایشگاهی کم در حذف آلاینده‌ها لحاظ گردد. هدف این مطالعه بررسی امکان‌سنجی استفاده از پرسولفات پتاسیم در حضور یون نقره که به صورت الکتروشیمیایی تولید می‌گردد، جهت حذف رنگ اسید قرمز ۱۴ محیط‌های آبی بوده است. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته با استفاده از راکتورهایی با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام گرفت. در ادامه تاثیر غلظت پرسولفات پتاسیم، غلظت اولیه رنگ و زمان واکنش الکترولیز نقره در دو بخش یک‌بار بدون اعمال جریان و بار دیگر با اعمال جریان انجام شد. مشاهده شد استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی جهت تولید یون نقره همزمان با استفاده از پرسولفات با اعمال جریان به سر الکترودهای نقره نسبت به زمانی‌که جریانی به دو سر الکترود اعمال نمی‌شود، یون نقره بیشتری را در زمان‌های اولیه وارد محلول می‌نماید و بنابراین افزایش راندمان حذف در زمان‌های کمتری حاصل خواهد شد و همچنین به مقادیر کمتری از پرسولفات جهت حذف رنگزای اسید قرمز ۱۴ نیاز خواهد بود. از مزایای دیگر این روش، مصرف نشدن ورقه‌های نقره و همچنین آلایندگی جدید ناشی از افزودن کاتالیزورهای پودری و نیز نیاز به افزودن ثانویه کاتالیزور به نمونه را از بین می‌برد.*

واژه های کلیدی: *اکسیداسیون شیمیایی(الکتروشیمیایی)،پراکسی‌دی‌سولفات ، نقره، رنگ اسید قرمز ۱۴، محیط‌های آبی*

مقدمه

در دسترس بودن آب سالم یکی از مهم‌ترین مسائل پیش روی بشر می‌باشد. رنگزاهای سنتزی از آلاینده های متداول موجود در فاضلاب‌های صنعتی از جمله صنایع نساجی و رنگرزی به شمار می‌روند. این رنگزاها در مراحل مختلف نساجی وارد پساب صنایع شده و تخلیه بدون تصفیه آن‌ها به محیط‌های آبی پذیرنده، علاوه بر ورود ترکیبات سرطانزای سخت‌تجزیه‌پذیر، منجر به بروز مشکلاتی مانند کاهش عمل فتوسنتز و در نتیجه پایین آمدن اکسیژن محلول در آب می‌شود. ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ بطور وسیعی در صنایع نساجی بکار می‌رود. اخیراً از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه این‌گونه پساب‌ها استفاده شود. در فرآیندهای اکسیداسیونی از یک اکسنده به همراه یک کاتالیزور(فلزات واسطه یا حرارت یا امواج التراسونیک) جهت تحریک و فعال‌سازی اکسنده و تولید رادیکال‌های فعال به‌منظور اکسید نمودن بسیاری از ترکیبات آلی به‌خصوص غیر اشباع استفاده می‌گردد. فلزات واسطه طی مکانیزم انتقال الکترون منجر به فعال‌سازی اکسنده می‌گردند[۱]. تجزیه مواد آلاینده توسط فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عواملی همچون pH، غلظت

* نویسنده مسئول: hosseinkhany.roghaiie@gmail.com

کاتالیزور، غلظت سوبسترا و حضور پذیرنده‌های الکترونی نظیر پراکسیدهیدروژن و آمونیوم پرسولفات بستگی دارد[۱،۲]. اخیراً پراکسی‌دی‌سولفات در شیمی اکسایش آلاینده‌ها توجه فراوانی را به خود جلب کرده است. با توجه به این که واکنش‌های پراکسی-دی‌سولفات در دمای معمولی با اغلب مواد آلی کند می‌باشد؛ لذا تحریک آن توسط یک کاتالیزور، با تجزیه یون‌های پراکسی‌دی-سولفات به یون‌های رادیکالی سولفات که پتانسیل کاهشی بسیار بالاتری نسبت به پراکسی‌دی‌سولفات دارند، موجب تسریع فرآیند اکسایش می‌شود[۲]. در این مطالعه به تخریب رنگزای اسید قرمز ۱۴ از محلول آبی توسط فرآیند اکسایش پیشرفته با فعال‌سازی پراکسی‌دی‌سولفات از طریق تولید یون نقره در محل با استفاده از روش الکتروشیمیایی، به منظور کاهش هزینه‌های مصرفی و عملیاتی شدن سیستم پرداخته شده است. [۳،۴]. به همین منظور تاثیر پارامترهای موثر از قبیل غلظت ماده رنگزا، غلظت اکسنده، زمان الکترولیز در دو بخش یک‌بار بدون استفاده از شدت جریان اعمالی بر الکترودها در سیستم الکتروشیمیایی (electro/$Ag^{+}/S_2O_8^{2-}$) و بار دیگر با اعمال جریان جهت تولید یون نقره انجام گردید.

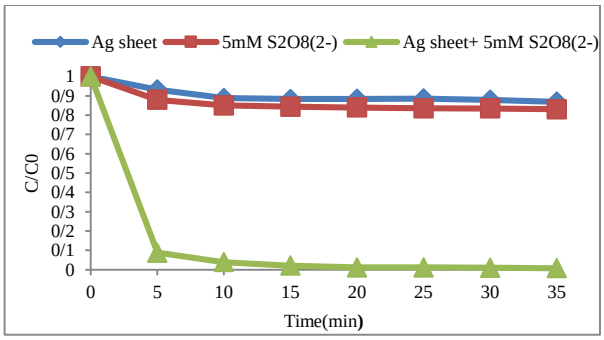
بخش تجربی

تمام مواد مورد نیاز با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری شد. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و آنالیز طیف جذبی، طول موج بیشینه جذب رنگ مورد نظر ۵۱۴ nm تعیین شد. آزمایش‌های بررسی میزان حذف ماده رنگزا در طول موج بیشینه رنگ طی فرآیند اکسایش کاتالیستی ناشی از تحریک $S_2O_8^{2-}$ توسط یون‌های Ag^{+} ایجاد شده توسط سیستم الکتروشیمیایی و تولید رادیکال‌های سولفات،در دو بخش با به کار گیری الکترودهای نقره به ابعاد ۲×۲ سانتی‌متر یک بار در غیاب جریان و بار دیگر با اعمال جریان به سر الکترودها توسط منبع تغذیه، انجام گردید. در بخش اول، آزمایش در واکنشگاهی به حجم ۲۵۰ ml شامل ۱۰۰ ml محلول ۲۰ ppm ماده رنگزا وغلظت مشخصی از ماده اکسنده و ورقه های نقره که در فاصله ثابت ۱ cm از هم داخل محلول قرار داده شدند، روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۵ دقیقه انجام شد. هر آزمایش به مدت ۳۵ دقیقه و نمونه‌برداری جهت خواندن مقدار حذف آلاینده، به فاصله ۵ دقیقه از هم انجام و جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد. در بخش دوم، با اعمال جریان ۰/۰۱ آمپر به دو سر الکترود در مدت زمان ده ثانیه به بررسی تاثیر هر پارامترپرداخته شد.

نتایج و بحث

الف) سیستم (electro/$Ag^{+}/S_2O_8^{2-}$) در غیاب جریان

۱) بررسی تاثیر Ag^{+} تنها و $S_2O_8^{2-}$ تنها در مقایسه با سیستم (electro/$Ag^{+}/S_2O_8^{2}$): مطابق شکل ۱، مشاهده می‌شود کاربرد ورقه های نقره به تنهایی، $S_2O_8^{2-}$ به تنهایی تاثیری بر حذف ماده رنگزا نداشته در حالیکه کاربرد همزمان آن‌ها و وجود یون‌های نقره با فعال‌سازی پراکسی‌دی‌سولفات و تولید رادیکال‌های سولفات موجب حذف مطلوب رنگزا گردیده است.

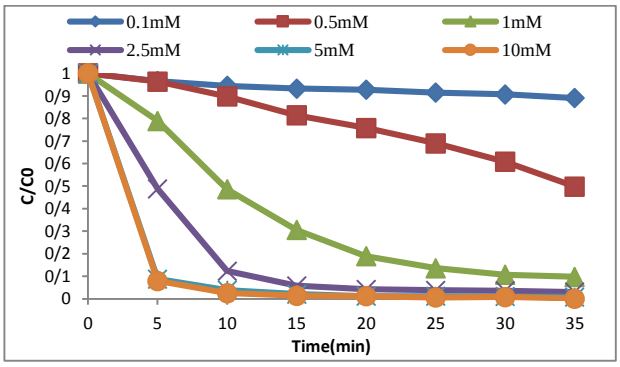


شکل ۱- بررسی تاثیر $S_2O_8^{2-}$ تنها و ورقه نقره تنها در مقایسه با سیستم (electro/$Ag^{+}/S_2O_8^{2-}$) در غیاب جریان
$[Dye]_0$= 20 ppm, $[S_2O_8^{2-}]_0$= 5mM, T= 25°C, pH= natural

۲)بررسی تاثیر غلظت اولیه پراکسی‌دی‌سولفات

در شکل ۲، حذف ۲۰ ppm از ماده رنگزا در غلظت‌های مختلفی از اکسنده، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت $S_2O_8^{2}$ از ۰/۱ تا ۱۰ میلی‌مولار میزان حذف افزایش می‌یابد. این نتیجه با توجه به افزایش غلظت پراکسی‌دی-سولفات و افزایش تولید رادیکال سولفات توجیه می‌شود. به

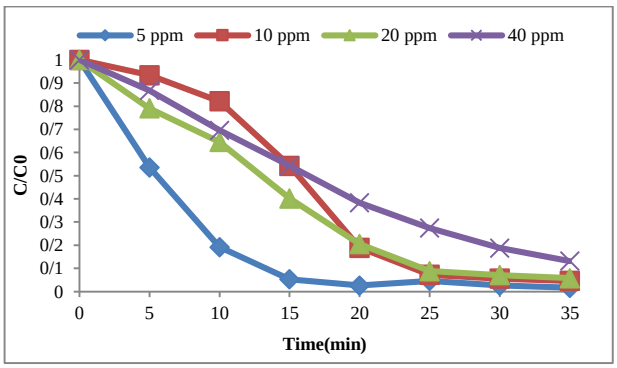
گونه‌ای که با به کارگیری ۲/۵ میلی‌مولار از پراکسی‌دی‌سولفات در مدت زمان ۳۵ دقیقه حذف کامل رنگ مشاهده می‌شود.



شکل ۲- بررسی تاثیر غلظت اولیه پراکسی‌دی‌سولفات در سیستم (electro/Ag+/$S_2O_8^{2-}$) در غیاب جریان
$[Dye]_0$= 20 ppm, T= 25°C, pH= natural

۳) بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگزای قرمز اسیدی ۱۴

برای بررسی این پارامتر، فرآیند حذف در غلظت ثابت پراکسی‌دی‌سولفات و یون نقره، در حضور غلظت‌های معین از رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. با توجه با افزایش غلظت رنگزا در برابر غلظت ثابت رادیکال‌های سولفات تولید شده اکسنده مشاهده می‌شود میزان حذف کاهش می‌یابد.

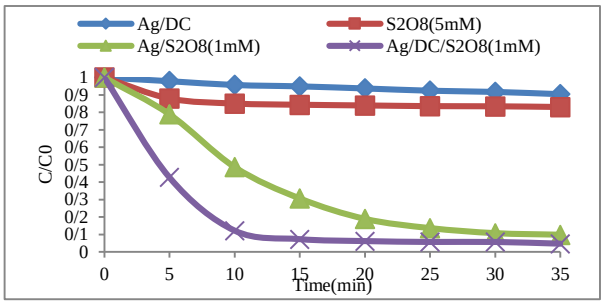


شکل ۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا در سیستم (electro/Ag+/$S_2O_8^{2-}$) در غیاب جریان
$[S_2O_8^{2-}]_0$= 1 mM, T= 25°C, pH= natural

ب) سیستم (electro/Ag^+/$S_2O_8^{2-}$) در حضور جریان

۴) بررسی تاثیر Ag^+ تنها و $S_2O_8^{2-}$ تنها در مقایسه با سیستم (electro/Ag^+/$S_2O_8^{2-}$) در غیاب و در حضور جریان

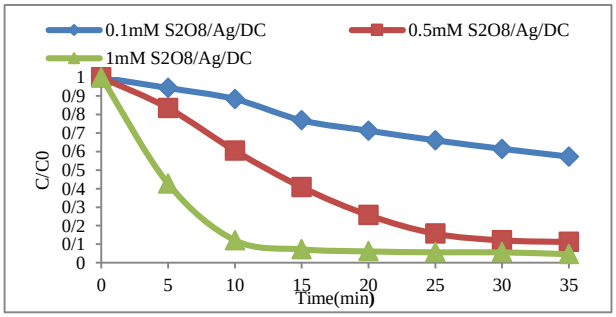
شکل ۴، بیانگر حذف مطلوب ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ با استفاده از سیستم (electro/Ag^+/$S_2O_8^{2-}$) در حضور جریان می‌باشد به‌طوریکه در غلظت‌های یکسانی از اکسنده و آلاینده حذف کامل رنگ با راندمان و سرعت بالا، در زمان کمتری برای سیستم الکترولیز نقره، که در آن یون‌های نقره بیشتری در محلول از طریق برقراری جریان ایجاد می‌گردد، نسبت به زمانیکه جریانی در مدار برقرار نگردیده مشاهده می‌گردد. زیرا افزایش غلظت Ag^+ در زمان‌های اولیه فرآیند موجب تسریع تبدیل پراکسی‌دی‌سولفات به رادیکال سولفات که اکسنده قویتری است می‌شود.



شکل ٤- بررسی تاثیر $S_2O_8^{2-}$ تنها و ورقه نقره تنها در مقایسه با سیستم (electro/Ag+/$S_2O_8^{2-}$) در غیاب و در حضورجریان
$[Dye]_0$= 20 ppm, T= 25°C, pH= natural

۶) بررسی تاثیر غلظت اولیه پراکسی‌دی‌سولفات

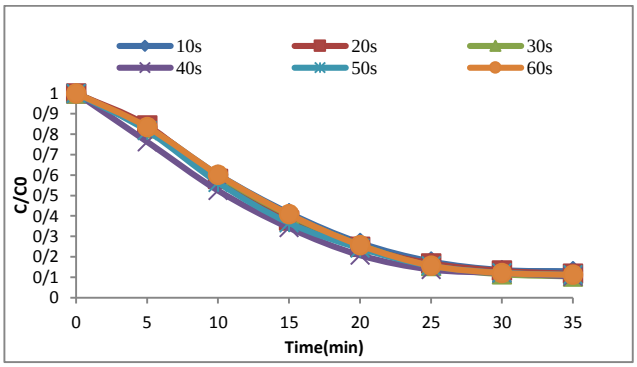
در شکل ۵، حذف ppm ۲۰ از ماده رنگزا در غلظت‌های مختلفی از اکسنده، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود افزایش غلظت $S_2O_8^2$ باعث افزایش میزان حذف رنگزا می‌گردد. به گونه‌ای که با به کارگیری جریان جهت تولید یون‌های نقره و در پی آن تولید سریع رادیکال‌های سولفات در غلظت پایین‌تر(یک میلی‌مولار) از اکسنده، نسبت به زمانی‌که یون نقره تنها با قراردادن ورق نقره در محلول و بدون اعمال جریان، تولید گردید، حذف کامل رنگ مشاهده می‌شود.



شکل ۵- بررسی تاثیر غلظت اولیه پراکسی‌دی‌سولفات در سیستم (electro/$Ag^{+}/S_2O_8^{2-}$)
$[Dye]_0$= 20 ppm, T= 25^{0}C, pH= natural

٦) بررسی تاثیر زمان الکترولیز

همانطور که در شکل ۶، مشاهده می‌گردد مدت زمان اعمال جریان به الکترودهای نقره تاثیر چندانی در فرآیند حذف نداشته است. بنابراین از کمترین زمان یعنی ده ثانیه برای اعمال جریان به الکترودها بهره می‌گیریم.



شکل ٦- بررسی تاثیر زمان اعمال جریان ورودی(زمان الکترولیز) جهت تولید یون نقره
$[Dye]_0$= 20 ppm, $[S_2O_8^{2-}]_0$= 0.5 mM, T= 25^{0}C, pH= natural

نتیجه‌گیری

در سیستم الکتروشیمیایی، انتقال الکترون از آند به کاتد موجب آزاد شدن تدریجی یون از الکترود نقره شده و یون‌های نقره در محل تولید و به طور پیوسته و تدریجی وارد نمونه می‌شوند . طبق نتایج به دست آمده در سیستم (electro/$Ag^{+}/S_2O_8^{2-}$) بدون اعمال جریان در مدت زمان ۳۵ دقیقه با افزودن ۲/۵ میلی‌مولار پراکسی‌دی‌سولفات حذف کامل ماده رنگزا مشاهده شد، در حالی‌که در سیستم (electro/$Ag^{+}/S_2O_8^{2-}$) با اعمال جریان در همان مدت زمان به یک میلی‌مولار پراکسی‌دی‌سولفات نیاز است. همچنین بیش از ۹۰٪ آلاینده در زمان‌های اولیه در سیستم با اعمال جریان حذف شد در حالیکه در سیستم بدون اعمال جریان با ورود مقدار کمتر نقره به محلول زمان بیشتری برای حذف کامل رنگزا نیاز خواهد بود. همچنین مشاهده شد که مدت زمان اعمال جریان بر الکترودها تاثیری در مقدار ورود نقره به محلول و در نتیجه در راندمان حذف نخواهد گذاشت. این موضوع بیانگر کارایی بهتر سیستم الکتروشیمیایی در حضور جریان، در کاهش مقدار اکسنده مصرفی و کاتالیزور فلزی مورد نیاز و صرف زمان کمتر برای رسیدن به راندمان بالای حذف می‌باشد. از مزایای دیگر این روش، مصرف نشدن ورقه‌های نقره می‌باشد که می‌توان چندین بار از آن‌ها استفاده نمود و همچنین آلایندگی جدید ناشی از افزودن کاتالیزورهای پودری و نیز نیاز به افزودن ثانویه کاتالیزور به نمونه را از بین می‌برد[۵].

منابع

[1] Rasoulifard, M.H., shahgholi, M., Ghalamchi, L., Investigation of Immobilized Silver Nanoparticles – Catalyzed in Eliminating Trace amount of Acid Red 87 Dye with Peroxydisulfate from Contaminated Water, JAC, **2014**, 32, 1-6.

[2] Salari, D. Niaei, A. Aber, S., Rasoulifard, M.H., The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/ $S_2O_8^{2-}$ prossec in a rectangular continuous photoreactor.Journal of Hazardous Material, **2009**,166, 61-66.

[3] Fleischmann, M., Pletcher, D., and Rafinski, A., The kinetics of the silver(I)/silver (II) couple at the platinum electrode in perchloric and nitric acids, J. Appl. Electrochem., **1971**,1, 1-7.

[4] Steele, D.F., Richardson, D., Campbell, J.D., Craig D.R. and Quinn J.D., The low- temperature destruction of organic waste by electrochemical oxidation, Trans/ChemE., **1990**,68 (B), 115-121.

[5] Almon, A., Silver-catalysed and direct electrochemical oxidation of organic waste. Paper presented at the Fourth International Forum on Electrolysi in the Chemical Industry, Fort Lauderdale, Florida, November, **1990**, 11-15.

Application of $Ag/K_2S_2O_8$ Electrochemical Oxidation Prosses for the Removal of Acid Red 14 Day from Aqueous Solutions

Roghaiie Hosseinkhany*, Mohammad Hossein Rasoulifard, Mir Saeed Seyed Dorraji , masoume barzegar
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract*:*

Dyes are organic compounds with complex structures, which due to toxicity, carcinogenicity and nonbiodegredabity, this type of pollutants is one of the most important pollutants of the environment. Advanced electrochemical oxidation can be considered as an easy, effective, cost effective way, coupled with the need for a low laboratory space to remove contaminants. The goal of this research was to study the feasibility of the application of Ag in presence of potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) for removal of Acid Red 14 (RB14) from synthetic wastewater. This research was carried out in laboratory scale with using of 250ml volume of batch reactor. The effects of operating parameters such as concentration of $K_2S_2O_8$, Ag electrolyse time and preliminary concentrations of dye in two parts, once without applying the flow and again by applying the flow, of dye on decolorization have been evaluated. It was observed that the use of the electrochemical process to produce synthetic silver ions by using potassium persulfate by applying the current to the silver electrode head, than when the stream is not applied to the two electrodes, introduces more silver ions into the solution at initial times. And therefore, increasing the removal efficiency will be achieved at a shorter time, as well as lower amounts of persulfates to remove red acid dye 14. Another advantage of this method is that silver sheets are not consumed and can be used several times, and also eliminates the new pollutant resulting from the addition of powder catalysts and the need for the addition of a secondary catalyst to the sample.

Keywords: Chemical Oxidation(Electrochemical), Peroxidysoulfate, silver, Acid Red 14 Day Aqueous Solutions

---

*Corresponding author: hosseinkhany.roghaiie@gmail.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

مطالعه واکنشهای آندی پیل سوختی اتیلن گلیکولی مستقیم با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

اسماعیل حبیبی[1*]

۱- پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه

چکیده: *در پروژه حاضر بمنظور بررسی واکنشهای آندی پیل سوختی اتیلن گلیکولی از تکنیک اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است. بدین منظور ابتدا بستر کاتالیستی کربن- سرامیک بعنوان بستری با سطح فعال بالا با استفاده از تکنیک سل-ژل تهیه شد و در مرحله بعدی نانوساختارهای کاتالیستی پلاتین، پلادیم و طلا در سطح آن و بروش کرونو آمپرومتری ترسیب شدند. پس از بررسی خواص فیزیکو شیمیایی کاتالیستهای سنتز شده با استفاده از تکنیکهای پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی خواص الکترو کاتالیستی آنها نسبت به اکسایش الکل با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت نتایج حاصل از بررسیهای اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که کاتالیست پالادیم مقاومت بالایی در مقابل مسمومیت با گونه های حد واسط حاصل از اکسایش اتیلن گلیکول از خود نشان میدهد.*

مقدمه

فناوری پیل سوختی به عنوان یک فناوری نوظهور و با پتانسیل های فراوان، نگا ههای فراوانی را از دو دهه پیش به خود متوجه ساخته است. مزایای فراوان و گسترده ای که توسعه این فناوری نوید آن را می دهد کافی بوده تا خیل کثیری در مراکز علمی و صنعتی به آن اقبال و توجه ویژه ای نشان دهند. امروز دیگر ضرورت چندانی برای پرداختن به اهمیت و بایستگی توسعه این فناوری احساس نمی شود، بلکه بحث های اصلی پیرامون الگوهای توسعه، ابزارهای کارا و راهبردهای ثمربخش برای راهبری و به بلو غ رسانی این فناوری موقوف و متمرکز شده اند .

پیل سوختی ابزاری است که انرژی شیمیایی حاصل از واکنش یک اکسید شونده (سوخت) و اکسید کننده (اکسیژن هوا) را در سطح یک الکتروکاتالیست مناسب به انرژی الکتریکی تبدیل می کند [1].

الکل‌های پلی‌هیدریک نظیر اتیلن گلیکول و گلیسرول با توجه به ویژگی‌های منحصربفردشان نظیر غیر سمی بودن و دانسیته انرژی تئوری بالا در سال‌های اخیر بعنوان یکی از بهترین سوخت‌ها در پیلهای سوختی الکلی مطرح شده‌اند[2].

روش‌های متعددی در زمینه عیب یابی و تحلیل دقیق پیل-های سوختی با غشاهای پلیمری وجود دارند. عمدتا این روش‌ها به دو دسته تست‌های الکتروشیمیایی و تست‌های فیزیکی/ شیمیایی تقسیم می‌شوند. روش‌های روبش جریان، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی۱ و قطع جریان۲ در زمره تست‌های الکتروشیمیایی میباشند. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ابزار عیب یابی مناسبی برای پیل‌های سوختی است زیرا از یک طرف غیر مخرب بوده و از طرف دیگر با ایجاد کمترین اغتشاش در عملکرد پیل می‌تواند اطلاعات مفیدی در رابطه با عملکرد هر یک از اجزای آن در اختیار قرار دهد. این روش برای بررسی سینتیک الکترواکسایش مولکول‌های کوچک در

[1] - Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)
[2] - Current Interruption (CI)

پیل‌های سوختی نیز بکار می‌رود [۳]. در کار حاضر بمنظور بررسی سینتیک اکسایش اتیلن گلیکول و فرآیندهای سطح آند از تکنیک اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است.

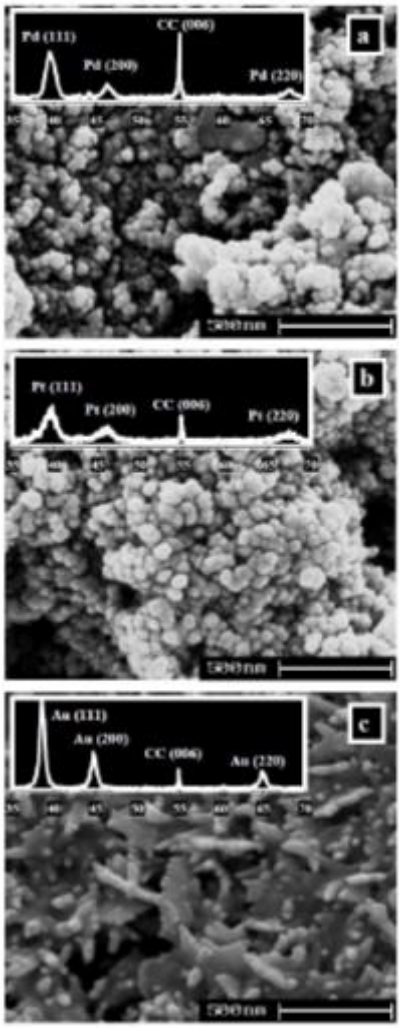
بخش تجربی

در مرحله اول الکتروکاتالیستهای آندی بر پایه فلزات نجیب پلاتین، پالادیم و طلا در سطح بستر آندی بروش کرونوآمپرومتری در پتانسیل ثابت 0.1- ولت ترسیب شدند. بدین منظور از محلولهای اسیدی کاتیونهای فلزی استفاده شد. بستر آندی مورد استفاده کربن- سرامیک میباشد که بروش سل-ژل و از پیش ماده متیل تری متوکسی سیلان و پودر گرافیت سنتز شده است. بررسی رفتار کاتالیستهای سنتز شده در محلول ۰/۳ مولار هیدروکسید سدیم حاوی ۰/۵ مولار از سوخت الکلی صورت گرفت. بدین منظور از دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات مارک Autolab و تکنیکهای مختلف الکتروشیمیایی استفاده شده است. منحنی‌های نایکوئست با دامنه ولتاژ ۵ میلی ولت و در محدوده فرکانس 10-100 kHZ mHZ رسم شده اند.

نتایج و بحث

در این کار پژوهشی برای مطالعه ساختار کریستالی و اندازه ذرات کاتالیستی ترسیب شده در سطح آند از اسپکتروسکوپی الکترونی روبشی و طیف بینی اشعه X استفاده شده است. شکل ۱ تصاویر SEM و طیف XRD مربوط به نانو ساختارهای پلاتین (a)، پالادیم (b) و طلا (c) را نشان میدهد.

در طیف XRD مربوط به نانوذرات طلا ترسیب شده در سطح الکترود کربن- سرامیک، پیک‌های ظاهر شده در زاویه-های ۳۸/۵، ۴۴/۷ و ۶۴/۸ درجه با مقادیر فاصله بین صفحه ای (d) ۰/۲۳۳، ۰/۲۰۲ و ۰/۱۴۳ نانومتر بترتیب مربوط به طلا با آرایش‌های کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) می‌باشند. ایجاد پیک‌هایی با شدت زیاد نشان دهنده کریستالینیته بالای نانوذرات طلای تشکیل شده می‌باشد. در طیف مربوط به پلاتین پیک‌های ظاهر شده در زاویه‌های براگ[۳] ۴۰/۲۱، ۴۶/۴۵ و ۶۷/۴۴ درجه



شکل ۱- تصویر SEM و XRD الکتروکاتالیستهای آندی

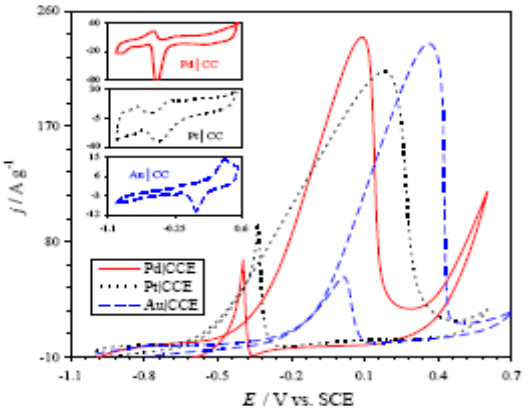
با مقادیر فاصله بین صفحه‌ای (d) ۰/۲۲۳، ۰/۱۹۲ و ۰/۱۳۷ نانومتر بترتیب مربوط به پلاتین با آرایش‌های کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) می‌باشند. در طیف مربوط به پالادیم پیک‌های ظاهر شده در زاویه‌های ۴۰/۲۹، ۴۶/۶۸ و ۶۸/۵۴ درجه با مقادیر فاصله بین صفحه ای (d) ۰/۲۲۲، ۰/۱۹۲۵ و ۰/۱۳۶۶ نانومتر

[۳] - Bragg angles

بترتیب مربوط به پالادیم با آرایش‌های کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) می‌باشند. پیک‌های ظاهر شده در این طیف‌ها نشان میدهند که نانوذرات پلاتین، پالادیم و طلای ترسیبی در سطح الکترود کربن- سرامیک دارای ساختار شبکه‌ای مکعبی مراکز وجوه پر (Fcc[٤]) می‌باشند. پیک ظاهر شده در زاویه ۵۴/۸ درجه در هر سه طیف مربوط به کربن با آرایش (۰۰۶) می‌باشد، که بدلیل اثر پوششی متفاوتی که پلاتین، پالادیم و طلا ایجاد می-کنند شدت این پیک در سه طیف متفاوت می‌باشد.

اندازه کریستالی نانوذرات پلاتین، پالادیم و طلای ترسیبی در سطح کربن- سرامیک با استفاده از معادله دبای- شیرر و از روی پیک‌های (۱۱۱)، بترتیب ۸/۴، ۱۰ و ۱۹ نانومتر بدست آمد. همانطور که در این شکل مشهود می‌باشد نانوذرات پالادیم و پلاتین با ساختار کروی و چگالی بالا در سطح کربن- سرامیک تشکیل شده‌اند. ساختارهای کروی مشاهده شده در قسمت a و b واحدهای کریستالی پالادیم و پلاتین نمی‌باشند بلکه آنها دانه‌های حاوی تجمعات کریستالی هستند که هرکدام از بهم پیوستن کریستال‌های جهت گیری شده در یک سمت تشکیل شده‌اند و حدفاصل بین آنها را مرزهای کریستالی تشکیل می‌دهد. اندازه این تجمعات کریستالی در پالادیم و پلاتین از ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر متغیر می‌باشد. با مقایسه این سه تصویر می‌توان فهمید که پلاتین و پالادیم در مقایسه با طلا از پخش بهتری در سطح بستر برخوردار می‌باشند. تصویر قسمت c مربوط به ذرات طلا می‌باشد. این تصویر نشان می‌دهد که ذرات طلا بصورت تجمع نیافته و با ساختاری کاملا متفاوت در سطح کربن- سرامیک تشکیل شده‌اند. اندازه این ذرات از ۲۰ تا ۵۰ نانومتر متغیر می‌باشند. با دقت در این تصویر می‌توان ساختارهای دیواره‌ای را مشاهده کرد که ذرات طلا در انتهای آنها تشکیل شده است. قابل ذکر است که مقدار الکتروکاتالیست ترسیب شده در هر سه شکل یکسان می‌باشد.

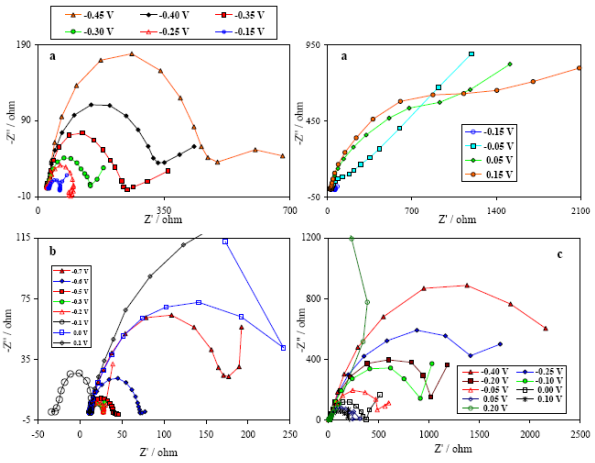
شکل (2) ولتاموگرام‌های اکسایش ۰/۵ مولار اتیلن‌گلیکول را در سطح الکترودهای اصلاح شده مختلف با سرعت روبش پتانسیل ۵ میلی ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. پتانسیل آغازی اکسایش اتیلن گلیکول در سطح پالادیم در حدود ۰/۵۲ – ولت می‌باشد که ۰/۱ ولت بیشتر و ۰/۰۶ ولت کمتر از مقادیر بدست آمده در سطح پلاتین و طلا می‌باشد. با افزایش پتانسیل الکترود، پیک آندی اکسایش اتیلن گلیکول در ۰/۲ ولت برای الکترود اصلاح شده با طلا، ۰/۰۹- ولت برای الکترود پلاتین و ۰/۱۴- ولت برای الکترود پالادیم ظاهر می‌شود پس از آن جریان‌ها کاهش می‌یابند. ظاهر شدن جریان بالا در پتانسیل‌های مثبت‌تر برای پالادیم نشان دهنده این است که پالادیم در مقایسه با پلاتین و طلا سطح فعال‌تری برای اکسایش اتیلن‌گلیکول در محدوده پتانسیل ۰/۳ تا ۰/۶ ولت می‌باشد. در روبش برگشت پتانسیل فعال شدن مجدد سطح الکترود در پتانسیل‌های ۰/۰۹ برای الکترود طلا، ۰/۳- ولت برای پلاتین و ۰/۴- ولت برای پالادیم منجر به تشکیل پیک آندی برگشتی می‌شود. این پیک به اکسایش گونه‌های حدواسط تولید شده در روبش رفت پتانسیل مربوط می‌شود.



شکل ۲- ولتاموگرامهای مربوط به اکسایش اتیلن گلیکول در سطح کاتالیستهای آندی. شکل ضمیمه ولتاموگرامهای مربوط به کاتالیستها را در محلول قلیایی نشان میدهد.

[٤] - Face-centered-cubic

در کار حاضر بمنظور بررسی سینتیک اکسایش اتیلن گلیکول و فرآیندهای سطح الکترود از تکنیک EIS استفاده شده است. منحنی‌های نایکوئست الکترواکسیداسیون اتیلن گلیکول در پتانسیل‌های مختلف و در سطح الکترود کربن-سرامیک اصلاح شده با پالادیم، پلاتین و طلا بترتیب در قسمتهای a، b و c شکل (۳) نشان داده شده‌اند.



شکل ۳- منحنی‌های نایکوئست اکسایش ۰/۵ مولار اتیلن گلیکول در پتانسیل‌های مختلف در سطح Pd|CCE (a)، Pt|CC (b) و Au|CCE(c). غلظت سدیم هیدروکسید ۰/۳ مولار.

همانطور که در این شکل دیده می‌شود با افزایش پتانسیل-های الکترودهای پلاتین، پالادیم و طلا تا ۰/۲-، ۰/۱۵- و ۰/۱ ولت نسبت به الکترود شاهد قطر نیم حلقه‌های منحنی نایکوئیست که مربوط به مقاومت انتقال بار می‌باشند کاهش می-یابد. در نتیجه سرعت واکنش اکسایش اتیلن گلیکول افزایش پیدا می‌کند. افزایش قطر نیم دایره‌ها در پتانسیل‌های بالاتر نشان دهنده افزایش مقاومت انتقال بار می‌باشد.

نتایج حاصل نشان می‌دهند که منحنی‌های نایکوئست اکسایش گلیسرول در سطح این الکتروکاتالیست‌ها در پتانسیل‌های مختلف رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهد. در پتانسیل‌های ۰/۷- و ۰/۵- ولت نسبت به الکترود شاهد برای Pt|CCE، 0.45- ولت تا ۰/۳- برای Pd و ۰/۶- نسبت به شاهد برای Pd|CCE، امپدانس ایجاد یک ناحیه خطی در فرکانس‌های پایین می‌کند که به فرایند انتقال الکترونی محدود شده با انتشار مربوط می-شود. قسمت bاین شکل نشان می‌دهد که در پتانسیل ۰/۱- ولت نسبت به الکترود شاهد اکسایش الکل در سطح Pt|CCE رفتار امپدانسی منفی از خود نشان می‌دهد. این پدیده قبلا نیز برای الکترواکسیداسیون الکل‌ها در سطح الکترودهای بر پایه پلاتین دیده شده است و به جذب گونه‌های حدواسط در سطح الکتروکاتالیست نسبت داده می‌شود [۴]. با افزایش پتانسیل امپدانس از منفی به مثبت تغییر می‌کند. این پدیده نمایانگر زدوده شدن گونه‌های حدواسط از سطح الکترود است. ضمنا این پدیده برای الکترود طلا در پتانسیل ۰/۲ ولت دیده می‌شود (قسمت c). نبود رفتار امپدانسی منفی در سطح الکترود پالادیم (قسمت a) را می‌توان به مقاومت بالای آن در مقابل پدیده مسمومیت نسبت داد. بر اساس نتایج بدست آمده میتوان گفت که ایجاد امپدانس منفی برای اکسایش اتیلن گلیکول در سطح کاتالیستهای پلاتین و طلا مربوط به مسمومیت سطح کاتالیست با گونه های حدواسط حاصل از اکسایش اتیلن گلیکول میباشد و عدم مشاهده چنین حالتی برای کاتالیست پالادیم نشان از مقاومت بالای این کاتالیست در مقابل مسمومیت با گونه های حد واسط دارد.

منابع

[1] Alcaide F., Cabot P-L., Brillas E., *J. Power Sources*, **2006**, 153: 47-51.
[2] Hari P., *J.Electroanal. Chem*.**1993**, 357: 237-242.
[3] Worldwide fuel cell industry survey, (**2007**). PriceWaterhouse Coopers, http://www.pwc.com/.
[4] Appleby A.J., Foulkess F.R., *In Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1989**, chapter 1.

Study of anodic reactions of direct ethylene glycol fuel cell by using electrochemical impedance spectroscopy

Esmaeil Habibi[a*]
[a]*Nanotechnology research center, urmia university*

Abstract*:*

In the present work electrochemical impedance spectroscopy was used to study the anodic reactions of direct ethylene glycol fuel cell. First, the carbon- ceramic as a high surface area catalyst support was synthesized by using sol-gel technique and the Pd, Pt and Au nano-structures were deposited at the surface of it by using chronoamperometry technique. Next the Physicochemical properties of these catalysts were studied by using SEM and XRD techniques. Finally the electrocatalytic properties of these catalysts for alcohol oxidation were studied by using CV and EIS. The results showed that the Pd catalyst has high poisoning resistance effect in ethylene glycol electrooxidation.

Keywords: Alcoholic fuel cell; Ethylene glycol; Electrochemical impedance spectroscopy; Noble metal.

*Corresponding author: e.habibi@urmia.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزی نانوکامپوزیت سلولز باکتریایی/نقره

حنانه حیدری*

گروه شیمی، دانشکده فیزیک شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران

چکیده: *اخیرا استفاده از سلولز به عنوان بیوپلیمری تجدیدپذیر، به دلیل کاهش وابستگی به محصولات بر پایه مواد نفتی غیرقابل تجدیدپذیر، مورد توجه زیادی قرارگرفته است. نانوکامپوزیت‌های سلولزی از فرایندهای مختلفی تولید می‌شوند که این فرایندها خواص کامپوزیت‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند نانو سلولز به عنوان قالب یا حاملی مناسب برای نانوذرات معدنی است. در این تحقیق نمونه نانوسلولز باکتریایی در طی فرایند کاهش در مکان برای تهیه نانوذرات نقره به کار برده شد. کامپوزیت نانوسلولز/نقره با روش های FT-IR, FE-SEM , EDX شناسایی شد. تصاویر FE-SEM الیاف نانوساختار سلولز باکتریایی و همچنین ذرات نقره کروی شکل با اندازه ۱۰۰- ۲۰۰نانومتر را نشان می دهد. نانو کامپوزیت تولید شده فعالیت کاتالیزی قابل توجهی را در کاهش آلاینده ۴- نیتروفنول درمدت زمان ۱۵ دقیقه نشان می دهد.*

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، نانوسلولزباکتریایی ،نقره، ۴- نیتروفنول*

مقدمه

سلولز که جزء اصلی ساختار سلولهای گیاهی است، پلی ساکاریدی خطی است که از واحدهای– d گلوکز تشکیل شده و فراوان‌ترین بیوپلیمر جهان محسوب می‌شود. نانو سلولز در اشکال و با نام‌های مختلف وجود دارد. از جمله این نام‌ها می توان به این موارد اشاره نمود: پالپ های سلولزی همگن شده که با عنوان سلولز میکروفیبریل (MFC) یا سلولز نانوفیبریل (NFC) مشهور هستند، تارهای سلولزی هیدرولیز شده توسط اسید که با عنوان نانوکریستالین سلولز (NCC) یا سلولز نانوکریستال (CNC) شناخته می‌شوند و سلولزهای تولید شده توسط باکتری یا باکتریال‌سلولز (BC). نانوسلولز به دلیل سطح وسیع، ساختار نفوذپذیر و قدرت مکانیکی یک ابزار ایده‌آل برای ورود نانومواد مهمان محسوب می‌شود. این نانوکامپوزیت‌های سلولزی دارای مزیت‌های نانومواد مهمان و پوسته‌های نانوسلولزی و نیز خواص کمکی هستند. طیف مختلفی از نانومواد مهمان مانند نانوذرات فلزی(Au, Ag, Pd, Ni, TiO_2, CuO) ، نانومواد معدنی ($CaCO_3$, SiO_2) ، مونت موریلونیت) و نانومواد کربنی (نانو لوله های کربنی، گرافن) در داخل یا سطح نانوسلولز ممزوج شده‌اند و خواص ویژه الکتریکی، نوری و کاتالیزی این

* نویسنده مسئول: h.heidari@alzahra.ac.ir

نانو کامپوزیت‌ها به طور وسیعی نشان داده شده است [۱].

از سوی دیگر، ۴- نیتروفنول به عنوان یک ترکیب آلاینده در فاضلابهای صنعتی و کشاورزی یافت می شود. این ترکیب به وسیله روش‌های متعددی به ۴- آمینو فنول که به عنوان حدواسطی مهم در سنتز بسیاری از داروهای مسکن، ضدتبخال،... به کار می‌رود کاهش می یابد. از جمله این روش ها، کاهش فلز/اسید ، هیدروژن دار شدن کاتالیزی،کاهش الکترولیتیک و فرایند انتقال هیدروژن از طریق کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن می‌باشند. گزینشی نبودن سیستم، استفاده از گاز هیدروژن تحت فشار بالا، راندمان پایین، استفاده از محیط اسیدی یا قلیایی، استفاده از کاتالیزگرهای کمپلکسی گران از معایب کلی این روش‌ها است [۲و۳] . از میان روش‌های فوق، استفاده از فلزات تثبیت شده روی بستر در سیستم‌های کاتالیزی ناهمگن به عنوان روشی موثر و سبز محسوب می شود. نانوذرات فلزی از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند و تمایل به تجمع پذیری بالایی دارند لذا استفاده از یک بستر مناسب برای تثبیت و پایداری آنها مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون کاتالیزگرهایی با عملکردهای مختلف گزارش شده‌اند. در این کار، به معرفی کاتالیزگری جدید، مقرون به صرفه و سبز با استفاده از نانوسلولز باکتریایی که هم به عنوان کاهنده یون های نقره و هم به عنوان بستری مناسب و سبز عمل می نماید در تولید پارا آمینو فنول از پارا نیتروفنول در حضور کاهنده سدیم بوروهیدرید می پردازیم.

بخش تجربی

تهیه کامپوزیت نانوسلولز باکتریایی/نقره

در ابتدا هیدروژل نانوسلولز باکتریایی در ۳۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و pH آن به ۱۲ رسانده می شود. این مخلوط در دمای $65\ ^{\circ}C$ به مدت نیم ساعت هم زده شد. سپس ۷۵ میلی لیتر مخلوط ۰/۱ ٪ نقره نیترات به تدریج به آن افزوده شد. این مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای $65^{\circ}C$ هم‌زده شد. سپس رسوب تشکیل شده جداسازی شده و با آب دیونیزه شستشو داده شد [۴].

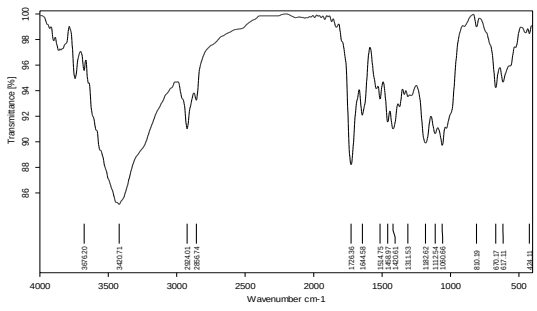
کاهش کاتالیزی ۴-نیتروفنول

۱۹/۵ میلی لیتر آب دیونیزه، ۰/۲۵ میلی لیتر محلول ۴- نیترو فنول ۲۰ میلی مولار و ۰/۲۵ میلی لیترمحلول ۵ مولار سدیم بوروهیدریک در یک بشر با هم مخلوط شده و به آن ۰/۰۲ گرم از کامپوزیت اضافه شد. در فواصل زمانی مشخصی طیف UV-vis از نمونه گرفته شد.

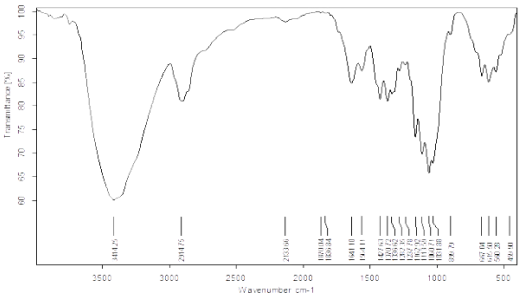
نتایج و بحث

شناسایی کاتالیزگر:

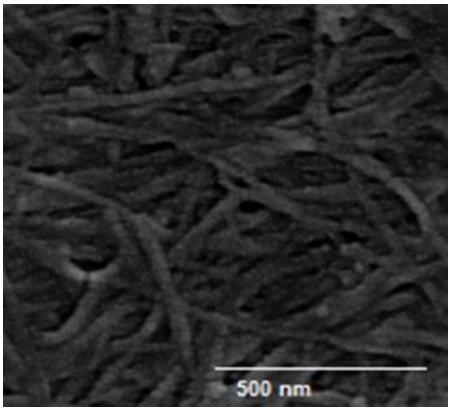
طیف‌های FT-IR نمونه های نانوسلولز باکتریایی و کامپوزیت به ترتیب در شکل های ۱و۲ مشاهده می‌شود. پیک جذبی پهن در $3400\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی OH گروه های هیدروکسیل شبکه سلولز باکتریایی هستند، دو باند نسبتا کوچکتر در $2900\ cm^{-1}$ و $2800\ cm^{-1}$ مشخصه ارتعاش C-H آلیفاتیک است. یک گروه پیک جذبی در محدوده cm^{-1} ۱۲۰۰-۹۰۰ به دلیل ارتعاشات کششی C-O, C-C در شبکه سلولزی است. پیک های نسبتا ضعیف‌تر در طول موج های پایین‌تر مشخصه شبکه فیبریلی سلولز است [۵].



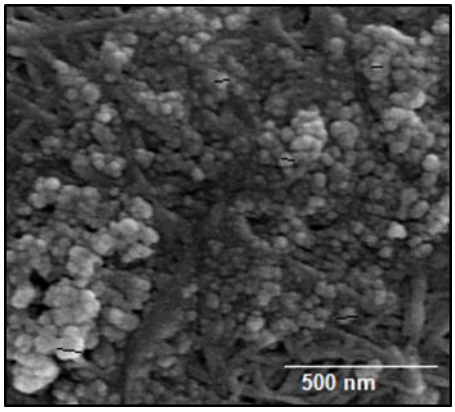
شکل ۱. FT-IR نانوسلولز باکتریایی



شکل ۲. FT-IR نانوکامپوزیت سلولز باکتریایی/نقره



شکل ۳- FE-SEM نانوسلولز باکتریایی

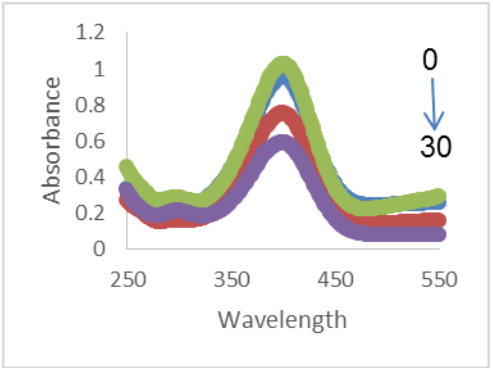


شکل ٤- FE-SEM نانوکامپوزیت سلولز باکتریایی/نقره

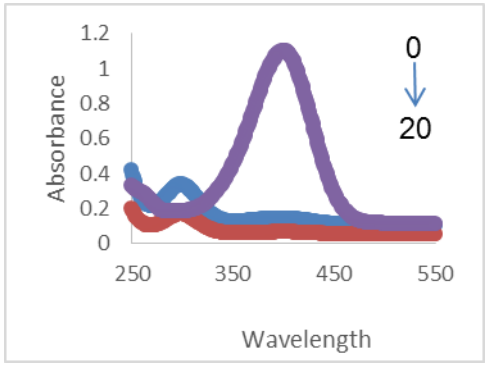
مورفولوژی سلولز باکتریایی و کامپوزیت به وسیله تکنیک FE-SEM بررسی شده است. شکل ۳ میکروگراف FE-SEM سلولز باکتریایی را به صورت فیبرهای سلولزی با ابعاد تقریبا ۵۰ نانومتر و طول چند میکرون نشان می دهد. تصویر FE-SEM نانو کامپوزیت در شکل ۴ پراکندگی یکنواخت ومورفولوژی کروی نانوذرات نقره روی بستر نانوسلولز با ابعاد ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. نتایج EDX هم وجود نقره در سطح را تایید می نماید.

کاهش کاتالیزی ۴- نیتروفنول

برای بررسی اثر کاتالیزی نانوکامپوزیت سلولز باکتریایی/ نقره، واکنش ۴- نیتروفنول به همراه کاهنده سدیم بوروهیدرید، به عنوان مدل انتخاب شد. پیک جذبی ۴- نیتروفنول در ۴۰۰ نانومتر و ۴- آمینو فنول در ۲۹۰ نانومتر ظاهر می شود[۶]. درابتدا، از نانوسلولز باکتریایی به عنوان کاتالیزگر در واکنش مدل استفاده شده است و روند انجام واکنش از طیف UV دنبال شد. پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه تغییر قابل توجهی در پیک ماده اولیه ظاهر نشد(شکل ۵).در مرحله بعد از نانو کامپوزیت به عنوان کاتالیزگر استفاده شد. نتایج طیف UV (شکل ۶) نشان داد که پس از مدت زمان ۱۵ و سپس ۲۰ دقیقه از شروع واکنش، پیک ۴- نیتروفنول به شکل بارزی کاهش یافته و پیک جدیدی در ۲۹۰ نانومتر که بیانگر فراورده ۴- آمینوفنول است ظاهر می شود. همراه با تغییرات طیفی، تغییر رنگ مشخصی نیز در محلول صورت گرفت و پس از ۱۵ دقیقه رنگ زرد محلول از بین رفته و بی‌رنگ شد.



شکل ۵. طیف uv-visکاهش ٤-نیتروفنول در حضور نانوسلولز باکتریایی (۰/۰۲ گرم)



شکل ٦. طیف uv-vis کاهش ٤-نیتروفنول در حضور کاتالیزگر کامپوزیت نانوسلولز باکتریایی/نقره (۰/۰۲ گرم)

نتیجه‌گیری

نانوسلولز باکتریایی به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی هم به عنوان معرف کاهنده در ایجاد نانوذرات نقره و هم بستری مناسب و سبز برای پایداری و تثبیت این نانوذرات عمل می‌نماید. *نتایج طیف UV-vis نشان داد که ترکیب نانوکامپوزیت سلولز باکتریایی/نقره به عنوان کاتالیزگر موثری در حذف آلاینده ۴- نیتروفنول عمل می‌نماید.*

تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله از دانشگاه الزهرا صمیمانه تشکر می نماید.

منابع

[1] Wei H., Rodriguez K., Renneckarbd S., Vikesland P. J., Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites, *Environ. Sci.: Nano.*, **2014**, 1: 302-316.

[2] Maksod I.H.A. El., Saleh T.S., The use of nano supported nickel catalyst in reduction of p-nitrophenol using hydrazine as hydrogen donor, *Green Chemistry Letters and Reviews.*, **2010,** 3: 127-134.

[3] Xingye A., Yunduo L., Yonghao N., Cellulose nanocrystal/hexadecyltrimethylammonium bromide/silver nanoparticle composite as a catalyst for reduction of 4-nitrophenol, *Carbohydr Polym.*, **2017**,156: 253-258.

[4] Morales-Narváez E., Golmohammadi H., Naghdi T., Yousefi H., Kostiv U., Horák, D., Pourreza, N., Merkoçi, A., Nanopaper as an Optical Sensing Platform, *ACS Nano.*, **2015**, 9 (7): 7296–7305.

[5] Pal S., Nisi R., Stoppa M., Licciulli A., Silver-Functionalized Bacterial Cellulose as Antibacterial Membrane for Wound-Healing Applications, *ACS Omeg*, **2017**, 2: 3632−3639.

[6] Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Fedutik Y. A., Hartmann J., Giersig M., Mohwald H., Fabrication of a novel type of metallized colloids and hollow capsules, *Langmuir*, **2002**, 18: 6687–6693.

Preparation and catalytic activity of bacterial cellulose/silver nanocomposite

Hannaneh Heidari *

Department of Chemistry, Faculty of Physics & Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran)

Abstract*:*

Using of nanocellulose as biodegradable polymer has been recently considered with the aim of reducing dependency of non-degradable petroleum-based products. Cellulose nanocomposites are produced by different processes influencing their properties. Nanocellulose also acts as a suitable support or carrier for inorganic nanoparticles. In this study, bacterial cellulose has been used for producing silver nanoparticles using an in-situ reduction process. Ag/ bacterial cellulose nanocomposite was characterized by FT-IR, FE-SEM and EDX analyses. FE-SEM micrographs showed nanostructured fibres of bacterial cellulose as well as spherical Ag nanoparticles with different size between 100 to 200 nanometers. The produced nanocomposite showed considerable catalytic activity in removal of 4-nitrophenol pollutants in 15 minutes.

Keywords: nanocomposite; bacterial cellulose; silver; 4-nitrophenol.

*Corresponding author: h.heidari@alzahra.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تخریب اکسایشی پلی‌یورتان‌های حاوی گلیسرول منوریسینواولئات

حامد صالحی*

پژوهشگاه فضایی ایران، تهران، ایران

چکیده: *تخریب اکسایشی پلی‌یورتان‌های حاوی گلیسرول منوریسینواولئات (PUG) در حضور هوا و آمونیوم پرکلرات (AP) با استفاده از کروماتوگرافی ژل‌تراوایی بررسی شده است. نمونه‌های پلی‌یورتان با نسبت‌های مختلف گلیسرول منوریسینواولئات (GMRO) تهیه شد و سینتیک تخریب آن‌ها در حضور هوا و در دمای ۹۳°C با استفاده از مقدار پیوندهای شکسته شده زنجیرهای پلی‌یورتان بررسی گردید. زمان القا و سرعت اکسایش در حالت ایستا برای PUG حاوی مقادیر مختلف GMRO محاسبه و گزارش گردید. نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار GMRO در پلی‌یورتان، زمان القا کاهش و سرعت اکسایش در حالت ایستا افزایش می‌یابد. تخریب PUG در مجاورت AP (و در جو نیتروژن) بررسی شد. تغییرات جرم مولکولی و محاسبه مقدار پیوندهای شکسته شده زنجیرهای پلی‌یورتان مبین تخریب PUG با زمان است. با افزایش مقدار GMRO میزان تخریب PUG هم بیشتر می‌شود.*

واژه های کلیدی: *پلی‌یورتان، گلیسرول منوریسینواولئات، اکسایش، کروماتوگرافی ژل‌تراوایی*

مقدمه

پلی‌یورتان‌ها متنوع‌ترین پلیمرها می‌باشند و در زمینه‌های بسیار زیادی کاربرد دارند. پایداری پلی‌یورتان‌ها در برابر عوامل مختلف از اهمیت بسزایی برخوردار است و پژوهش‌های زیادی در این راستا انجام شده است. از موارد مهم پایداری پلی‌یورتان‌ها، مقاومت آن‌ها در برابر اکسایش می‌باشد. در این زمینه پژوهش‌های متعددی در خصوص اکسایش پلی‌یورتان و انواع عوامل اکسید کننده انجام شده است[۱-۴].

یکی از اجزای تشکیل دهنده پلی‌یورتان‌ها در برخی کاربردهای ویژه، گلیسرول منوریسینواولئات (GMRO) می‌باشد [۵] که رفتار اکسایشی پلی‌یورتان‌های مربوط، تاکنون گزارش نشده است. در این پژوهش اکسایش پلی‌یورتان‌های حاوی GMRO (PUG) در حضور عوامل مختلف اکسیدکننده هوا و آمونیوم پرکلرات (AP) بررسی می شود.

* نویسنده مسئول: h.salehi@isrc.ac.ir

بخش تجربی

مواد و روش‌های تجزیه‌ای

گلیسرول منوریسینواولئات (GMRO) از شرکت Henkel تهیه شد. پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) با جرم مولکولی ۲۰۲۵ از شرکت BDH، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)، فریک استیل استونات (FeAA)، تولوئن با درجه خلوص کروماتوگرافی، متیلن کلراید و NaCl از شرکت مرک خریداری گردید. آمونیوم پرکلرات (AP) با قطر متوسط ۸ میکرون از داخل تهیه شد.

برای بررسی جرم مولکولی از دستگاه GPC ساخت شیماتسو مدل LC 9A-CR4AX استفاده شد. از فاز متحرک تولوئن، آشکارساز ضریب شکست، ستون 10^3 A° و استانداردهای پلی‌استیرن در آزمایش‌های GPC استفاده گردید.

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه به‌وسیله دستگاه FTIR بروکر مدل IFS-۸۸ و با استفاده از قرص‌های KBr انجام شد.

روش تهیه نمونه

نمونه‌های پلی‌یورتان با استفاده از راکتور شیشه‌ای مجهز به همزن و در جو نیتروژن تهیه شدند. ابتدا مقادیر لازم از PPG، GMRO و کاتالیزور FeAA درون راکتور ریخته شد و در یک حمام ۴۰°C به مدت ۲۰ دقیقه با هم مخلوط شد. سپس TDI توسط یک قیف چکاننده (Dropping funnel) تدریجاً به راکتور اضافه و توسط هم‌زن با دور ۱۴۰ rpm بمدت ۱۰ دقیقه به‌هم زده شد. نمونه به‌مدت ۲۰ دقیقه تحت خلاء گاززدایی و برای کامل شدن واکنش پلیمریزاسیون در دمای ۵۰°C قرار گرفت. پایان واکنش با محو پیک NCO در $2265\ cm^{-1}$ در طیف FTIR پیگیری شد.

تخریب PUG در مجاورت هوا

برای بررسی تخریب PUG سه نمونه پلی‌یورتان با نسبت‌های مختلف GMRO تهیه شد (جدول ۱).

جدول ۱- مشخصات پلی‌یورتان‌های تهیه شده با نسبت‌های مختلف GMRO

نام نمونه	NCO/OH	ρ[1]	مقدار کاتالیزور (mol g^{-1})
PUG-0	۰/۵	۰	$۱/۴ \times ۱۰^{-۵}$
PUG-0.2	۰/۵	۰/۲	$۱/۴ \times ۱۰^{-۵}$
PUG-0.8	۰/۵	۰/۸	$۱/۴ \times ۱۰^{-۵}$

1. ρ= [OH]GMRO / ([OH]PPG + [OH]GMRO)= [OH]GMRO / ([OH]Total

نمونه‌ها در دمای ۶۰ °C برای مدت ۴۸ ساعت تحت کهولت اکسایشی توسط هوا قرار داده شدند. سپس آزمایش GPC به‌عمل آمد و مقدار جرم مولکولی متوسط عددی (Mn) برای هر مورد به‌دست آمد. با استفاده از معادله (۱) مقدار پیوندهای شکسته شده ((S= Scission) محاسبه شد .

$$S\ (mol/kg) = (1/Mn_t - 1/Mn_0) \times 1000 \quad (۱)$$

در این معادله Mn_t جرم مولکولی متوسط عددی در زمان t و Mn_0 جرم مولکولی متوسط عددی اولیه می‌باشد.

نتایج در جدول ۲ درج شده است.

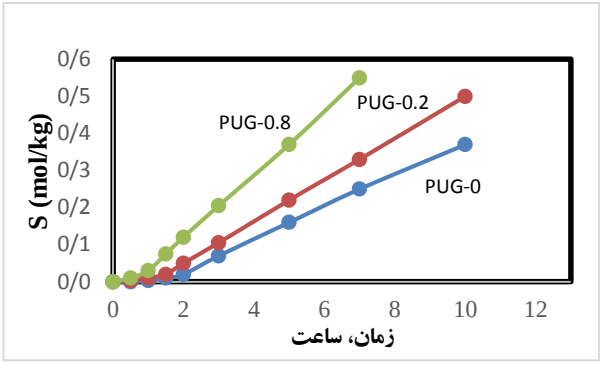
جدول ۲- تخریب انواع PUG در دمای ۶۰ °C برای مدت ۴۸ ساعت کهولت در مجاورت هوا

نام نمونه	S (mol/kg)
PUG-0	۰/۱۶۳
PUG-0.2	۰/۲۲۰
PUG-0.8	۰/۳۶۹

همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار GMRO در پلی‌یورتان مقدار تخریب (S) هم بیشتر می‌گردد.

برای بررسی سینتیک تخریب، نمونه‌ها در دمای ۹۳ °C درمجاورت هوا قرار داده شد و در فواصل زمانی مختلف توسط GPC آزمایش شدند. منحنی‌های سینتیکی مقدار پیوندهای شکسته شده (S) در شکل ۱ نشان داده شده است.

نتایج و بحث



شکل ۱- منحنی سینتیکی اکسایش نمونه‌های پلی‌یورتان با نسبت‌های مختلف GMRO در دمای ۹۳ °C

شکل کلی تغییرات این منحنی‌ها شامل دو مرحله است. مرحله اول که سرعت تخریب ناچیز است، ولی به‌تدریج افزایش می‌یابد و تشدیدمی‌گردد؛ این مرحله به زمان القا (t_i) مربوط می‌شود. مرحله دوم که سرعت تخریب به بالاترین مقدار خود می‌رسد و ثابت می‌ماند؛ سرعت در این مرحله به سرعت حالت ایستا (r_s) معروف است. مقادیر مربوط به t_i و r_s برای نمونه‌های مختلف محاسبه و در جدول ۳ درج شده است.

جدول ۳. مقادیر مربوط به t_i و r_s برای نمونه‌های مختلف PUG در دمای ۹۳ °C

نام نمونه	t_i (ساعت)	$r_s \times ۱۰^۶ (mol\ kg^{-1}\ s^{-1})$
PUG-0	۱/۴۲	۱۲/۱
PUG-0.2	۱/۱۲	۱۵/۶
PUG-0.8	۰/۶۲	۲۳/۸

همانطور که در شکل ۱ و جدول ۳ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار GMRO، زمان القا (t_i) کاهش و سرعت اکسایش (r_s) افزایش می‌یابد. این نتیجه حاکی از اثر تخریبی بیشتر GMRO نسبت به پلی‌اتر (PPG) در اکسایش پلی یورتان می‌باشد.

اثر کاتالیزور FeAA در تخریب اکسایشی PUG

سه نمونه PU دقیقا مشابه نمونه‌های قبلی (جدول ۱) ولی بدون کاتالیزور تهیه گردید. نمونه‌ها به مدت ۸ ساعت در مجاورت هوا و در دمای ۹۳ °C تحت کهولت اکسیداسیونی قرار گرفتند. قبل و بعد از کهولت توسط GPC آزمایش شدند ولی هیچ گونه تغییری در جرم مولکولی مشاهده نشد. این نتیجه مبین این است که FeAA اثر کاتالیزوری قابل توجهی در تخریب PUG دارد.

تخریب PUG در مجاورت آمونیوم پرکلرات

نمونه‌های مختلف PUG به همراه AP و در جو نیتروژن به مدت ۱۰ روز در دمای ۸۵ °C تحت کهولت قرار گرفتند. پس از استخراج توسط GPC آزمایش شدند و مقدار تخریب (S) برای هر یک محاسبه شد که در جدول ۴ درج شده است.

جدول ٤- تخریب انواع PUG در دمای ۸۵ °C برای مدت ٤٨ ساعت کهولت در مجاورت AP

نام نمونه	S (mol/kg)
PUG-0	۰/۰۱۵
PUG-0.2	۰/۰۶۰
PUG-0.8	۰/۰۸۵

نتایج جدول ۴ نشان دهنده این است که با افزایش مقدار GMRO در پلی‌یورتان، میزان تخریب توسط AP افزایش یافته و مقدار پیوندهای شکسته شده بیشتر شده است. این مطلب مبین این است که GMRO اثر تخریبی بیشتری نسبت به پلی‌ال PPG در ساختار پلی‌یورتان دارد.

نتیجه‌گیری

پلی‌یورتان‌های حاوی گلیسرول منوریسینواولئات (PUG) در حضور هوا اکسید می‌شوند. با افزایش مقدار GMRO در پلی‌یورتان سرعت اکسایش افزایش می‌یابد؛ زمان القا کاهش و سرعت اکسایش در حالت ایستا افزایش می‌یابد.

پلی‌یورتان‌های حاوی گلیسرول منوریسینواولئات (PUG) در حضور آمونیوم پرکلرات اکسید می‌شوند. با افزایش مقدار GMRO میزان تخریب PUG هم بیشتر می‌شود. این مطلب مبین

این است که GMRO اثر تخریبی بیشتری نسبت به پلی‌ال PPG در ساختار پلی‌یورتان دارد.

تقدیر و تشکر

از کلیه کارکنان آزمایشگاه پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی که در انجام آزمایش‌ها همکاری داشته‌اند تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

[1] Singh R.P., Tomer N. S., Bhadraiah S. V., Photo-oxidation studies on polyurethane coating: effect of additives on yellowing of polyurethane, *Polymer degradation and stability*, **2001**, 73 (3): 443-446

[2] Tan C., Ma F., Li A., Qiu S., Li J., Evaluating the effect of dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in polyurethane foam contact oxidation reactors, *Water Environment Research*, **2013**, 85 (3): 195-202

[3] Ross P., Escobar G., Sevilla G., Quagliano J., Micro and nanocomposites of polybutadiene based polyurethane liners with mineral fillers and nanoclay: thermal and mechanical properties, *Open Chem***., 2017,** 15: 46–52

[4] Nouman M., Saunier J., Impact of sterilization and oxidation processes on the additive blooming observed on the surface of polyurethane, *European Polymer Journal*, **2017**, 90: 37-53

[5] Quagliano J., V. Wittemberg V., J. Gonzalez J., Bacigalupe A., Mechanical and Rheological Properties of Polyurethane Elastomers from Hydroxy-Terminated Polybutadiene and Isophorone Diisocyanate Used as Liners for Composite Propellants, *Journal of Research Updates in Polymer Science*, **2015**, 4: 1-6

Oxidative Degradation of Polyurethane Containing Glyceryl Monoricinoleate

Hamed Salehi*

Iranian Space Research Center, Tehran, Iran

Abstract*:*

Gel permeation chromatography was used for studying the oxidative degradation of polyurethane containing glyceryl monoricinoleate (PUG). The oxidative degradation was evaluated on the basis of chain scission (S) or the mol of broken bonds per kg polymer. PUG samples were oxidized by both AP and air. The induction time (ti) and stationary state rate (rs) for oxidation of PUG samples at 93 °C in air were determined. With increasing portion of glyceryl monoricinoleate (GMRO), t_i reduced and r_s increased. It is observed that the polyether PU had a lower rate of degradation from PUG.

Keywords: Polyurethane; Glyceryl monoricinoleate; oxidation; Gel permeation chromatography

*Corresponding author: h.salehi@isrc.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

کبالت(II)–دی پنی سیل آمین تثبیت شده بر روی نانو صفحات گرافن اکسید به عنوان یک کاتالیزور سبز برای اپوکسید کردن استایرن

سجاد کشی پور[۱]، مهران کولایی[۲]، فاطمه آهور[۳]

آذربایجانغربی، ارومیه، خیابان شهید بهشتی، دانشگاه ارومیه، پژوهشکده نانوفناوری، گروه نانوشیمی

۱- ایمیل: S.kesipour@ urmia.ac.ir
۲- ایمیل: chem.mehran@yahoo.com
۳- ایمیل: F.ahour@urmia.ac.ir

چکیده: *یک کاتالیزور ناهمگن برای اپوکسید کردن استایرن تهیه شد. این کاتالیزور از عامل دار کردن نانوصفحات گرافن اکسید با دی پنی سیل آمین و کمپلکس شدن آن با کبالت (II) حاصل شد. کاتالیزور با استفاده از روش های مرسوم شناسایی نانومواد شامل طیف سنجی جذب اتمی، میکروسکوپی الکترونی روبشی، طیف سنجی توزیع انرژی اشعه ایکس، آنالیز وزن سنجی حرارتی و طیف سنجی جذب اتمی شناسایی شد. بازده بالا و گزینش پذیری عالی برای اپوکسید شدن استایرن به کمک کاتالیزور حاصل در شرایط بدون حلال و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و به کمک آب اکسیژنه به عنوان یک اکسنده سبز طی دو ساعت حاصل شد. واکنش دارای چندین مزیت از قبیل عدم وجود حلال و شرایط ملایم و بازده و گزینش پذیری بالا بود. درضمن کاتالیزور بازیابی شده به مدت ۶ بار بدون کاهش بازده قابلیت استفاده را داشت.*

واژه های کلیدی: *گرافن اکسید ;نانوصفحات ;اپوکسید شدن ;استایرن اکسید ;دی پنی سیل آمین ;کاتالیزور ناهمگن*

مقدمه

مواد کربنی به عنوان کاتالیزور جزء زمینه های فعال تحقیقاتی می باشند که به خاطر زیست سازگاری و فراوانی طبیعی مورد توجه می باشند.[۱] گرافن اکسید (GO) به عنوان دسته جدیدی از بسترهای کربنی برای طیف کثیری از تبدیلات سنتزی ظهور پیدا کرده است.[۲-۴] GO حاصل لایه برداری از نانوصفحات کربن می باشد که دارای گروه های کربوکسیلات، هیدروکسیل و دیگر گروه های عاملی حاوی اکسیژن است. ترکیبات گرافن دارای کابردهای نوید بخشی در زمینه های مختلف از قبیل الکترونیک، ذخیره سازی انرژی و تبدیل و توسعه زیست حسگرها می باشد.[۵] اصلاح شیمیایی GO نقش مهمی در بهبود خواص آن برای کاربرد در مصارف مختلف ایفا می کند.[۶-۸] روش های اصلاحی مختلفی برای GO مانند GO عامل دار شده با حامل های دارویی ضد سرطان،[۹] GO عامل دار شده با سولفوریک اسید برای تبدیل شیمیایی قند های هگزوز به لوولینیک اسید،[۱۰] GO عامل دار شده به عنوان نانوحامل برای بارگذاری و رهایش الاژیک اسید،[۱۱] GO پیوند یافته با مایعات یونی به عنوان کاتالیزور برای افزایش حلقه ای کربن دی اکسید به اپوکسیدها،[۱۲] عامل دار کردن GO با دوپامین،[۱۳] پارادوسیکل های دارای بستر GO به عنوان بستر کاتالیزور به عنوان واکنش های سوزوکی–میورا،[۱۴] نانوکامپوزیت های پلاتین دارای بستر گرافن اکسید کاهش یافته برای اکسایش التکترو کاتالیزوری متانول[۱۵] و آلیاژهای حاوی نانوذرات نیکل-پالادیوم روی بستر گرافن اکسید برای هیدروژن دار کردن آلکن ها و آلکین ها[۱۶] گزارش شده است.

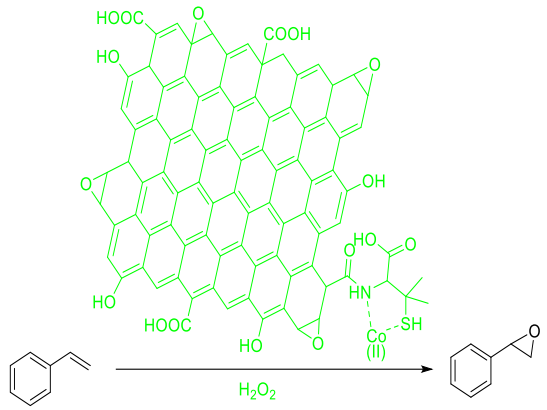
تعدادی از واکنش های آلی مهم، اپوکسید کردن اولفین ها را بتعنوان یک مرحله کلیدی دارا می باشند. اپوکسیدها دارای کاربردهای متنوع در سنتز مواد عطری متعدد، تولیدات حشره کش، رزین های اپوکسی، نرم کننده ها، داروها و شیرین کننده

ها می باشند.[۱۷] استایرن اکسید یکی از جالب ترین اپوکسیدهای صنعتی می باشد که به عنوان ماده خام در مقادیر زیاد مصرف می گردد و می تواند برای تولید رزین های اپوکسی، عوامل طعم دهنده و جاذب های فرابنفش مورد استفاده قرار گیرد و به عنوان یک حدواسط مهم در سنتز های آلی ترکیبات دارویی از قبیل فلوکسیتین و نورفلوکستین می باشد.[۱۸] بنابراین ارائه روش های جدید برای تهیه استایرن اکسید به کمک یک روش آسان تر و کم هزینه تر دارای اهمیت بسزایی برای محققان این رشته می باشد.

واکنش های مختلف اپوکسید کردن استایرن گزارش شده است و اغلب آنها دارای هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسنده مناسب از نظر اقتصادی و زیست محیطی می باشد و یک ماده نسبتا ارزان و سالم بوده و نیز تنها محصول جانبی آن آب می باشد. اپوکسید کردن استایرن می تواند تحت شرایط قلیایی شدید با هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده انجام شود.[۱۹] در ضمن تولید مقادیر بالایی از پسماند های صنعتی نقطه ضعف کاربرد بازهای قوی می باشد و برای حل این مشکل، واکنش ها به کمک استفاده از هیدروژن پراکسید در حضور هیدروتلسیت هایی از قبیل $Mg_{10}\ Al_2\ (OH)_{24}\ CO_3$به عنوان یک کاتالیزوری بازی ناهمگن بهبود یافته است و در برخی موارد از گرمادهی به کمک ریزموج استفاده شده است[۲۱]. آلومینا یک کاتالیزور برای اپوکسید کردن استایرن با هیدروژن پراکسید بدون آب به عنوان اکسنده در غیاب نیتریل می باشد. تشکیل یک اکسنده فعال حاصل از برهم کنش آلومینا و آب اکسیژنه می تواند باعث کاتالیز اپوکسید شدن اولفین ها و محصولات مطلوب می گردد که این محصولات می تواند با بازده حدواسط در دمای محیطی حاصل گردد [۲۴] . منیزیم اکسید و کلسیم اکسید دیگر اکسیدهای فلزی موثر برای اپوکسید کردن استایرن به کمک هیدروژن پراکسید و در حضور استونیتریل می باشد[۱۹].

دی پنیسیل آمین (DPA) اساسا به عنوان عامل کلیدکننده در مسومیت های فلزات سنگین از قبیل سرب، جیوه ، مس به کار می رود که این امر به خاطر پایداری کمپلکس های حاصله از کاتیون های آهن ، منگنز و کبالت می باشد[۲۵]. کمپلکس های پایدار حاصل از DPA با کبالت۲ ، حضور یک گروه عاملی فعال برای واکنش با GO و توانایی اکسایش کاتالیزوری کبالت دو ظرفیتی سه دلیل عمده می باشد که ما را بر آن داشت تا کاتالیزور کبالت و دی پنیسیل آمین را روی بستر گرافن اکسید به عنوان یک کاتالیزور جدید برای اکسایش استایرن تولید کنیم

در ادامه تلاش های ما برای توسعه یک سیستم کاتالیزوری ناهمگن جدید [۳۰-۲۶]، در این جا یک سیستم کاتالیزوری کارآمد برای اکسایش استایرن ارائه شد که یک کاتالیزور ناهمگن قابل بازیابی بوده و در آن از هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسنده سبز استفاده شده است که استایرن اکسید در آن به عنوان تنها محصول تولید می گردد(شکل شماتیک ۱).



شکلشماتیک ۱. اپوکسیدشدناستایرنبهکمک

بخش تجربی

تهیه کاتالیزورCo-DPA@GO

تحت یک روش معمول ۲ گرم از مخلوطGO، نیم گرم DCC و ۰/۱ گرم DMAP و ۰/۸ گرم DPA در محلول ۱:۱ آب و DMSO به میزان ۱۰ میلی لیتر در دمای ۹۰ درجه مخلوط شد و پس از مدت ۲۴ ساعت ، DPA@GO از محلول جدا شد و با استون شسته شد و در دمای ۶۰ درجه خشک گردید.DPA@GO به یک بالون حاوی ۱۰ میلی لیتر محلول کبالت کلرید ۶آبه با غلظت ۲ میلی مول منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق مخلوط گردید. سرانجام Co-DPA@GO به عنوان یک جامد سیاه رنگ

از طریق عمل صاف کردن از محلول جدا شد و با آب شسته شد و در دمای ۶۰ درجه خشک گردید.

مواد و روش های تعیین میزان کبالت در کاتالیزور به کمک طیف سنج جذب اتمی شعله(FAAS)

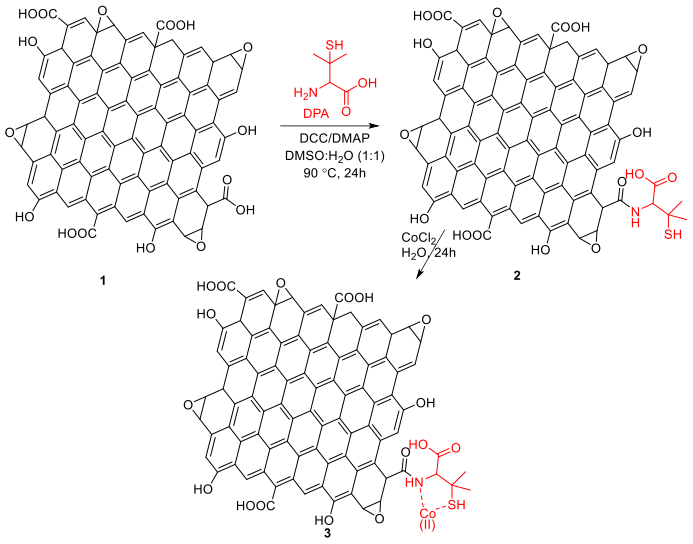
۰۵/. گرم از کاتالیزور به مخلوط ۳:۱ اسید کلریدریک و اسید نیتریک با حجم ۱۰ میلی لیتر اضافه شد و به مدت ۳ ساعت تحت فرایند فراصوت قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل صاف گردید و حجم کلی محلول صاف شده به ۳۰ میلی لیتر به کمک آب مقطر افزایش یافت. محلول نهایی به صورت تزریقی وارد دستگاه AAS گردید و نسبت به ماده شاهد تهیه شده با سلولز مورد بررسی قرار گرفت. غلظت کبالت ۲ظرفیتی به کمک منحنی درجه بندی حاصل از محلول های استاندارد کبالت بدست آمد.

روش معمول برای اپوکسید کردن استایرن

۱/. گرم استایرن با غلظت ۱میلی مول به یک بالون ته گرد حاوی Co-DPA@GO به میزان ۰۳/. گرم در ۵۰ درجه افزوده شد. ۳میلی مول هیدروژن پراکسید قطره قطره به ظرف واکنش طی نیم ساعت افزوده شد و پس از ۱,۵ ساعت، مخلوط واکنش تا دمای اتاق خشک گردید و کاتالیزور از آن جدا گردید و با استون شسته شد. محلول صاف شده گرما داده شد تا حلال آن بخار شود و محصول موردنظر به کمک کروماتوگرافی ستونی و محلول ۵:۱ n-هگزان به اتیل استات تخلیص شد.

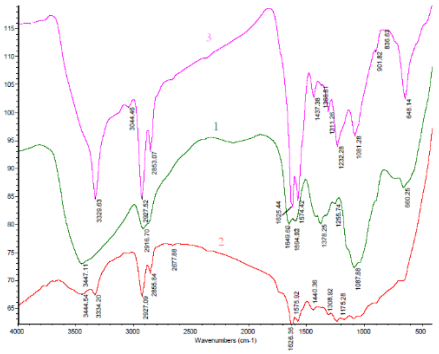
نتایج و بحث

برای تهیه کاتالیزور GO، با DPA به کمک فعال سازی توسط N,N دی سیکلوهگزیل کربو دی ایمید(DCC) و N,N دی متیل آمینو پریدین (DMAP) در نسبت ۱:۱ آب و دی متیل سولفوکسید در ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت اصلاح شد. DCC و DMAP یک فعال کننده برای استخلاف کردن گروه های هیدروکسیل کربوکسیلیک اسید با هسته دوست هایی نظیر الکل یا آمین است[۳۱] . در نهایت کبالت با DPA روی نانوصفحات گرافن اکسید به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق کمپلکس شد(شکل شماتیک۲).



شکل شماتیک ۲.سنتز *Co-DPA@GO*

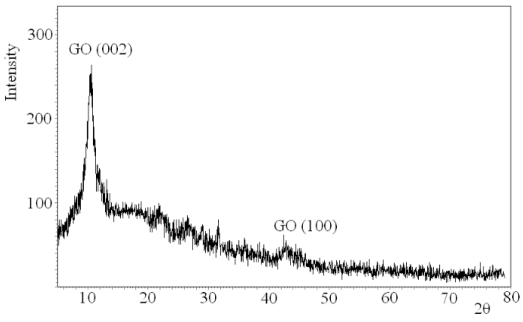
تمام این تبدیلات با طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه تایید شد(شکل یک). طیف ترکیبات ۱و ۲ دارای تفاوت های قابل ملاحظه ای هستند که موید این تبدیلات می باشد. برای مثال انتقال نوار گروه کربوکسیلیک اسید در ترکیب ۱ از ۱۶۴۹ به ۱۶۲۵ cm^{-1}در ترکیب ۲ نشان دهنده گروه عاملی آمینی در DPA است که با کربوکسیلیک اسید گرافن اکسید واکنش داده است تا گروه آمید تولید شود . در ضمن ظهور نوار جذبی جدید در ترکیب ۲ در ۳۳۳۴ cm^{-1}نشان دهنده تشکیل گروه آمید است. تشکیل کمپلکس کبالت و ترکیب ۲ منجر به انتقال باند برای گروه آمید از ۳۳۳۴ به ۳۳۲۹ می باشد و این امر در مورد گروه کربونیل از ۱۶۲۶ به ۱۶۲۵ اتفاق افتاده است. انتقال باند برای پیوند نیتروژن و هیدروژن و گوگرد و هیدروژن با گروه کربونیل مقایسه شد که این امر نیز دال بر تشکیل پیوند میان کبالت دوظرفیتی و گروه های مذکور می باشد.



شکل ۱.*FT-IR* . ترکیبات *1-3*

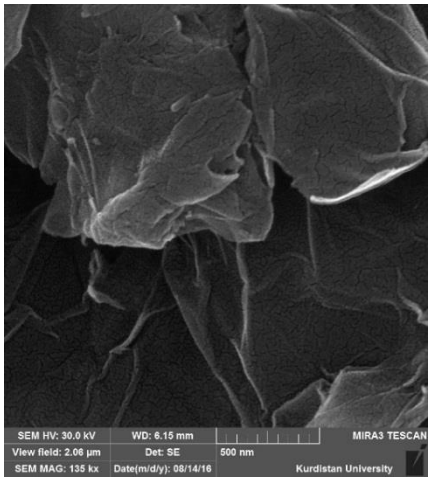
مشخصه یابی مفصل PMCMC به کمک تجزیه و تحلیل های حرارتی وزن سنجی (TGA) ، الگوهای پراش پرتو X (XRD) ، تجزیه و تحلیل های CHNS، طیف سنجی پرتو X با انرژی پراش یافته (EDS) و طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) انجام شد.

ساختار کاتالیزور حاصل به کمک XRD در شکل ۲ تعیین شد و الگوهای XRD نشان دهنده پیک های پراش (۰۰۲) و (۱۰۰) بوده که مشابه با پایگاه داده های XRD مربوط به GO خالص می باشد[۳۲]. این تشابه نشان می دهد که هر تغییر ساختاری در ساختار GO اجرا نشده است.



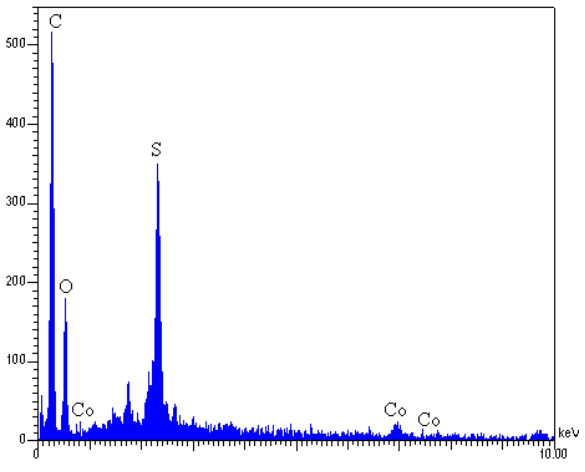
شکل ۲.الگوی پراش پرتوی ایکس *Co-DPA@GO*

تصاویر SEM کاتالیزور نشان دهنده نانوصفحات GO می باشد که در شکل ۳ ارائه شده است و این تصاویر موید تهیه نانوصفحات GO و سنتز این صفحات و عدم تجمع کلوخه شدن آن ها در حین فرایند اصلاح می باشد.



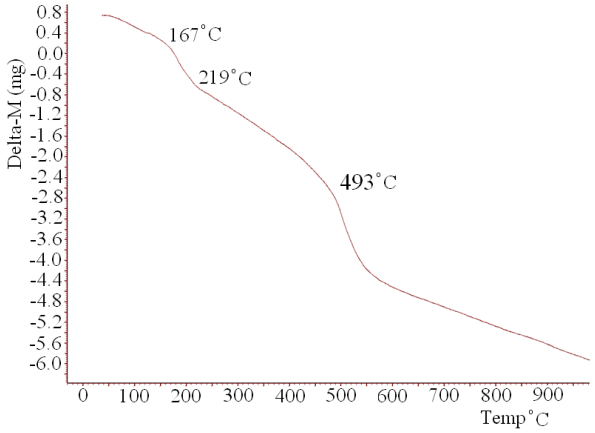
شکل ۳.تصاویر *SEM* برای *Co-DPA@GO*

سطح کاتالیزور به کمک میکروآنالیز EDX مورد تجزیه تحلیل قرار گرفته که نشان دهنده حضور کبالت می باشد(شکل ۴). بعلاوه ف حضور S در فرایند تجزیه تحلیل موجب اثبات برقراری پیوندDPA با GO شد . تجزیه تحلیل های CHNS نشان می دهد که بارگزاری DPA به مقدار ۱,۲ میلی مول در گرم کاتالیزور انجام شده است و غلظت Co به مقدار ۱,۳ میلی مول در گرم کاتالیزور حاصل شد که به کمک منحنی درجه بندی حاصله برای محلول های استاندارد کبالت در طیف سنجی اتمی شعله انجام شد.



شکل ۳.میکروآنالیز EDX برای Co-DPA@GO

نتایج حاصل از TGA برای کاتالیزور حاصل نشان می دهد که کاتالیزور مذکور در بالای ۱۶۷ درجه در حضور هوا تجزیه می شود(شکل۴). این اتلاف وزن تا ۲۱۹ درجه سانتی گراد ادامه می یابد که مربوط به آزادسازی مونواکسید کربن و دی اکسید کربن از گروه های عاملی خیلی فعال می باشد. دیگر اتلاف وزن برای کاتالیزور در بالای ۴۹۳ درجه مشاهده شد که مربوط به تجزیه ساختاری گرافن اکسید می باشد. این اتلافات وزنی با نتایج مربوطه در مرجع ۳۳ همخوانی دارد که نشان دهنده عامل دار شدن GO با DPA بوده و هیچ گونه اثر قابل ملاحظه ای روی رفتار حرارتی GO ندارد.



شکل٤.طیفTGA برای Co-DPA@GO

فعالیت کاتالیزوری محصول موردنظر در اکسایش استایرن مورد ارزیابی قرار گرفت . بنابراین اکسایش استایرن با آب اکسیژنه در جهت بهینه سازی شرایط واکنش مورد بررسی قرار گرفت . دریافته شد که ۳,۹٪ مولی از کبالت در شرایط بدون حلال با ۳ هم اکی والان آب اکسیژنه در ۵۰ درجه به عنوان بهترین شرایط واکنش برای اپوکسید کردن واکنش می باشد(جدول ۱، موارد ۳-۱). اکسایش استایرن (۱) برای تولید استایرن اکسید(۲) به عنوان محصول اصلی با بازده ۹۳٪ در کوتاه ترین زمان (۲ ساعت) انجام شد و هیچ گونه محصول جانبی از قبیل استو فنون یا استالدهید تولید نشد(جدول ۱، مورد ۲). نبود استافنون و استالدهید به عنوان محصولات رایج اکسایش استایرن ، در این واکنش ویژگی اصلی و مهم این روش است. دمای بهینه شده برای این واکنش ۵۰ درجه سانتی گراد بود(جدول ۱، موارد ۴ و ۵). این واکنش نیازمند ۳میلی مول آب اکسیژنه برای حصول بازده بالا می باشد و در اثر کاهش مقادیر آب اکسیژنه بازده واکنش نیز در شرایط بدون حلال کاهش یافت(جدول ۱ مورد ۶). پس از استفاده از انواع مختلفی از حلال ها، شرایط بدون حلال به عنوان بهترین شرایط در نظر گرفته شد(جدول ۱ ، موارد ۱۱-۷). در ضمن بازده بالا در حضور آب به عنوان حلال تا ۹۱ درصد حاصل شد و واکنش در حضور حلال هایی نظیر اتانول ، متانول و استونیتریل دارای کمترین بازده بود(جدول ۱، موارد ۸، ۹ و ۱۱).

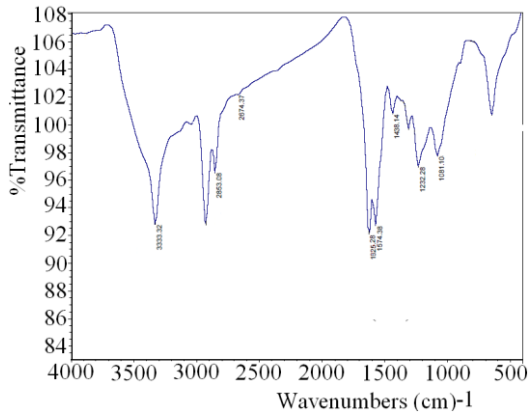
جدول ۱-بهینه سازی شرایط واکنش برای اپوکسید شدناستایرن

Entry	Catalyst amount (Co mol%)	Solvent	Temp. °C	Yield (%)[b]
1	2.6	-	50	69
2	3.9	-	50	93
3	5.2	-	50	94
4	3.9	-	40	87
5	3.9	-	60	93
6[c]	3.9	-	50	77
7	3.9	H_2O	100	91
8	3.9	MeCN	reflux	8[d]
9	3.9	EtOH	reflux	19[d]
10	3.9	CH_2Cl_2	reflux	81
11	3.9	MeOH	reflux	11[d]

[a]Reaction conditions: styrene (1 mmol), catalyst, H_2O_2 (3 mmol), solvent (5 mL), 2h.[b]Isolated yield. [c]H_2O_2 (2 mmol),[d]GC yield.

واکنش به کمک اکسیژن به عنوان اکسنده به جای آب اکسیژنه نیز انجام شد و بدین منظور واکنش در یک بالون اکسیژن انجام گردید که دارای بازده ۵۸٪ در مدت زمان طولانی (۲۴ ساعت) بود.

مقدار بالقوه ورود کبالت به مخلوط واکنش به کمک اندازه گیری های طیف سنجی جذب اتمی شعله مورد مطالعه قرار گرفت و بدین منظور نمونه هایی به کمک سرنگ برداشته شد و طی واکنش های اکسایش حلال آن تبخیر گردید و باقی مانده در اسید نیتریک حل شد. تجزیه و تحلیل این نمونه ها به کمک طیف سنج جذب اتمی شعله نشان داد که غلظت کبالت در محلول واکنش کمتر از حدود آشکار سازی بوده و این نتایج نشان دهنده این حقیقت است که کبالت از سطح گرافن اکسید به محلول وارد نشده است. درضمن هیچ گونه تغییری در مورد کاتالیزور بازیابی شده نیز مشاهده نشد(شکل ۵).



شکل۵. طیف *FT-IR* مربوط به کاتالیزورها پس از واکنش

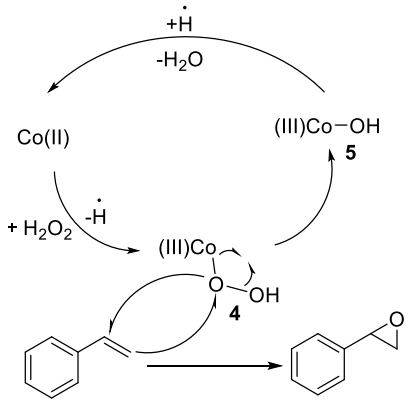
قابلیت بازیابی کاتالیزور حاصل در واکنش اپوکسید شدن استایرن مورد آزمایش قرار گرفت. پس از انجام واکنش، کاتالیزور به کمک صاف کردن جدا گردید و با استون شسته شد و دوباره مورد استفاده قرار گرفت. فقط مقادیر کمی از اتلاف فعالیت در بازده واکنش پس از ۶ بار استفاده مشاهده شد(جدول ۲).

جدول۲ .*آزمایشات پی در پی با استفاده از Co-DPA@GO* برای اپوکسید کردن استایرن

Trial	Recovered catalyst (g)	Yield (%)[b]
1	0.03	93
2	0.03	93
3	0.03	93
4	0.03	93
5	0.03	92
6	0.03	92

[a]Reaction conditions: styrene (1 mmol), catalyst (3.9 mol%), H_2O_2 (3 mmol), 50 °C, 2 h. [c] Isolated yield

اگرچه مکانیزم این واکنش از لحاظ تجربی برآورد نشد، اما تشکیل اجزای ۴ و ۵ در فرایند اپوکسید شدن استایرن در حضور هیدروژن پراکسید و کبالت قابل نتیجه گیری است(شکل شماتیک ۳). واکنش کبالت ۲ظرفیتی با هیدروژن پراکسید منجر به تشکیل ترکیب واسطه ۴ از طریق اکسایش کبالت دو ظرفیتی به کبالت ۳ ظرفیتی و آزادسازی رادیکال هیدروژن گردید. ترکیب حدواسط ۴ یک جزء فعال است که یک اتم اکسیژن به استایرن داده و تولید ترکیب ۵ و استایرن اکسید را می کند. ترکیب حدواسط ۵ تحت این واکنش با رادیکال هیدروژن تولید شده از واکنش کبالت ۲ظرفیتی و هیدروژن پراکسید ، آب و کبالت دو ظرفیتی را تولید می کند. از آنجا که مکانیزم رادیکالی و اتفای رادیکال های تولید شده با حضور دیگر اجزا در مخلوط واکنش و پایداری پایین هیدروژن پراکسید در این جا محتمل است ، مقادیر مازاد هیدروژن پراکسید در واکنش لازم و ضروری است.



شکل شماتیک ۳. .مکانیزم پیشنهادی برای واکنش های اکسایش

نتایج حاصل از کاتالیزور ما با گزارشات قبلی راجبه اپوکسید کردن استایرن و قابلیت بازیابی آنها، حلال، مدت زمان واکنش، دما،بازده و گزینش پذیری مورد مقایسه قرار گرفت(جدول۳).

نتایج حاصل از این مقایسات با کاتالیزور Fe_3O_4-CuO روی بستر سیلیکای متخلخل[۳۴] ، نانوذرات طلا روی بستر سیلیکا [۳۵] و نانوذرات نقره روی نانوذرات مغناطیسی آهن[۳۶] برای اپوکسید شدن استایرن نشان داد که کاتالیزور حاصل در این مقاله باعث بهبود شرایط واکنش شد. واکنش حاصل به کمک این کاتالیزور در شرایط ملایم تری انجام شد. درضمن بررسی مخلوط محصولات به کمک کروماتوگرافی گازی نشان داد که هیچ گونه ترکیب جانبی تولید نشد. در حالی که برای تمام گزارشات قبلی در جدول ۳ گزینش پذیری خیلی پایین است. در حالت کلی شرایط ملایم و سبز برای واکنش های مذکور ، مدت زمان کوتاه واکنش، گزینش پذیری و بازده خوب و بالا از ویژگی های واکنش اپوکسید شدن به کمک این کاتالیزور است.

جدول ۳ .مقایسه نتایج با گزارشات قبلی

Entry	Catalytic system	Recyclable	Solvent	Time (h)	Temp. (°C)	Isolated yield (%) (I) or GC yield (%) (G)	Selectivity
1	Fe_3O_4-CuO@meso-SiO_2	yes	CH_3CN	7.5	80	100 (G)	93
2	Au@silica	no	CH_3CN	14	80	98.5 (G)	82.8
3	Ag@Fe_3O_4	yes	Toluene	0.25	Ref.	86.4 (G)	95.1
4	Co-DPA@GO	yes	-	2	50	93 (I)	100

نتیجه‌گیری

ما نشان دادیم که کاتالیزور گزارش شده در این مقاله یک کاتالیزور پر بازده برای اپوکسید شدن استایرن است و بازده بالای استایرن اکسید به صورت گزینش پذیر در مدت زمان کوتاه و شرایط ملایم واکنش حاصل گردید و از دماهای بالا و شرایط بازی شدید و کاربرد یک سیستم کاتالیزوری خود کنترلی که موجب جلوگیری از تبدیل استایرن اکسید به استوفنول و استالدهید می گردد، از ویژگی های بارز این واکنش است.

تقدیر و تشکر

از پشتیبانی های مالی مرکز تحقیقات دانشگاه ارومیه قدردانی می کنیم.

منابع

[۱] Su DS, Perathoner S, Centi G (2013) Nanocarbons for the development of advanced catalysts. Chem Rev 113:5782-5816

[۲] Loh KP, Bao QL, Ang PK, Yang JX (2010) The chemistry of grapheme. J Mater Chem 20:2277-2289

[۳] Loh KP, Bao QL, Eda G, Chhowalla M (2010) Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. Nat Chem 2:1015-1024

[۴] Dreyer DR, Todd AD, Bielawski CW (2014) Harnessing the chemistry of graphene oxide. Chem Soc Rev 43:5288-5301

[۵] Allen MJ, Tung VC, Kaner RB (2009) Honeycomb carbon: a review of graphene. Chem Rev 110:132-145

[۶] Lomeda JR, Doyle CD, Kosynki DV, Hwang WF, Tour JM (2008) Diazonium Functionalization of Surfactant-. Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets. J Am Chem Soc 130:16201-16206

[۷] Wang HX, Zhou KG, Xie YL, Zeng J, Chai NN, Li J, Zhang HL (2011) Photoactive graphene sheets prepared by click chemistry. Chem Commun 47:5747-5749

[۸] Avinash MB, Subrahmanyam KS, Sundarayya Y, Govindaraju T (2010) Covalent modification and exfoliation of graphene oxide using ferrocene. Nanoscale 2:1762-1766

[۹] Yang X, Wang Y, Huang X, Ma Y, Huang Y, Yang R, Duana H, Chen Y (2011) Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and pH-sensitivity. J Mater Chem 21:3448-3454

[۱۰] Upare PP, Yoon JW, Kim MY, Kang HY, Hwang DW, Hwang YK, Kung HH, Chang JS (2013) Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts. Green Chem 15:2935-2943

[۱۱] Kakran M, Sahoo NG, Bao H, Pan Y, Li L (2011) Functionalized graphene oxide as nanocarrier for loading and delivery of ellagic acid. Curr Med Chem 18:4503-4512

[۱۲] Zhang WH, He PP, Wu S, Xu J, Li Y, Zhang G, Wei XY (2016) Graphene oxide grafted hydroxyl-functionalized ionic liquid: A highly efficient catalyst for cycloaddition of CO2 with epoxides. Appl Catal A Gen 509:111-117

[۱۳] Kaminska I, Das MR, Coffinier Y, Niedziolka-Jonsson J, Sobczak J, Woisel P, Lyskawa J, Opallo M, Boukherroub R, Szunerits S (2012) reduction and functionalization of graphene gxide sheets using biomimetic dopamine derivatives in one step. ACS Appl Mater Interfaces 4:1016-1020

[۱۴] Gómez-Martínez M, Baeza A, Alonso DA (2017) Graphene oxide-supported oxime palladacycles as efficient catalysts for the SuzukiMiyaura cross-coupling reaction of aryl bromides at room temperature under aqueous conditions. Catalysts 7:94-110

[۱۵] Xie J, Yang X, Xu X, Yang C (2017) Microwave synthesis of reduced graphene oxide-supported platinum nanocomposite with high electrocatalytic activity for methanol oxidation. Int J Electrochem Sci 12:466474

[۱۶] Cetinkaya Y, Metin Ö, Balci M (2016) Reduced graphene oxide supported nickel-palladium alloy nanoparticles as a superior catalyst for the hydrogenation of alkenes and alkynes under ambient conditions. RSC Adv 6:28538-28542

[۱۷] Laha SC, Kumar R (2001) Selective epoxidation of styrene to styrene oxide over TS-1 using urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent. J Catal 204:64-70

[۱۸] Mitchell D, Koenig TM (1995) Synthesis of R- and S- Fluoxetine, Norfluoxetine and related compounds from styrene oxide. Synth Commun 25:1231-1238

[۱۹] Gu Q., Han D., Shi L, Sun Q (2012) Styrene epoxidation with hydrogen peroxide over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. J Nat Gas Chem 21:452-458

[۲۰] Ueno S, Yamaguchi K, Yoshida K, Ebitani K, Kaneda K (1998) Hydrotalcite catalysis: heterogeneous epoxidation of olefins using hydrogen peroxide in the presence of nitriles. Chem Commun 295-296

[۲۱] Pillai UR, Sahle-Demessie E, Varma RS (2002) Selective oxidation of styrene to acetophenone in presence of ionic liquids. Tetrahedron Lett 43:2909-2911

[۲۲] Kirm I, Medina F, Rodriguez X, Cesteros Y, Salagre P. Sueiras (2004) Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts. J Appl Catal A Gen 272:175-185

[۲۳] Ionescu R, Pavel OD, Birjega R, Zavoianu R, Angelescu E (2010) Epoxidation of cyclohexene with H2O2 and acetonitrile catalyzed by MgAl hydrotalcite and cobalt modified hydrotalcites. Catal Lett 134:309-317

[۲۴] Mandelli D, Avan Vliet MC, Sheldon RA Schuchardt U (2001) Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide. Appl Catal A Gen 219:209-2013

[۲۵] Doornbos D, Faber JS (1964) Studies on metal complexes of drugs;. D-penicillamine and N-acetyl-D-penicillamine. Pharm Weekble 99:289-309

[۲۶] Keshipour S, Ahmadi F, Seyyedi B (2017) Chitosan modified Pd(II)-d-penicillamine; Preparation, characterization, and catalyst application. Cellulose 24:1455-1462

[۲۷] Keshipour S, Shojaei S, Shaabani A (2013) Palladium nano-particles supported on ethylenediaminefunctionalized cellulose as a novel and efficient catalyst for the Heck and Sonogashira couplings in water. Cellulose 20:973-980

[۲۸] Keshipour S, Shaabani A (2014) Copper(I) and palladium nanoparticles supported on ethylenediamine-functionalized cellulose as an efficient catalyst for the 1,3-dipolar cycloaddition/direct arylation sequence. Appl Organometal Chem 28:116-119

[۲۹] Keshipour, S., Kalam Khalteh, N. (2016). Oxidation of ethylbenzene to styrene oxide in the presence of cellulose-supported Pd magnetic nanoparticles. Appl Organometal Chem 30:653-656

[۳۰] Keshipour S, Adak K (2016) Pd(0) supported on N-doped graphene quantum dot modified cellulose as an efficient catalyst for the green reduction of nitroaromatics. RSC Advances 6:89407-89412

[۳۱] Neises B, Steglich W (1985) Esterification of carboxylic acids with dicyclohexylcarbodiimide/4-dimethylaminopyridine: tert-butyl ethyl fumarate. Org Synth 63:183

[۳۲] Gupta RK, Alahmed ZA, Yakuphanoglu F (2013) Graphene oxide based low cost battery. Mater Lett 112:75-

[۳۳] Cui P, Lee J, Hwang E, Lee H (2011) One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. Chem Commun 47:12370-12372

[۳۴] Zhang X, Wang G, Yang M, Luan Y, Dong W, Dang R (2014) Synthesis of a Fe3O4CuO@meso-SiO2 nanostructure as a magnetically recyclable and efficient catalyst for styrene epoxidation. Catal Sci Technol 4:3082-3089

[۳۵] Liu J, Wang F, Qi S, Gu Z, Wu G (2013) Highly selective epoxidation of styrene over goldsilica catalysts via one-pot synthesis: synthesis, characterization, and catalytic application. New J Chem 37:769-774

[۳۶] Zhang DH, Li HB, Lia GD, Chen JS (2009) Magnetically recyclable Ag-ferrite catalysts: general synthesis and support effects in the epoxidation of styrene. Dalton Trans 10527-10533

سنتز سبز نانو ذرات نقره با استفاده از گونه گیاهی آویشن آذربایجانی (Thymus migricus)

کاظم مهان پور*[1] ،علی فتحی حسن باروق[2]

۱و ۲- گروه شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

چکیده: *در حوزه فناوری نانو، توسعه سریع، ساده، مقرون به صرفه، و روش های سازگار با محیط زیست برای سنتز نانوذرات با ارزش است. علاوه بر این در این روش بهبود فرایندهای تجربی برای سنتز نانوذرات با اندازه های مختلف، اشکال و پراکندگی قابل کنترل است. این عوامل از خواص شیمیایی و کاربردهای بالقوه خود در زمینه های الکترونیکی، دستگاه های سنجش تجزیه، تشخیص بیومولکولی و پزشکی به شدت تحت تاثیر قرار دارد.در این تحقیق سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره گیاه آویشن آذربایجانی Thymus migricus به عنوان یک عامل کاهنده انجام شد. نانوذرات نقره سنتز شده توسط SEM، XRD، UV-Vis و تکنیک های اسپکتروسکوپی FT-IR مشخص شد.*

واژه های کلیدی: *سنتز سبز، نانو ذرات نقره، آویشن آزوربه*

مقدمه

نانوتکنولوژی حوزه ای سریعا درحال رشدی است که در آن ساخت وتولید نانوذرات با اندازه وشکل و پراکنش متنوع و کنترل شده است و پتانسیل استفاده از آن ها در خدمت به بشر مد نظر است. اگرچه روش های فیزیکی و شیمیایی و غیره ممکن است تولید خالص موفق وشناخته شده ای داشته باشد و اما به طور کلی گران زمان بر،و بالقوه برای محیط زیست، خطرناک است. استفاده از موجودات زنده مانند میکروارگانیسم ها از قبیل قارچ و باکتری و مخمر و اکتینومیست و یا ماکروارگانیسم ها مثل گیاهان و جلبک ها و غیره (به عنوان واسطی در سنتز نانوذرات از ترکیبات معدنی) می تواند روشی دیگر در کنار روش های شیمیایی و فیزیکی برای تولید نانو ذرات باشد[1] .در این روش حافظ محیط زیست و طبیعت و تولید زیستی نانوذرات ریسک خطر پذیری برای انسان هوا و در مجموع اکوسیستم را بسیار پایین می آورد . کاربردهای نانوذرات در زمینه ها ی کشاورزی صنایع و پزشکی آنقدر زیاد و متنوع است که قابل شمارش نمی باشد.

در طی ساخت زیستی نانوذرات اگرآن ها به صورت خارج سلولی با استفاده از گیاهان و عصاره ی آن ها تولید شود بیشتر سودمند است و می توان ساخت آن ها را در یک روش کنترل شده بر اساس اندازه میزان پراکنش و شکل برای مقاصد مختلف تنظیم کرد[2] . . نانوذرات فلزی در چند سال اخیر به دلیل ویژگی های منحصر به فرد و کاربردهای بسیار زیاد در عرصه های مختلف از جمله کاتالیزورها اپتوالکترونیک نشانگرهای بیولوژیک و کاربردهای دارویی و پزشکی توجه طیف وسیعی از دانشمندان را به خود جلب کرده است .تعداد زیادی ازکاربردها مربوط می شود به نانو ذرات فلزی نقره که در این پژوهش به روش زیستی تولید می شود. استفاده از گیاه و همچنین می تواند برای ساخت این نانوذرات در مقیاس بزرگ سودمند باشد. گیاه تیموس، گیاهی از خانواده کاسنی به صورت پایا با ساقه ایستاده گل هایی به رنگ سفید و به صورت دیهیم شکل، در نقاط مختلف ایران و جهان می روید و عمدتا حاوی اسانس بویژه (تیمول) و فلاونوئید(ترکیبات پلی فنولیک)است که دارای

* نویسنده مسئول: K-mahanpoor@iau-arak.ac.ir

خواص دارویی و درمانی مختلف می باشد در این مطالعه از قسمتهای مختلف خشک شده این گیاه دارویی برای سنتز نانوذرات نقره استفاده می شود[3] .

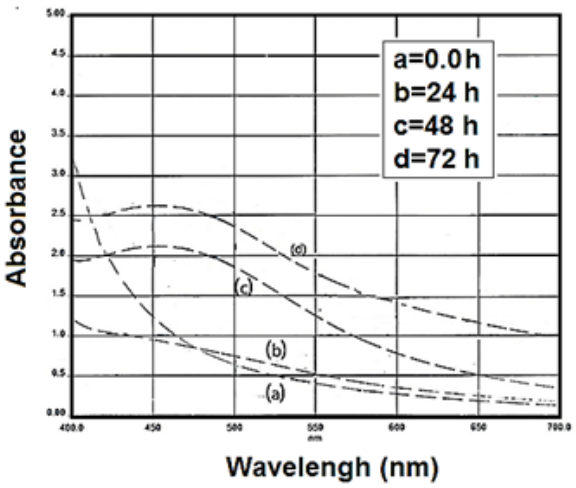
بخش تجربی

برای عصاره گیری مقدار ۵ گرم از اندام هوایی خشک و پودر شده گیاه را با ۲۵۰ میلی لیترآب دیونایز در یک بشر ریخته، و بر روی گرم کن برقی بمدت ۱۰ دقیقه جوشانده شد. سپس بعد از سرد شدن کامل محلول را صاف می کنیم.برای سنتز نانوذرات نقره،۱۰ میلی لیتر از عصاره گیاه را به ۹۰ میلی لیتر از محلول ۱میلی مولار نیترات نقره تهیه شده اضافه می کنیم، ظرف حاوی محلول را کاملا پوشانیده و به دور از نور نگه می داریم سپس آن را روی شیکر قرار داره و سرعت آن را روی ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم می کنیم.با مشاهده تغییر رنگ محلول از زرد به قهوه ای تیره مایل به سیاه و گرفتن طیف های UV در بازه های زمانی مختلف بهترین زمان برای تشکیل نانو ذرات نقره مشخص میگردد. برای جداسازی نانوذرات نقره از محلول از دستگاه سانتریفیوژ استفاده شد . بعد از تخلیه آب بالای محلول با استفاده از سمپلر فاز پایین محلول که حاوی نانوذرات نقره است به پلیت منتقل کرده و به مدت ۲۴ الی ۴۸ ساعت در آون قرار داده شد. آنگاه به کمک ابزار هایی نظیر XRD, UV-Vis ، SEMوFt-IR اقدام به تعیین شکل، اندازه ذرات و نوع آنها و تجزیه تحلیل تولید نانوذرات نقره شد.

نتایج و بحث

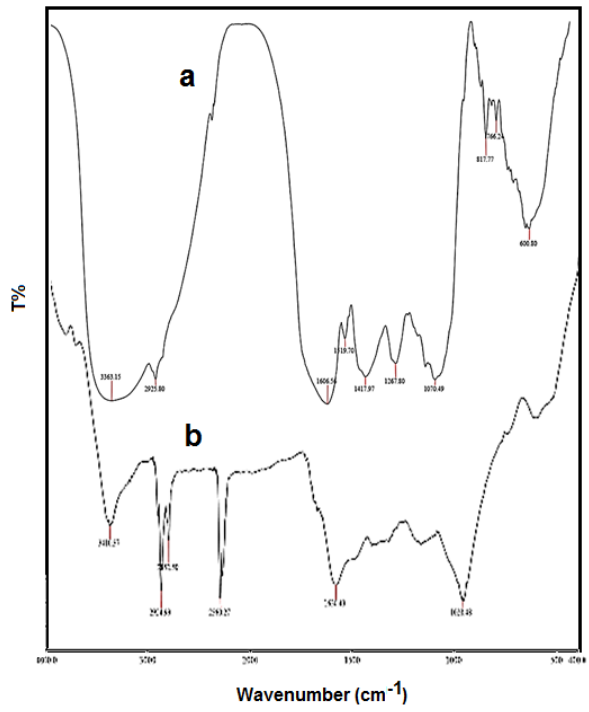
بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز UV-Vis نانوذرات نقره:

با توجه به طیف های گرفته شده از نمونه در بازه های زمانی مختلف که در شکل (۱) مشاهده می شود پیک مشخص شده در بازه ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانو متر مشخص کننده کاهش نمک نقره به وسیله عصاره گیاهی است که حداکثر پیک در بازه زمانی ۷۲ ساعت بعد از تهیه محلول می باشد.



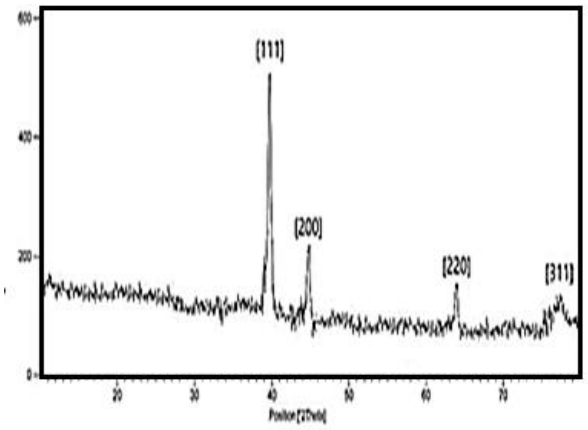
شکل ۱- طیف مریی نمونه ها در بازه های زمانی مختلف

برای توصیف و شناسایی مولکول های زیستی که به طور خاص در سنتز نانوذرات نقره مورد استفاده قرار می گرفته اند از طیف FT-IR عصاره گیاه مورد نظر و همچین از طیف نانوذرات نقره تشکیل شده از عصاره گیاه استفاده شد.این طیف ها در شکل ۲ آورده شده است[1-3] .

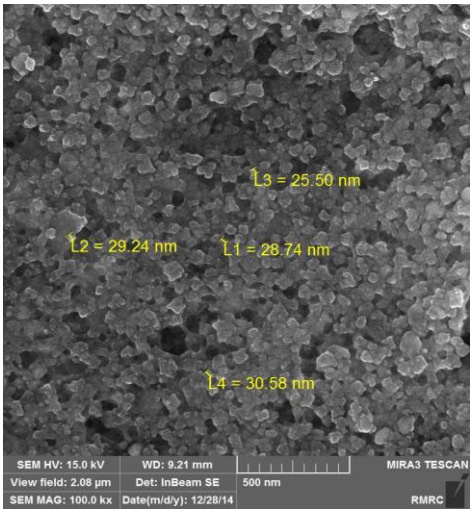


شکل۲- طیف Ft-IR نمونه عصاره گیاه(a) و نانوذرات نقره(b)

با توجه به طیف XRD گرفته شده از نمونه (شکل ۳) مشخص شد که نمونه مورد نظر دارای نانوذرات نقره است و همین طور با استفاده از رابطه معادله دبای – شرر اندازه نانوذرات نقره ۳۲/۵۴ نانومتر بدست آمد.



تصاویر گرفته شده از نانوذرات نقره در بزرگنمایی های مختلف در شکل (۴) آورده شده است. همانطور که در تصاویر به خوبی مشهود است نانوذرات نقره به طور کامل سنتز شده است و اندازه و شکل کروی آنها نیز مشخص می باشد[1] .



شکل۴- تصاویر FE-SEM نانوذرات نقره

نتیجه‌گیری

اساس سنتز نانو ذرات و احیای یون های نمک آن ها است. در این مطالعه این فرایند طی ۷۲ ساعت و در دمای اتاق تکمیل گردید که نشان دهنده سرعت بالای این روش و بی نیازی آن به دماهای بالا جهت تشکیل نانو ذرات نقره است. تغییر رنگ مشاهده شده از رنگ زرد کم رنگ به قهوه ای تیره تا سیاه در اثر بر هم کنش عصاره گیاهی و محلول نمک نقره اولین نشانه از تولید نانو ذرات نقره محسوب می شود. تصاویر SEM و الگوهای پراش اشعه ایکس XRD تایید کننده اندازه ذرات و مورفولوژی آنها است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت های دانشگاه آزاد اسلامی اراک تشکر و قدر دانی می نمایند.

منابع

[1] N. Muniyappan, N.S. Nagarajan.Green synthesis of silver nanoparticles with Dalberia spinosa leaves and their applications in biological and catalytic activities, *Process Biochem*, **2014**, 49, 1054-1061

[2] Iravani S and Zolfaghari B. Green synthesis of silver nanoparticles using Pinus eldaric bark extract, *BioMed. Res. Inter*,**2013**, 2, 1-5.

[3] Qian S , Xiang C, Jiangwei L, Min Z, Zuliang C, Chang Y.(2014). Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity, *Colloids and surface A:Physicochem. Eng. Aspects*, **2014**, 444, 226-231

Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Species of Thyroid Azarbyganian(Thymus migricus)

Kazem Mahanpoor[a*], Ali Fathi Hasan Baroogh [b]*

[a,b] *Department of chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran*

Abstract*:*

In the field of nanotechnology, rapid, simple, cost-effective development, and environmentally friendly methods for the synthesis of valuable nanoparticles is worthwhile. In addition, in this way, the improvement of experimental processes for the synthesis of nanoparticles of various sizes, shapes and dispersion can be controlled. These factors are strongly influenced by their chemical properties and their potential applications in electronic fields, biodegradation, biomolecular and medical devices. In this study, the green synthesis of silver nanoparticles using Thymus migricus thyme extract as a reducing agent Done. Silver nanoparticles synthesized was identified by SEM, XRD, UV-Vis and FT-IR spectroscopic techniques.

Keywords: Green Synthesis; Silver nanoparticles; Azurebean thyme

*Corresponding author: k-mahanpoor@iau-arak.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

مطالعه مولکولی دو انانتیومر دلتا و لاندای کمپلکس نیکل (II) با DNA

فاطمه آبیار*

۱- فاطمه آبیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اردکان

چکیده: *در این تحقیق مطالعات مولکولی برای یافتن بهترین مکان برهم کنش انانتیومرهای دالتا و لاندای کمپلکس نیکل (II) با مولکول زیستی DNA صورت گرفته است. برای انجام محاسبات از نرم افزاراتوداک ۴,۲ استفاده شده است. ساختار DNA با شماره ۴۲۳D ، دارای توالی d (ACCGACGTCGGT) 2 از سایت RSCB گرفته شد و برای داکینگ مولکولی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار کمپلکس $[Ni(phen)2(dppz)]^{2+}$ از سایت کریستالوکرافی گرفته شد و در سطح محاسباتی B3LYP با مجموعه پایه LANL2DZ با نرم افزار گوسین بهینه شده و سپس برای محاسبات داکینگ مولکولی استفاده شده است. در تمامی محاسبات ساختار و کمپلکس به صورت سخت در نظر گرفته شده است. ابتدا برای پیدا کردن جایگاه فعال داکینگ کور انجام شده است و سپس در جایگاه فعال داکینگ متمرکز صورت گرفته است. انرژی آزاد اتصال ۹/۹- و ۹/۷- کیلوکالری بر مول و ثابت اتصال برابر $۱/۷۰ * ۱۰^{۷}$ و $۱/۳۰ * ۱۰^{۷}$ به ترتیب برای کمپلکس های دلتا و لاندا به دست آمده است. اما مکان برهم کنش در دو ایزومر با بازهای DNA متفاوت است. در هر دو ایزومر، برهمکنش ها از جنس برهمکنش هیدروفوبی غالب است.*

واژه های کلیدی: *داکینگ مولکولی، انانتیومرهای دلتا و لاندای نیکل (II) ، ثابت اتصال ،* DNA

مقدمه

DNA مخفف دئوکسی ریبونوکلئیک اسید[۱]، مولکولی دارای دستورالعمل ژنتیکی است که برای کارکرد و رشد بیولوژیکی موجودات زنده در سلولها قرار داده شده که نقش اصلی آن ذخیره سازی اطلاعات به صورت طولانی مدت است. همگام با پیشرفت های حاصل شده در زمینه بلورنگاری بیومولکولی توسط اشعه-ایکس، امکان دستیابی به ساختارهای سه بعدی ماکرومولکولهایی فراهم گردیده است که در ایجاد و کنترل بیماریهای مختلف نقشی تعیین کننده دارند. در همین راستا برهمکنش شیمیایی انواع داروها، ترکیبات فعال زیستی و مواد مختلف با گیرنده های ماکرومولکولی موجود در بدن انسان منجر به بروز پاسخ های بیولوژیکی مرتبط می شوند. درک صحیح شرایط و مکانیسم این برهمکنشها در طراحی و سنتز هرچه بهتر ترکیبات فعال زیستی و سپس توسعه احتمالی آنها با داروهای با ارزش، حائز اهمیت بسیار زیادی است [۱]. سرطان که در پزشکی تحت عنوان نئوپلاسم بدخیم شناخته می شود، طیف وسیعی از بیماریها را شامل می شود که در اثر رشد غیر قابل تنظیم سلولها به وجود می آیند. در سرطان سلولها به طور غیر قابل کنترل تقسیم شده و تومورهای بدخیم را

[۱] Deoxyribonucleic Acid

* نویسنده مسئول: فاطمه آبیار، عضو هیات علمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اردکان Email:f.abyar@ardakan.ac.ir

به وجود می آورند. این تومورهای بدخیم به بخش هایی از بدن که در اطرافشان قرار دارد حمله می کنند. همچنین سرطان ممکن است از طریق سیستم لنفاوی یا جریان خون به اعضای دورتر بدن نیز سرایت کند. تاکنون بیش از ۲۰۰ نوع سرطان شناخته شده است که انسانها را مبتلا می سازد [۲]. پیشرفتهای حاصل شده در زیست شناسی سلولی و مولکولی در نتیجه تحقیقات سرطان انجام شده از سال ۱۹۷۱ تاکنون منجر به کشف تعدادی درمان جدید برای سرطان شده است. کشور ایالات متحده آمریکا بین سالهای ۱۹۵۰ تا ۲۰۰۵ با صرف چندصد میلیارد دلار بابت تحقیقات سرطان شاهد کاهش ۵ درصدی مرگ و میر ناشی از این بیماری بوده است [۳]. مهمترین و متداول ترین روش به کار رفته در طراحی دارو بر اساس ساختار مشخص گیرنده ماکرومولکولی، داکینگ مولکولی نام دارد که در آن بررسی محاسباتی و مدل سازی برهمکنش مؤثر لیگاند در جایگاه فعال گیرنده به منظور انتخاب مولکولهایی که حتی الامکان دارای تطابق فضایی-الکترونی خوبی با گیرنده دارند. با استفاده از اتوداک می‌توان به محاسبه و تحلیل داکینگ مولکول و DNA پرداخت. اتوداک مجموعه ای از ابزارهای اتوماتیک برای داکینگ است. این مجموعه به منظور پیش بینی چگونگی اتصال مولکولهای کوچک، مانند سوبستراها یا کاندیداهای دارو به یک گیرنده سلولی با ساختار سه بعدی معلوم طراحی شده است. اتوداک ۴,۲ طی شبیه‌سازی‌های داکینگ با استفاده از یک میدان نیروی نیمه‌تجربی انرژی آزاد به ارزیابی صورتبندی‌ها می‌پردازد. این میدان نیرو با استفاده از تعداد زیادی کمپلکس پروتئین-بازدارنده با ساختار و ثوابت بازدارندگی یا Ki معلوم پارامترگذاری شده است [۴]. انانتیومر[۱] یکی از ایزومرهای فضایی است که به طور کاملا انطباق پذیر بر روی تصاویر آینه دیگر می‌باشد. هنگام قرارگیری در یک محیط متقارن، مولکول های انانتیومر، ویژگی های شیمیایی و فیزیکی مشابه هستند و تنها در جهات مخالف ولی در اندازه‌هایی برابر صفحه نور پلاریزه را می‌چرخانند. در این تحقیق هدف بررسی میزان و نوع برهم کنش دو انانتیومر از کمپلکس نیکل که به عنوان داروی ضد سرطان معرفی شده با DNA است.

بخش نظری

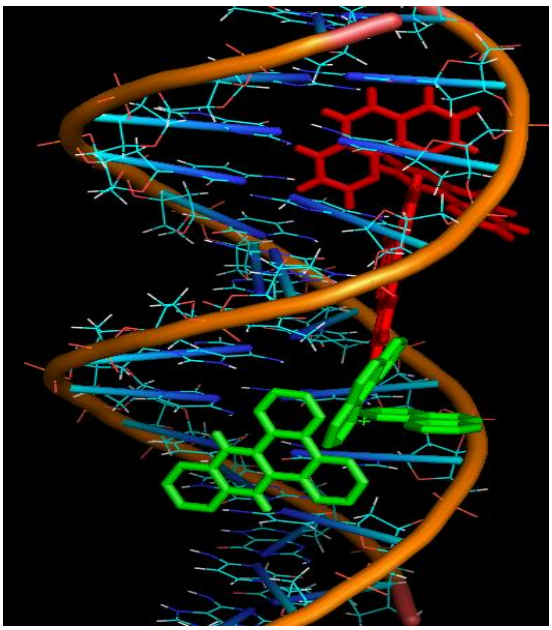
از نرم افزار اتوداک ۴,۲ به منظور بررسی میزان برهم کنش انانیتومرها با گیرنده استفاده شده است[۵]. شرایط شبیه سازی برای هر دو انانتیومر کاملا یکسان است. به منظور تعیین جایگاه فعال بر روی سطح گیرنده ابتدا داکینگ کور بر روی ساختار DNA صورت گرفت، سپس خروجی این مرحله به عنوان ورودی در مرحله داکینگ متمرکز مورد استفاده قرار گرفت. ساختار DNA با شماره ۴۲۳D ، دارای توالی d (ACCGACGTCGGT) 2 با قدرت تفکیک ۱/۶ از سایت RSCB گرفته شد [۶] و برای داکینگ مولکولی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار کمپلکس $[Ni(phen)2(dppz)]^{2+}$، به عنوان یک داروی ضد سرطان قبلا سنتز شده است [۷] از سایت کریستالوکرافی گرفته شد. ساختار کمپلس ها ابتدا در سطح محاسباتی B3LYP با مجموعه پایه LANL2DZ با نرم افزار گوسین ۰۹بهینه شده و سپس برای برهم کنش با DNA به کار برده شده است. پس از داکینگ کور، جعبه سه بعدی با ابعاد ۵۳*۵۵*۴۰ به ترتیب z,y,x شامل تعداد ۶۰ نقطه موجود در هر بعد از شبکه سه بعدی که فاصله نقاط ۰/۳۷۵آنگستروم است؛ بر روی جایگاه فعال مورد نظر قرار گرفت و شبیه سازی به شکل متمرکز انجام گرفت.

نتایج و بحث

شکل -۱ بهترین مکان برهم کنش دو انانتیومر، حاصل از داکینگ متمرکز بر روی سطح DNA را نشان می دهد. همانگونه که در قبل توضیح داده شده دو ترکیب از نظر ساختار شیمیایی کاملا یکسان هستند با این تفاوت که ایزومر نوری (انانتیومر) هستند. نتایج حاصل از شبیه سازی نشان می دهد که مکان برهم کنش

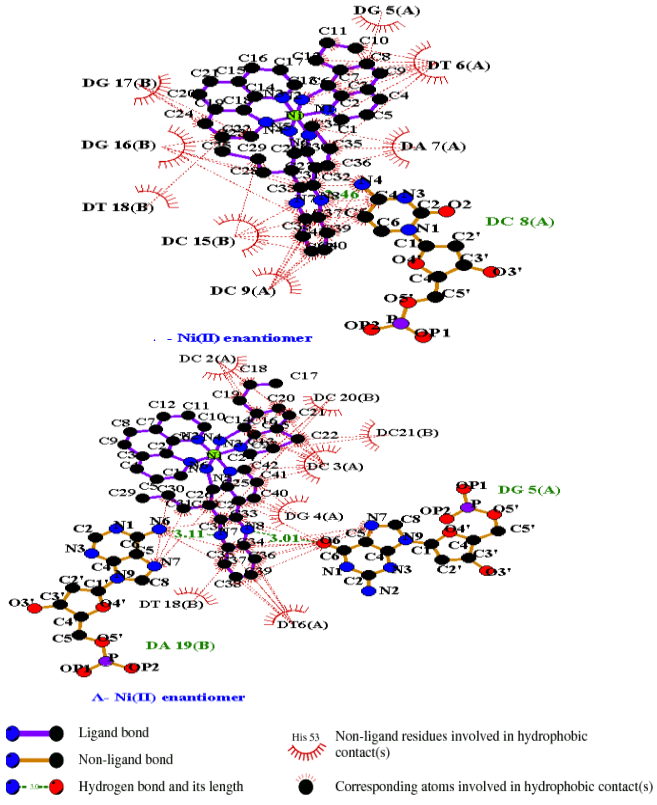
[۱] Enantiomer

این دو انانتیومر کاملا با هم متفاوت است اما انرژی برهم کنش بسیار بهم نزدیک است. انرژی آزاد اتصال ۹/۹- و ۹/۷- کیلوکالری بر مول و ثابت اتصال برابر $۱/۷۰ * ۱۰^{۷}$ و $۱/۳۰ * ۱۰^{۷}$ به ترتیب برای کمپلکس های دلتا و لاندا به دست آمده است.

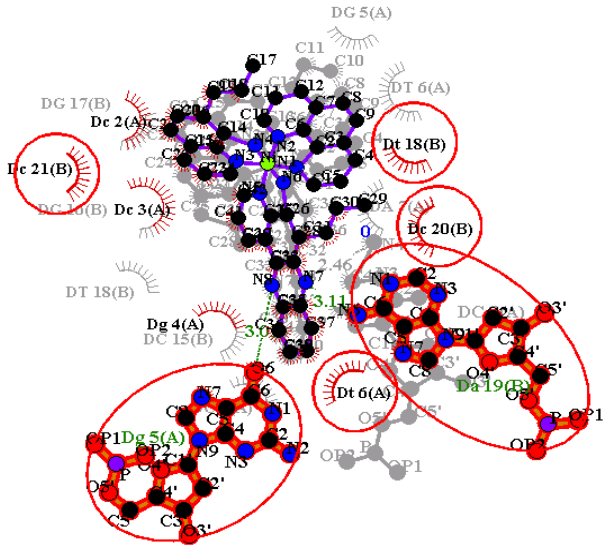


شکل ۱- بهترین مکان برهم کنش انانتیومرهای دلتا (سبز) و لاندا (قرمز) در شبیه سازی مولکولی.

برای بهتر مشخص شدن چگونکی برهم کنش دو انانتیومر با DNA نمودار دوبعدی برهم کنش های موجود در شکل ۲- رسم شده است. همانگونه که در شکل مشخص است در هر دو انانتیومر برهم کنش های هیدروفوبی غالب که با خط چین قرمز رنگ مشخص شده است. در ایزومر دلتا یک پیوند هیدروژنی با فاصله ی ۲/۴۶ انگستروم بین اتم نیتروژن آن و باز سیتوزین وجود دارد. در حالی که در ایزومر لاندا دو پیوند هیدروژنی بین گوانین و آدنین به ترتیب با فاصله۳/۰۱ و ۳/۱۱ انگستروم وجود دارند. در شکل ۳- نوع و تعداد برهم کنش های دو انانتیومر باهم در یک نمودار مقایسه شده اند. برهم کنش های مشابه با یک دایره قرمز متمایز شدند. دو ساختاری که با خطوط قرمز پررنگتر نمایش داده شده بیانگر این است که برهم کنش هیدروفوبی در این نواحی غالب است.



شکل ۲- نمایش دو بعدی برهمکنش انانتیومر های کمپلکس نیکل (II) با DNA و برهمکنش های غیرمستقیم با بازهای DNA.



شکل ۳- تعداد بازهای درگیر در برهمکنش و تعداد برهمکنشهای مشابه (دایره های قرمز) در دو انانتیومر کمپلکس نیکل (II) .

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، دو ایزومر فضای داروی ضد سرطان $[Ni(phen)2(dppz)]^{2+}$ با DNA برهم کنش داده شد. نتایج حاصل از شبیه سازی نشان داد که انرژی و ثابت اتصال دو ایزومر تقریبا یکسان است اما مکان برهم کنش در دو ایزومر با بازهای DNA متفاوت است. در هر دو ایزومر، برهمکنش ها از جنس برهمکنش هیدروفوبی غالب است.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه اردکان برای حمایت از تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارد.

منابع

[1] Jacob R. B., Andersen T., McDougal O. M. "Accessible high-throughput virtual screening molecular docking software for students and educators", PLoS Comput Biol, **2012**, 8, 1002499.

[2] http://www.cancerresearchuk.org,"How many different types of cancer are there?" *Cancer Research UK*, 2013.

[3] Gina. K., "Advances Elusive in the Drive to Cure Cancer", *The New York Times.*, **2009**.

[4] Garrett. M,. Morris. D.S., Goodsell, Michael E. Pique, William "Lindy" Lindstrom, Ruth Huey, Stefano Forli, William E. Hart, Scott Halliday, Rik Belew and Arthur

[5] Morris G. M., Huey R., Lindstrom W., Sanner M. F., Belew R. K., Goodsell D. S., Olson A. J., Autodock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility, J. Comput. Chem., **2009**, 16, 2785-91.

[6] http://www.rcsb.org.

[7] Hadadzadeh H., Daryanavard M., Morshedi M., Interaction of mononuclear nickel(II) enantiomers, Δ- and Λ-bis(1,10-phenanthroline) (dipyrido[3,2-a:2′,3′-c]phenazine)nickel(II) chloride, with calf thymus DNA, Inorg. Chim. Acta, **2013**, 400, 82-90.

Molecular modeling study on the interaction Δ- and Λ- Ni (II) enantiomers with DNA

F. Abyar*

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ardakan University, Ardakan, Iran, 89518-95491

Abstract*:* In this work, docking calculations were employed as method to find the appropriate site for the different interaction of Δ- and Λ- Ni(II) enantiomers with DNA. For molecular modeling, study was used from Auto dock 4.2 package. The structure of DNA (PDB ID: 423D) with sequence d (ACCGACGTCGGT) 2 was taken from the protein data bank (RCSB) with the resolution of 1.60 Å. The structure of complexes, *Δ*- and *Λ* -enantiomers of a mononuclear Ni(II) complex, $[Ni(phen)2(dppz)]^{2+}$ were taken from literature. Ni (II) enantiomers were drawn with the GaussView then the structures were optimized with B3lyp method at lanl2dz level theory in Gaussian 09 package. The blind docking (BD) is used for detecting possible binding sites DNA and Ni(II) enantiomers by scanning the entire surface of a target, and finding a location with the highest binding affinity. Finally, the structures from BD were used as input for focus docking. It should be mentioned that the structure of DNA and Ni(II) enantiomers were rigid during the docking calculations. Theoretical free energy (ΔG_b) -9.9 and -9.7 kcal·mol^{-1} and also binding constant (K_b) 1.9×10^7 and 1.3×10^7 were obtained for Δ- and Λ- Ni(II) enantiomers, respectively.

Keywords: Δ- and Λ- Ni(II) enantiomers, Molecular docking, Binding constant, DNA.

*Corresponding author: *F.abyar@ardakan.ac.ir

سنتز پلی‌اورتان‌های جدید بر پایه‌ی ترکیب دارویی ۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون

حسین نصراصفهانی*، محمد باخرد، مرتضی سجادی‌نیا

دانشگاه صنعتی شاهرود-دانشکده شیمی

چکیده: *از واکنش فتال‌هیدرازید با دو برابر مولی ۲-برموواتانول در حضور تری‌اتیل‌آمین و در حلال DMAc، مونومر ۳,۲-بیس(۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳،۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون سنتز گردید. ساختار مونومر مورد نظر با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و ^{1}H-NMR مورد تایید قرار گرفت.*

در اثر واکنش مونومر به دست آمده با ترکیبات توللین دی‌ایزوسیانات، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، پلی اورتان‌های جدید با گرانروی $0/45-0/53 dlg^{-1}$ به دست آمد. ساختار پلیمرهای به دست آمده به وسیله‌ی روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز و ^{1}H-NMR و همچنین آنالیز عنصری تایید گردید. نتایج آنالیز گرمایی TGA، مقاومت گرمایی خوب پلیمرهای به دست آمده را تایید کرد. برای کاهش وزن پلیمرها در آنالیز گرمایی TGA و DTG مکانیسم‌هایی پیشنهاد شده است.

واژه های کلیدی: *فتالازین‌دی‌اون، پلی‌اورتان، مقاومت گرمایی، پلی‌مر شدن تراکمی*

مقدمه

پلی اورتان‌ها دسته‌ای از پلیمرهای الاستومری هستند که از واکنش افزایشی میان گروه عاملی ایزوسیانات و عامل هیدروکسیل تشکیل می‌شوند [۱]. زنجیره‌های پلی اورتان معمولا از دو بخش انعطاف‌پذیر (بخش نرم) و بخش الاستیک و نسبتا سخت تشکیل‌شده است. نسبت‌های این دو بخش، خواص مکانیکی پلیمر ازجمله خواص کششی، درجه حرارت تبلور و نقطه ذوب را تعیین می‌کند [۲].

پلی‌اورتان و مشتق‌های آن، پلیمرهای پرکاربردی در صنایع گوناگون در جهان هستند. فرمول‌بندی این پلیمر به‌گونه‌ای است که دامنه گسترده‌ای از مواد سخت، خشک و فشرده را در بر می‌گیرد [۳]. برخی از معایب پلی‌اورتان‌ها مانند تخریب در برابر عوامل زیستی و قابلیت شعله‌ور شدن و تولید گازهای سمی در صورت آتش‌سوزی، باعث شده تا محققان همواره به دنبال راهکارهایی برای بهبود خواص این دسته از پلیمرها باشند.

فتال هیدرازید (۳,۲- دی‌هیدرو-۴,۱- فتالازین‌دی‌اون) (۱) یک ترکیب هتروسیکلی دوعاملی، با خاصیت هسته‌دوستی می‌باشد. این ترکیب دارای دو پروتون نسبتا اسیدی بوده و برای واکنش با ترکیبات دوعاملی مفید می‌باشد [۴]. خواص دارویی حلقه فتالازین به‌ویژه به عنوان داروی ضد تشنج [۵]، و نیز در بیماری‌های قلب و عروق به اثبات رسیده است [۶ و ۷].

*Nasrisfahani@yahoo.com

بخش تجربی

تهیه ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-٤,۱-فتالازین‌دی‌اون (۲)

مقدار ۲ گرم (۰/۰۰۸ مول) از ترکیب (۱) به همراه ۰/۴۵ میلی‌لیتر (۰/۰۳۶۹ مول) تری‌اتیل‌آمین به ۲۰ میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید اضافه، و به مدت پنج ساعت در دمای اتاق حل شد. ۳/۲ میلی‌لیتر (۰/۰۴۹۲ مول) ۲-برومواتانول به مخلوط واکنش اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت و در دمای ۱۲۰°C حرارت داده شد. مخلوط واکنش صاف شده و به وسیله‌ی آب داغ شسته شد. مقدار ۲/۳ گرم رسوب زرد رنگ (۷۴٪) به دست آمد. تبلور مجدد رسوب به وسیله‌ی اتانول صورت گرفت. نقطه ذوب محصول ۱۳۴°C- ۱۳۲.

IR (KBr): 3400 (N-H), 3200 (O-H), 3050, 2900, 1660 (C=O), 1600, 1490, 1375, 1324,1214, 1040 (C-O), 774 (cm^{-1}).

^{1}H-NMR (80 MHz, DMSO-d_6): 8.1 (m, 4H, ArH), 4.9 (t, 1H, OH), 4.3 (t, 2H, CH_2), 3.9 (t, 2H, CH_2).

آنالیز عنصری برای $C_{12}H_{14}N_2O_4$ (محاسبه شده ٪):

C: ۵۷/۷۹ (۵۷/۵۸)، N: ۱۱/۴۹ (۱۱/۲۰)، H: ۴/۳۴ (۵/۶۴)

سنتز پلی‌اورتان‌ها

مقدار ۰/۰۰۱ مول دی‌ایزوسیانات داخل یک بالن ۱۰میلی‌لیتری ریخته شد و به آن مقدار ۰/۰۰۱ مول ترکیب (۲) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد و سپس دما به ۵۰°C رسانده شد و تا ۱۵ ساعت واکنش ادامه یافت. پس از افزایش گرانروی به مخلوط واکنش دو قطره حلال اضافه گردید و دما به ۸۰°C رسانده شد. پس از ۸ ساعت، پلیمر به‌دست آمده با متانول رسوب داده شد.

جدول ۱ – راندمان واکنش پلیمر شدن و گرانروی ذاتی پلیمرها

پلیمر	رنگ	راندمان (٪)	گرانروی(°C۲۵، dlg^{-1})
۳	خاکستری	۷۶	۰/۵۳
٤	زرد کم‌رنگ	۷۱	۰/۴۹
۵	سفید	۷۰	۰/۴۵

پلیمر **۳** : IR (KBr): 3328 (N-H), 3100, 2944, 2864, 1715 (C=O), 1648 (C=O), 1616, 1584, 1490, 1328, 1243, 1120, 1093, 720, 693 (cm^{-1})

پلیمر **٤** : IR (KBr): 3300 (N-H), 3100, 2952, 1718 (C=O), 1645 (C=O), 1595, 1533, 1493, 1448, 1418, 1330, 1220, 1139, 1050, 778, 739, 690 (cm^{-1}).

^{1}HNMR (80MHz, DMSO-d_6): 8.8 (br, 1H, NH), 7-8.1 (m, 7H, ArH), 2 (m, 3H, CH_3), 3.9-4.3 (m, 8H, CH_2).

پلیمر **۵** : IR (KBr): 3330 (N-H), 3100, 2944, 1718 (C=O), 1660 (C=O), 1595, 1488, 1459,1330, 1239, 1139, 1100, 779, 690 (cm^{-1}).

^{1}H-NMR (80 MHz, DMSO-d_6): 7.9-8.2 (m, 4H, ArH), 5.6, 7 (br, 1H, 2NH), 3,8-4.2 (m, 8H, CH_2), 2.7 (m, 3H, CH, CH_2), 0.7 (m, 15H, $3CH_2$, $3CH_3$).

جدول ۲ –آنالیز عنصری پلیمرها

پلیمر		C (%)	N (%)	H (%)
۳ $C_{20}H_{26}N_4O_6$	محاسبه شده	۵۷/۳۹	۱۳/۳۹	۶/۲۷
	تجربی	۵۸/۰۲	۱۴/۰۳	۶/۲۰
٤ $C_{21}H_{20}N_4O_6$	محاسبه شده	۵۹/۴۱	۱۳/۲۱	۴/۷۵
	تجربی	۵۹/۵۹	۱۳/۹	۴/۱
۵ $C_{24}H_{32}N_4O_6$	محاسبه شده	۶۰/۹۹	۱۱/۸۶	۶/۸۳
	تجربی	۶۱/۶۲	۱۲/۶۶	۶/۱

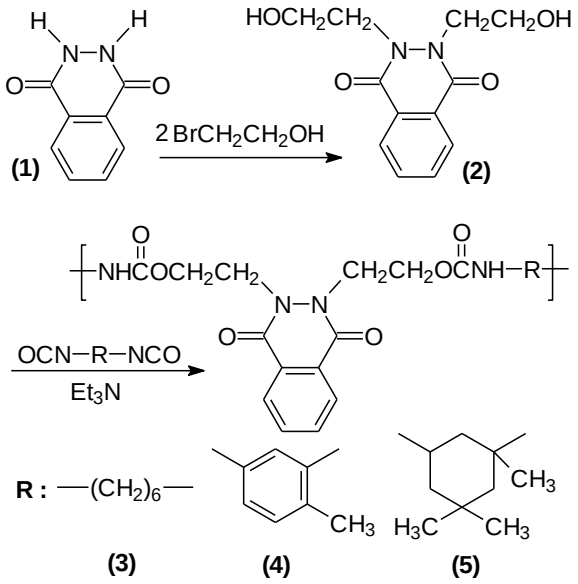
جدول ۳ – آنالیز حرارتی پلیمرها

پلیمر	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	مرحله اول	مرحله دوم	بازده کربن در ۶۰۰ °C
۳	۲۷۵	۲۸۵	۳۱۵	۴۶۰	٪۸
۴	۲۳۰	۲۵۰	۲۶۰	۳۴۵	٪۱۶
۵	۲۸۰	۲۹۰	۳۲۵	–	٪۴

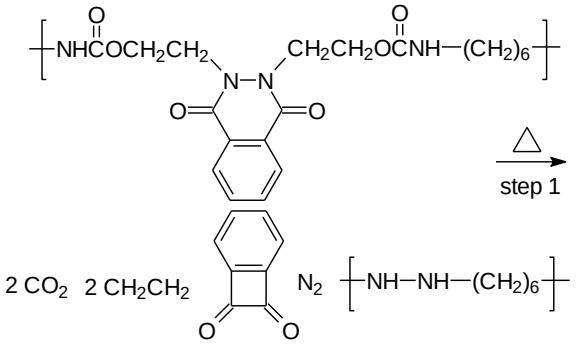
نتایج و بحث

ترکیب **۲** از واکنش فتال‌هیدرازید (**۱**) در اثر واکنش با دو اکی‌والان از۲–برومواتانول در حلال *N,N*–دی‌متیل‌استامید در دمای ۱۲۰°C و در مدت ۴۸ ساعت تهیه گردید. نتایج طیف-سنجی ^{1}HNMR، IR، و آنالیز عنصری، ساختار مونومر را به خوبی تأیید می‌نماید. از آن‌جا که این ترکیب، دارای دو گروه عاملی هیدروکسی می‌باشد، می‌تواند به عنوان یک مونومر دو عاملی در واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی با دی‌ایزوسیانات‌ها شرکت نموده و پلی‌اورتان‌های مربوطه را ایجاد نماید.

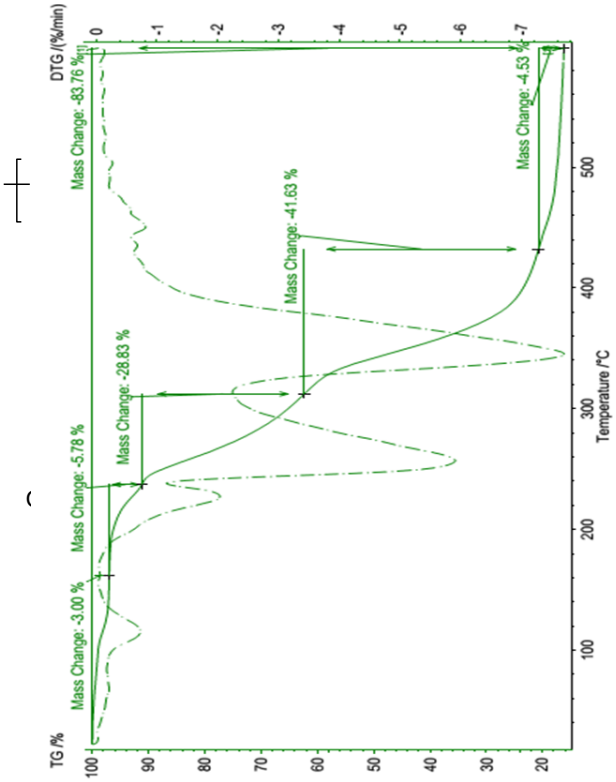
از واکنش ترکیب **۲** با مقدار اکی‌مولار از هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تولیلن دی‌ایزوسیانات، و ایزوفورون دی-ایزوسیانات، پلیمرهای **۳**، **٤**، و **۵** تهیه گردید. نتایج طیف‌سنجی ^{1}HNMR، IR، و آنالیز عنصری، ساختار پلیمرها را به خوبی تأیید می‌نماید. نتایج اندازه‌گیری گرانروی ذاتی برای این پلیمرها به-ترتیب، مقادیر ۰/۵۳ ۰/۴۹ و ۰/۴۵ دسی‌لیتر بر گرم، معادل با مقادیر وزن مولکولی تقریبی ۵۳۰۰۰، ۴۹۰۰۰ و ۴۵۰۰۰ گرم بر مول را نشان می‌دهد که حاکی از فعالیت خوب گروه عاملی هیدروکسی در مولکول مونومر می‌باشد. همچنین نتایج آنایز گرمایی نشان می‌دهد که هر سه پلیمر، دارای مقاومت گرمایی خوبی هستند.



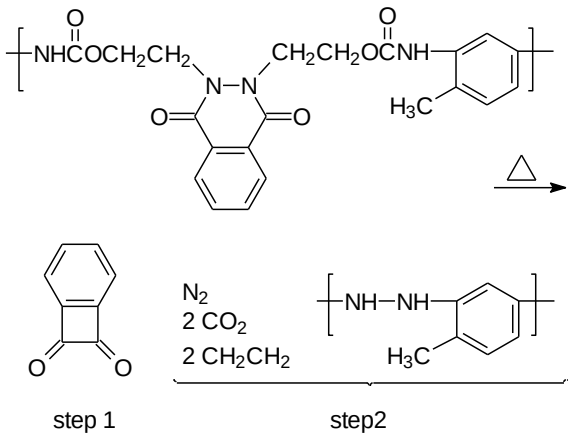
با توجه به نمودارهای TGA/DTG می‌توان مراحل تخریب گرمایی پلیمر **۳** را در حدود ۳۲۰ درجه‌ی سانتیگراد، همراه با خارج شدن گاز ازت، کربن دی‌اکسید، اتیلن، و بی‌سیکلو [۰,۲,۴]اکتا–۵,۳,۱–تری‌ان–۸,۷–دی‌اون و باقی ماندن یک پلی-هیدرازین برای مرحله‌ی اول تخریب دانست. مرحله‌ی دوم تخریب این پلیمر در ۴۸۰ °C صورت می‌گیرد.



همچنین تخریب گرمایی پلیمر **٤** در سه مرحله صورت می‌پذیرد. مرحله‌ی اول در ۲۶۰ °C می‌تواند شامل خارج شدن ترکیب بی‌سیکلو [۰,۲,۴]اکتا–۵,۳,۱–تری‌ان–۸,۷–دی‌اون و مرحله‌ی دوم در ۳۴۵ °C شامل خارج شدن گاز ازت، کربن دی‌اکسید، اتیلن، همراه با باقی ماندن یک پلی‌هیدرازین باشد.



شکل ۱- نمودار TGA/DTG پلیمر ۴



تخریب پلیمر **۵** در یک مرحله و در دمای ۳۲۵ °C صورت می‌گیرد. با توجه به درصد جرم باقی‌مانده در ۴۴۰ °C، این پلیمر در دمای مذکور، کاملاً تخریب می‌گردد.

نتیجه گیری

ترکیب فتال‌هیدرازید (۳،۲-دی‌هیدرو-۴،۱-فتالازین‌دی-اون) اخیرا به دلیل خواص دارویی قابل توجه خود، مورد توجه شیمیدان‌ها و داروسازها بوده است. در این طرح از فتال‌هیدرازید برای سنتز مونومر جدید مونومر ۳،۲-بیس(۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳،۲-دی‌هیدرو-۴،۱-فتالازین‌دی‌اون استفاده شده است. سپس از این مونومر برای تهیه‌ی پلی‌اورتان‌های جدید استفاده شده است که علاوه بر دارا بودن خواص پلیمری مطلوب چون ویسکوزیته و مقاومت حرارتی بالا، به دلیل حضور هسته‌ی فتالازینی در ساختمان این پلیمرها می‌توانیم خواص دارویی را نیز برای این پلیمرها انتظار داشته باشیم.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به خاطر حمایت مالی از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع

[1] Orgiles-Calpena E., Aran-Als, Ana M. Torro-Palau F., Montiel-Parreno E., Orgiles-Barcelo C., *International Journal of Adhesion and Adhesives*,67, 63-65(2016).
[2] Yang J. H., Chun B., Chung Y., Cho J. H., *Polymer*, 44, 3251 (2003).
[3] Zhang Y., Qi Y., Zhang Z.' *Progress in Organic Coatings*, 97, 115-121 (2016)
[4] Feuer H., Silverma G. B., Angstadt H. P., Fulke A. R., *J. Org. Chem.* 27, 2081 (1962).
[5] S. Grasso, G. DeSarro, N. Micale, M. Zappala, G. Puia, M. Baraldi, C. Demicheli, *J. Med. Chem*. 43 2851(2000).
[6] Nomoto Y., Obase H., Takai., Teranishi M., Nakamura J., Kubo K., *Chem. Pharma.*, 38, 2179 (1990).
[7] N. Watanabe, Y. Kabasawa, Y. Takase, M. Matsukura, K. Miyazaki, H. Ishihara, K. Kodama, H. Adachi, *J. Med. Chem*. 41 3367 (1998).

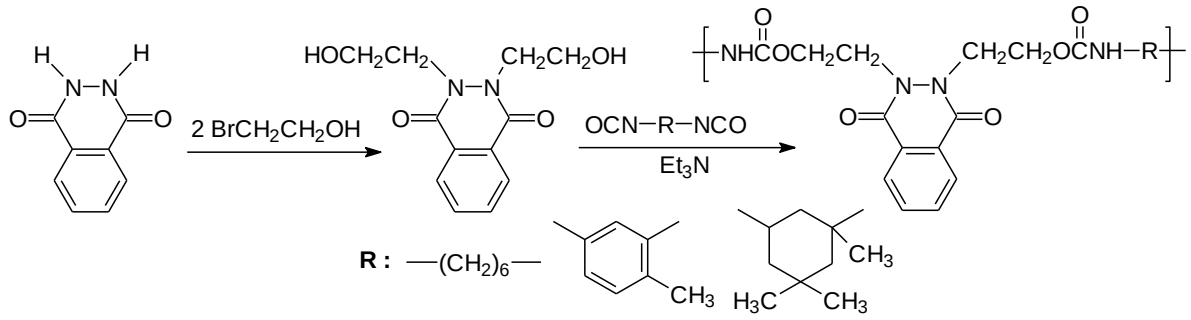
Synthesis of new polyurethanes based on 2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione

Hossein Nasr-Isfahani*, Mohammad Bakherad, Morteza Sajadinia

Shahrood University of Technology, Shahrood, I.R. IRAN

Abstract*:*

2-Boromoethanol was reacted with 1,4-phthalazinedione in DMAc as the solvent and in the presence of triethyl amine in mole ratio of 2:1:2 to give 2,3-bis(2-hydroxyethyle)-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione as a bifunctional monomer. The structure of the monomer was determined by IR and ^{1}H-NMR spectra, also elemental analysis. New polyurethanes were synthesized by reaction of the monomer with various diisocyanates such as hexamethylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, and isophorone diisocyanate. The measured inherent viscosities for these polymers were in the range of 0.45-0.53 dlg^{-1}, representing their high molecular weights.



The structures of the polymers were proved by IR, ^{1}HNMR spectra also elemental analysis. The TGA/DTG results confirm high thermal stability for the synthesized polymers. According to the remaining masses at the turning points of the TGA/DTG curves, some mechanisms for polymer degradations are presented.

Keywords: 1,4-Phthalazinedione; Polyurethane; Thermal stability; Polycondensation;

*Nasrisfahani@yahoo.com

بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی برگ انگور و برگ لیموشیرین

محمد علی شیخ محسنی*، الهام اکبری، نوشین بهرامی

مرکز آموزش عالی شهید باکری میاندوآب، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده:

به دلیل اهمیت ترکیبات پلی فنولی و خواص آنتی اکسیدانی منابع گیاهی، در تحقیق حاضر عوامل مؤثر در استخراج ترکیبات پلی فنولی از دو نمونه برگ گیاه که کمتر مورد توجه قرار گرفته اند بررسی شده است. یکی برگ انگور است که کم و بیش در رژیم غذایی استفاده می شود و دیگری برگ لیموشیرین که استفاده غذایی ندارد. همچنین خواص آنتی اکسیدانی این برگها نیز بررسی شده است. حلال، مدت زمان استخراج و روش استخراج از جمله عواملی بودند که تأثیر آنها بر میزان ترکیبات پلی فنولی و خواص آنتی اکسیدانی عصاره ها مطالعه شده اند. نتایج نشان دادند که حلال بهینه برای تهیه عصاره ی برگ انگور اتانول ۲۵٪ و برای تهیه عصاره ی برگ لیموشیرین اتانول ۷۵٪ است. همچنین بهترین روش روش استخراج دینامیکی و سریعترین روش روش استخراج با امواج فراصوت مشخص شد. غلظت ترکیبات پلی فنولی در شرایط بهینه در عصاره برگ انگور ۲۶۸/۸ میکرومولار و در عصاره برگ لیموشیرین ۲۳۴/۰ میکرومولار به دست آمد. همچنین مشخص شد که خاصیت آنتی اکسیدانی برگ انگور بالاتر از برگ لیموشیرین است.

واژه های کلیدی: *آنتی اکسیدان، برگ لیموشیرین، برگ انگور، ترکیبات پلی فنولی*

مقدمه

گیاهان دارای مواد شیمیایی گوناگونی هستند که هر یک از آنها خواصی را در گیاه به همراه می آورد [۱]. ترکیبات پلی فنولی یکی از دسته های مهم مواد شیمیایی موجود در گیاهان هستند و بسیاری از خواص مفید مصرف گیاهان ازجمله خاصیت آنتی اکسیدانی را سبب می شوند [۲].

معرفی منابع گیاهی جدید که خاصیت آنتی اکسیدانی بالایی داشته باشند و همچنین ارائه روشهای پربازده در استخراج مواد شیمیایی که عصاره های گیاهی با خاصیت بالای آنتی اکسیدانی تهیه کنند، اهمیت زیادی دارند. به دلیل تفاوت در محتوای پلی فنولی اندام‌های مختلف یک گیاه، خاصیت آنتی اکسیدانی اندام‌های مختلف ممکن است با یکدیگر متفاوت باشد. همچنین روش استخراج مواد فیتوشیمیایی از گیاه تأثیر زیادی در محتوای پلی فنولی داشته و بنابراین خاصیت آنتی اکسیدانی را تحت تأثیر قرار می دهد. علاوه بر روش استخراج، پارامترهای مختلف آن مانند نوع حلال تأثیر زیادی در بازده استخراج دارد [۳ و ۴]. بنابراین برای اینکه بیشترین میزان ترکیبات پلی فنولی از یک گیاه استخراج شود و در نتیجه عصاره به دست آمده بیشترین خاصیت

* نویسنده مسئول: m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

آنتی اکسیدانی را داشته باشد، باید عوامل تأثیر گذار بر روی استخراج بررسی شده و بهینه گردند.

معمولا پوست میوه و برگ بسیاری از گیاهان به عنوان دور ریز حساب شده و برای مصرف غذایی بشر کمتر استفاده می شوند. مرکبات از جمله گیاهانی هستند که پوست میوه و برگ آنها دچار این سرنوشت می شود. اما تحقیقات علمی نشان داده‌اند که پوست میوه و حتی برگ مرکبات می توانند مواد با ارزشی برای سلامتی انسان داشته باشند [۵ و ۶]. در طرف دیگر برگ انگور از جمله منابع گیاهی است که استفاده غذایی زیادی دارد و دارای مواد با ارزشی هم می باشد [۷].

از این رو در این تحقیق عصاره های گیاهی دو منبع گیاهی شامل برگ لیموشیرین و برگ انگور تهیه شده و محتوای ترکیبات پلی فنولی و خاصیت آنتی اکسیدانی آنها اندازه گیری و با یکدیگر مقایسه شده اند. همچنین پارامترهای تأثیر گذار بر روی استخراج و تهیه عصاره های گیاهی (شامل نوع روش استخراج، نوع حلال و زمان استخراج) بررسی شده اند. از روشهای استخراج دینامیکی، خیساندن، و استخراج با امواج فراصوت و از حلال های آبی، الکلی و هیدروالکلی متفاوت برای تهیه عصاره های گیاهی استفاده شده است. در پایان بهترین شرایط استخراجی برای به دست آوردن عصاره ای با بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی مشخص شده است.

بخش تجربی

از آب مقطر بدون یون و اتانول ۹۶ درصد به ترتیب برای تهیه حلالهای آبی و الکلی استفاده شد. برای تهیه حلالهای هیدروالکلی با درصدهای مختلف آب-الکل، حجم‌های مشخصی از حلالهای فوق با یکدیگر مخلوط شدند. گالیک اسید، فسفریک اسید، سود و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک خریداری شدند. برای استخراج به روش اولتراسونیک از دستگاه پارسونیک ساخت ایران استفاده شد. آنالیز نمونه ها برای اندازه گیری مقدار ترکیبات پلی فنولی موجود در عصاره ها و درنتیجه خاصیت آنتی اکسیدانی با دستگاه الکتروآنالیزر سما ۵۰۰ ساخت ایران با یک سیستم سه الکترودی انجام گرفت.

نمونه های برگ درخت انگور سیاه آذربایجان غربی و برگ لیمو شیرین شمال به طور تازه از درخت جدا شده و بر روی یک سطح تمیز در محلی خشک، خنک و تاریک پهن شدند تا کاملا خشک گردند. نمونه های خشک شده گیاهی برای استفاده در روشهای استخراج به وسیله هاون چینی کاملا پودر شدند. در تمام روشهای استخراجی پودر نمونه گیاهی و حلال (با نسبت جرمی ۵ درصد گیاه به حلال) در یک بشر مخلوط و یک شیشه ساعت بر روی آن گذاشته شد. در روش استخراج دینامیکی (هم زدن) مخلوط گیاه-حلال برای مدت مشخصی توسط مگنت بر روی هم زن مغناطیسی با سرعت چرخش ۱۰ دور بر دقیقه به هم زده شد. روش خیساندن هم مشابه با همین روش ولی بدون هم زدن محلول انجام گرفت. در روش استخراج التراسونیک مخلوط گیاه-حلال برای مدت مشخصی در حمام التراسونیک قرار گرفت. بعد از اتمام استخراج در تمام روش ها، مخلوط گیاه-حلال با استفاده از یک پارچه تمیز و ظریف صاف شدند و محلول عصاره ی به دست آمده در یک ظرف شیشه ای تیره و درپیچ دار در مکانی خنک نگه داری گردید.

نتایج و بحث

به دلیل تأثیر زیادی که حلال بر بازده استخراج می‌گذارد، ابتدا تأثیر حلال بر استخراج ترکیبات پلی فنولی و خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره‌ها بررسی شد. از آنجا که بی خطر بودن عصاره-ی گیاهی برای مصرف انسان اهمیت بالایی دارد در این تحقیق از حلال های غیر سمی شامل آب، اتانول ۲۵٪ ، اتانول ۵۰٪ ، اتانول ۷۵٪ و اتانول خالص استفاده شد.

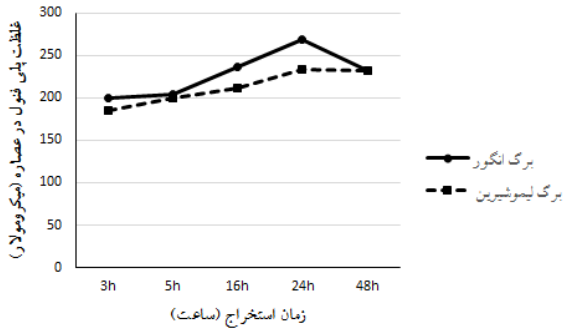
مقدار ترکیبات پلی فنولی در عصاره های گیاهی به دست آمده با حلال های مختلف اندازه گیری شدند. نتایج این اندازه گیری ها در جدول ۱ قابل مشاهده است. همانطور که دیده می-شود نوع حلال تأثیر قابل توجهی بر میزان استخراج ترکیبات پلی فنولی از دو نوع برگ و درنتیجه خاصیت آنتی اکسیدانی آنها دارد. بیشترین مقدار ترکیبات پلی فنولی از برگ انگور توسط اتانول ۲۵٪ (با غلظت عصاره‌ی ۲۶۸/۸ میکرومولار) استخراج شده است. همچنین بهترین حلال برای استخراج ترکیبات پلی فنولی از

برگ لیموشیرین اتانول ۷۵٪ (با غلظت عصاره‌ی ۱۹۹/۴ میکرومولار) می باشد. بنابراین حلال بهینه در دو نمونه‌ی گیاهی متفاوت است که با توجه به متفاوت بودن محیط شیمیایی گیاهان مختلف درست است. تفاوت مقدار پلی فنول های موجود در برگ انگور و برگ لیموشیرین نشان می دهد که خاصیت آنتی اکسیدانی برگ انگور بالاتر است.

جدول ۱- تأثیر حلال بر محتوای پلی فنولی عصاره های گیاهی به دست آمده از دو نمونه گیاهی (بر حسب میکرو مولار گالیک اسید±درصد انحراف معیار نسبی از ۵ مرتبه اندازه گیری تکراری)

نمونه گیاهی	آب خالص	اتانول ۲۵٪	اتانول ۵۰٪	اتانول ۷۵٪	اتانول خالص
برگ انگور	۲۰۴/۰±۲/۵	۲۶۸/۸±۲/۸	۲۴۹/۶±۲/۷	۲۲۶/۸±۲/۳	۲۱۰/۶±۲/۲
برگ لیمو شیرین	-	۱۷۲/۱±۲/۶	۱۸۷/۴±۳/۰	۱۹۹/۴±۲/۴	۱۸۰/۹±۲/۹

عامل دیگری که تأثیر آن بر استخراج ترکیبات پلی فنولی بررسی شد زمان استخراج بود. برای این کار نمونه های گیاهی در حلال بهینه مربوط به خود مخلوط شده و استخراج با همان روش همزدن مغناطیسی در زمان های متفاوت انجام گرفت. نتایج زمان های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود در هر دو نمونه مقدار پلی فنول استخراج شده با افزایش زمان افزایش می یابد و در زمان ۲۴ ساعت به حداکثر مقدار خود می رسد و بعد از آن برای برگ انگور به شدت و برای برگ لیموشیرین کمی کاهش می یابد. می دانیم که هر چه زمان تماس حلال با نمونه بیشتر باشد مقدار بیشتری از ماده مورد نظر از نمونه وارد حلال شده و در نتیجه استخراج کامل تر انجام می گیرد. در اینجا بیشترین استخراج در زمان ۲۴ ساعت رخ می دهد و بعد از آن به دلیل انجام واکنش های شیمیایی نا خواسته (مانند اکسایش) بر روی پلی فنول ها مقدار این ترکیبات کاسته می شود. بنابراین در زمان بالاتر از ۲۴ ساعت هرچند ممکن است استخراج کامل تر انجام گیرد ولی به دلیل از دست رفتن بخشی از پلی فنول ها، به طور کلی با کاهش مقدار این مواد در عصاره روبرو خواهیم شد. پس زمان بهینه برای استخراج دینامیکی (همزدن مغناطیسی) ترکیبات پلی فنولی ۲۴ ساعت است.



شکل ۱- تأثیر زمان بر مقدار استخراج ترکیبات پلی فنولی از برگ لیموشیرین و برگ انگور

با توجه به این که استخراج با امواج فراصوت روشی است که اخیرا در استخراج از نمونه های گیاهی مورد توجه قرار گرفته است، این روش نیز برای استخراج ترکیبات پلی فنولی استفاده شد. میزان ترکیبات پلی فنولی استخراج شده از نمونه برگ انگور به وسیله ی روش استخراج با امواج فراصوت در حلال بهینه در یک بازه ی زمانی ۳۰ دقیقه ای بررسی شد. نتایج این بررسی برای زمان های ۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه در جدول ۲ نشان داده شده است. هرچه امواج فراصوت زمان بیشتری به نمونه های گیاهی اعمال شوند مقدار پلی فنول‌های استخراجی افزایش می‌یابد. موضوع دیگری که از این جدول و مقایسه آن با نتایج قبلی به دست می آید این است که در روش استخراج با امواج فراصوت مقدار قابل توجهی پلی فنول در زمان بسیار کوتاهی استخراج می‌شود. غلظت معادل پلی فنول در عصاره برگ انگور به دست آمده در زمان ۳۰ دقیقه با امواج فراصوت ۲۲۰/۰ میکرومولار است که از غلظت ۲۰۴/۰ میکرومولار برای عصاره به دست آمده در زمان ۸ ساعت به روش استخراج دینامیکی بیشتر است. دلیل استخراج بیشتر در زمان کوتاه تر با روش امواج فراصوت، تأثیر این امواج در تخریب

مکانیکی دیواره سلول‌های گیاهی و درنتیجه خروج سریعتر ترکیبات شیمیایی است [۸].

جدول۲. مقدار ترکیبات پلی فنولی در عصاره برگ انگور تهیه شده با روش استخراج امواج فراصوت (بر حسب میکرو مولار گالیک اسید±درصد انحراف معیار نسبی از ۵ مرتبه اندازه گیری تکراری)

زمان	۵ دقیقه	۱۰ دقیقه	۳۰ دقیقه
غلظت	۱۹۹/۰±۳/۸	۲۱۳/۵±۳/۶	۲۲۰/۰±۳/۳

از روش خیساندن نیز برای تهیه عصاره های گیاهی در حلال و زمان بهینه استفاده شد. غلظت ترکیبات پلی فنولی در این نوع عصاره برای برگ لیموشیرین ۲۱۷ میکرو مولار به دست آمد. نتایج آنالیز مقدار کل ترکیبات پلی فنولی نشان داد که روش خیساندن نسبت به سایر روشها توانایی پایین تری برای استخراج دارد، چرا که در این روش تماس و برخورد حلال با ذرات نمونه کمتر است.

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی‌های این تحقیق نشان دادند که نه تنها برگ انگور که مصرف غذایی دارد بلکه برگ لیموشیرین هم منبع مناسبی از مواد شیمیایی با خاصیت آنتی اکسیدانی است.. جدول ۳ به طور کلی بهترین شرایط در استخراج ترکیبات پلی فنولی از نمونه های گیاهی مورد مطالعه را نشان می دهد. در این جدول حلال بهینه برای دو نوع نمونه گیاهی مشخص شده است. همچنین روشی که بیشترین مقدار ترکیبات پلی فنولی را استخراج کرده است و همچنین سریعترین روش برای استخراج نیز نشان داده شده است. لازم به ذکر است که بهترین روش لزوما روشی که بیشترین مقدار پلی فنولی را استخراج کرده باشد نیست و زمان مورد نیاز برای استخراج یا به عبارتی سرعت روش استخراجی نیز باید در نظر گرفته شود.

جدول۳. شرایط بهینه در استخراج ترکیبات پلی فنولی

نمونه گیاهی	حلال	روش با توانایی استخراج بیشترین مقدار پلی فنول	سریعترین روش
برگ انگور	اتانول ٪۲۵	استخراج دینامیکی به مدت ۲۴ ساعت	استخراج با امواج فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه
برگ لیموشیرین	اتانول ٪۷۵		

منابع

[1] Singh Saroya A., *Herbalism, Phytochemistry and Ethnopharmacology*, Science Publishers, Enfield, **2011**.
[2] Manach C., Scalbert A., Morand C., Remesy C., Jimenez L., Polyphenols: food sources and bioavailability, *Am. J. Clin. Nutr.*, **2004**, 79: 727-747.
[3] Handa S. S., Khanuja S. P. S., Longo G., Rakesh D. D. (Eds.), *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants*, International Centre for Science and High Technology, Trieste, Italy, **2008**.
[4] Doughari J. H., *Phytochemicals: Extraction Methods, Basic Structures and Mode of Action as Potential Chemotherapeutic Agents*, in: *Phytochemicals*, V. Rao (Ed.), InTech, Croatia, **2012**.
[5] Padilla-Camberos E., Lazcano-Díaz E., Flores-Fernandez J. M., Owolabi M. S., Allen A., Villanueva-Rodríguez S., Evaluation of the Inhibition of Carbohydrate Hydrolyzing Enzymes, the Antioxidant Activity, and the Polyphenolic Content of Citrus limetta Peel Extract, *The Scientific World Journal*, **2014**, Article ID 121760
[6] Muthiah P. L., Umamaheswari M., Asokkumar K., In vitro antioxidant activities of leaves fruits and peel extracts of citrus, *International Journal of Phytopharmacy*, **2012**, 2(1): 13-20.
[7] Wohlenberg M., Almeida D., Bokowski L., Medeiros N., Agostini F., Funchal C., Dani C., Antioxidant activity of grapevine leaf extracts against oxidative stress induced by carbon tetrachloride in cerebral cortex, hippocampus and cerebellum of rats, *Antioxidants*, **2014**, 3: 200-211.
[8] Goli A. H., Barzegar M., Sahari M. A., Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (Pistachia vera) hull extracts, *Food chem.*, **2005**, 92: 521-525.

Evaluation of the antioxidant properties of the leaves of grape and lemon

Mohammad Ali Sheikh-Mohseni*, Elham Akbari, Nooshin Bahrami

Shahid Bakeri High Education Center of Miandoab, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract*:*

Due to the importance of polyphenolic compounds and antioxidant properties of plant sources, in the present study, the factors affecting the extraction of polyphenols from two leaf samples of plant species that have been neglected have been reviewed. One is a grape leaf that is used in a diet and another is a lemon leaf that is not a common food. The antioxidant properties of these leaves have also been studied. Solvent, extraction time and extraction method were the factors that their effects on the amount of polyphenolic compounds and antioxidant properties of the extracts were studied. The results showed that optimum solvent is 25% ethanol for grape leaf extract and is 75% ethanol for lemon leaf extract. The best method was obtained as dynamic extraction and the fastest method was determined as ultrasonic extraction. The concentrations of polyphenols in optimal conditions were obtained in the grape leaf extract as 268.8 μM and in the lemon leaf extract as 234.0 μM. It was also found that the antioxidant property of the grape leaf was higher than the lemon leaf.

Keywords: Antioxidant, Lemon leaf, Grape leaf, Polyphenol Compounds

*Corresponding author: m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

حذف گروههای رنگزا از نمونه های پساب صنعت نساجی با استفاده از جاذب معدنی نانوکلی nanoclay

آرمین گروئیان [*۱]، علی نیازی[۲]، محمدابراهیم علیا[۳]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک ، گروه شیمی دانشکده علوم پایه
۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک ، گروه شیمی دانشکده علوم پایه
۳- پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ و پوشش،گروه محیط زیست

چکیده: در این تحقیق با استفاده از نانوجاذب معدنی نانوکلی nanoclay جداسازی (حذف) رنگ از پساب صنعت نساجی انجام گردیده است به نحوی که ابتدا بهینه سازی پارامترهای غلظت جاذب ، غلظت رنگ نمونه تحت آنالیز، اثر pH ، اثر سرعت همزن، اثر دما و زمان استخراج بررسی و بهینه گردیده و در انتها حذف مورد نظر بر روی پساب واقعی حاصل از فرایند رنگرزی پارچه انجام گرفت. جهت ارزیابی و تحلیل نتایج ، ایزوترم های جذب لانگمویر برای حالات مختلف رسم و بررسی گردید و پارامترهای q، C_e ، $1/q$ و $1/C_e$ بررسی گردید. نتایج بدست آمده راندمان بالای ۹۶ درصد را در حذف گروه رنگزا در این نمونه پساب نشان میدهد که از این روش میتوان به صورت کاربردی در صنعت و در مقیاس بزرگتر استفاده نمود.

واژه های کلیدی: *پساب نساجی ، نانوکلی ، ایزوترم جذب لانگمویر*

مقدمه

بی شک رهاسازی پساب صنایع در فاضلاب شهری و در نهایت ورود به سفره های زیرزمینی یکی از مشکلات و چالش های بزرگ بشر امروز می باشد که روزانه در حجم بالایی در حال انجام می باشد. ورود پساب صنعت نساجی به شبکه فاضلاب و آب های سطحی و زیرزمینی به عنوان یکی از صنایع مادر مشکلات زیادی را برای محیط زیست ایجاد میکند. این پساب دارای حجم بالایی از انواع گروه های رنگزا و همچنین فلزات سنگین می باشد که مخاطرات بسیاری را برای انسان و محیط زیست ایجاد می کند . به همین علت وجود روش ها و سیستم هایی که بتوانند این گونه های موجود در پساب مورد نظر را حذف کنند برای صنعت ، محیط زیست و سلامت انسان بسیار حیاتی و حائز اهمیت می باشد.

* نویسنده مسئول: Armin_Geroyan@yahoo.com



تصویر شماره ۱- ورود پساب کارخانه به تصفیه خانه

مواد معدنی همچون کلی های رسی میتوانند به عنوان ترکیبات با قدرت جذب بالا در حذف این گونه ها به کار روند خصوصا اگر از مقیاس نانو آن ها استفاده گردد. ترکیبات معدنی رسی نانو کلی nano clay در حذف گونه هایی همچون گروهای رنگزا می توانند با راندمان بالا به کار گرفته شوند که در تحقیق پیش رو این پژوهش مورد سنجش و بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

جهت انجام این فرایند از رنگ پودری basic violet 16 استفاده گردید که استاندارد های آن جهت انجام فرایند بهینه سازی ساخته شده است .



تصویر شماره ۳- استاندارد نمونه های رنگ

همچنین از پودر رسی نانو کلی جهت حذف آنالیت (به عنوان جاذب) استفاده گردید. انجام فرایند جداسازی و مرحله برهمکنش جاذب-آنالیت (نمونه رنگ) در بشر ۵۰۰ میلی لیتری و جهت گردش نمونه (افزایش دینامیک کولکولی ماتریکس) از دستگاه جارتست استفاده گردید. نمونه تحت سنجش جهت اندازه گیری میزان راندمان استخراج توسط دستگاه uv.vis دوپرتویی سنجش گردید. در طی انجام فرایند ابتدا بهینه سازی پارامترهای موثر همچون غلظت جاذب ، غلظت رنگ نمونه تحت آنالیز، اثر pH ، اثر سرعت همزن، اثر دما و زمان استخراج انجام گردید و سپس در شرایط بهینه حذف رنگ بر روی نمونه پساب واقعی real sample نیز انجام گرفت .



تصویر شماره ۳- دستگاه جارتست

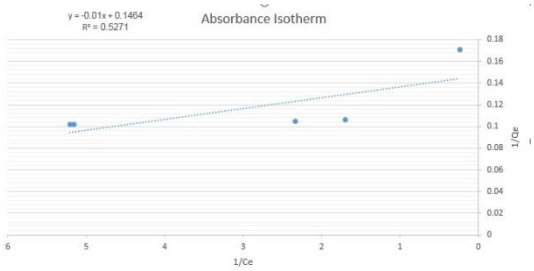
نتایج و بحث

نتایج پارامترهای موثر بهینه شده در جدول زیر مشاهده می شود و در این پارامترها شاهد راندمان ۹۶ درصدی حذف گروه رنگزا از نمونه پساب می باشیم.

پارامتر بهینه شده	مقدار عددی
غلظت جاذب(g/L)	۰,۰۴
غلظت رنگ نمونه(ppm)	۱۰
pH	۷
سرعت همزن	۱۵۰
دما(سانتیگراد)	۲۰
زمان(دقیقه)	۳۰

جدول شماره ۱- پارامترهای بهینه شده

بررسی نمودار منحنی ایزوترم لانگمویر شرایط مناسب جذبی را نشان می دهد به نحوی که مقدار بالای حذف رنگ در برهمکنش جاذب و گروه رنگزا در این منحنی مشاهده می شود.



تصویر شماره ۴- منحنی ایزوترم جذبی

نتیجه‌گیری

با توجه به راندمان بالای جذب (حذف رنگ) نتیجه گرفته می شود که می توان این روش را برای مقیاس بزرگ و صنعتی نیز به صورت کاربردی استفاده نمود . همچنین یکی از مزایای بالای آن قیمت پایین جاذب معدنی در مقایسه با سایر جاذب ها می باشد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. همچنین میتوان با بهینه سازی سطح نانوجاذب و ایجاد اصلاح سطح در سطوح جاذب ، سایر آنالیت های دیگر از جمله فلزات سنگین را حذف نمود.

تقدیر و تشکر

در پایان از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر محمدابراهیم علیا که علاوه بر راهبری پروژه، امکانات تحقیقاتی پژوهشگاه رنگ و فناوری پوشش را در اختیار قرار دادند متشکرم و همچنین از جناب آقای دکتر علی نیازی که با ارائه روش و راهنمایی مدبرانه پیشرفت این پروژه را رقم زدند صمیمانه سپاسگذارم. در پایان از مدیریت کارخانه نساجی میخک نسج تهران که نمونه های پساب حقیقی را در اختیار این پروژه قرار دادند صمیمانه تشکر می نمایم.

منابع

[۱] مینو دبیری، سهاره بشیری بد، آلودگی محیط زیست (آب ، خاک، هوا ، صوت) ، **۱۳۹۲**

[2] Shabani, K.S., et al., *Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems.* Arabian Journal of Chemistry, 2013.

[3] Olya, M.E., A. Pirkarami, and M. Mirzaie, *Adsorption of an azo dye in an aqueous solution using hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB).* Chemosphere, 2013. **91**(7): p. 935-940.

[4] Liu, P. and L. Zhang, *Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents.* Separation and Purification Technology, 2007. **58**(1): p. 32-39.

Removal of dye groups from textile wastewater samples using nanoclay absorber

Armin Geroyan[a], Ali Niazi[b]*,Mohammad Ebrahim Olya[c]

[a] *Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran*

[c] *Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this research, nanoclay has been used to isolate (remove) paint from textile industry waste. First, optimization of adsorbent concentration parameters, sample color concentration under analysis, pH effect, agitation rate effect, temperature effect and extraction time of the study. And optimized and, finally, the desired removal was made on the actual waste from the dyeing process of the fabric. In order to evaluate and analyze the results, Langmuir adsorption isotherms were prepared for different conditions and the parameters q, Ce, 1 / q and 1 / Ce were investigated. The results show a high efficiency of 96% in removing the dye group in this wastewater sample, which can be applied in industry and on a larger scale.

Keywords: Textile wastewater, nanoclay, Langmuir adsorption isotherm

*Corresponding author: Armin_Geroyan@yahoo.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

مدلسازی رفتار فروشویی روی از کانه اکسیدی–سولفیدی روی

طاهره اسعدی*[۱]، اصغر عزیزی[۲]، محمد جهانی[۳]

۱- دانشجوی کارسناسی ارشد مهندسی معدن-فرآوری مواد معدنی دانشگاه صنعتی شاهرود

۲- استادیار دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

۳- استادیار دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده: *این تحقیق به منظور بررسی مدلسازی رفتار فروشویی روی از نمونه اکسیدی-سولفیدی روی در محیط سولفات فریک انجام شد. از مدل آماری سطح پاسخ* (RSM) *برای مدلسازی پارامترهای مهم مانند دور همزنی، غلظت اسید سولفوریک، نسبت اسید سولفوریک به سولفات فریک و دما استفاده شد.تجزیه و تحلیل رگرسیون مناسب بودن داده‌های تجربی را به مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم با ضریب تعیین* (R^2) *۰/۹۶۱۹ و ضریب فیشر* (F-value) *۲۵/۲۷ را نشان داد. تجزیه و تحلیل RSM نشان داد که تاثیر هر پارامتر بر فروشویی روی به ترتیب به این صورت است: دما، درجه دوم دور همزنی، درجه دوم نسبت مایع به جامد، نسبت اسید به سولفات فریک و درجه دوم غلظت اسید. هم‌چنین مشخص شد که بازیابی روی به شدت تحت تاثیر اثرات متقابل پارامترها است.*

واژه های کلیدی: *بازیابی روی، فروشویی، مدل سطح پاسخ، مدلسازی*

مقدمه

در حال حاضر روی یکی از فلزات غیرآهنی مهم است که کاربرد آن در چند دهه اخیر بسرعت افزایش یافته است. به دلیل کاربردهای فراوانی که این فلز دارد و همچنین به دلیل مقاومت بالای آن در صورت ترکیب با فلز آهن، باعث شده که این فلز به یکی از پرمصرف‌ترین فلزات تبدیل شود. روی بعد از آهن، آلومینیوم و مس چهارمین فلز پرکاربرد در دنیا است. از موارد کاربرد روی می‌توان استفاده در آلیاژهای مختلف، فولاد گالوانیزه و آبکاری فلزات به منظور جلوگیری از زنگ‌زدگی آن‌ها نام برد. به دلیل کانی شناسی پیچیده کانه‌های اکسیدی-سولفیدی از نظر فرآوری بسیار دشوار بوده است در نتیجه به دلیل مشکلات متالورژیکی در استخراج روی از آن‌ها استفاده نمی‌شود [۱-۲-۳]. روش‌های اصلی مورد استفاده در فرآوری و بازیابی روی شامل فروشویی اسیدی، آمونیاکی و قلیایی است. تحقیقات گسترده‌ای در زمینه فرآوری کانه‌های سولفیدی روی با این واکنشگرها انجام شده است [۴-۵]. این مطالعات نشان داد که فروشویی با اسید سولفوریک یکی از فرآیندهای موثر و کاربردی است. علی‌رغم اینکه کارهای زیادی در زمینه استخراج

* نویسنده مسئول : tahere.asadi6816@yahoo.com

روی از کانه سولفیدی انجام شده است گزارش کمی از فروشویی کانه اکسیدی-سولفیدی به دلیل کانی‌شناسی پیچیده و انحلال آهسته سولفید روی در اتمسفر وجود دارد. بنابراین هدف اصلی این تحقیق بررسی تاثیر پارامترهای اصلی در فروشویی کانه اکسیدی-سولفیدی روی در محیط سولفات فریک و اسید سولفوریک و تعیین یک مدل نیمه تجربی بوده است که بتوان بازیابی روی به عنوان تابعی از پارامترهای مهم فروشویی را تخمین زد. به این منظور تاثیر پارامترهایی مانند دور همزنی، غلظت اسید، نسبت مایع به جامد، نسبت اسید به سولفات فریک و دما بر بازیابی فروشویی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و آزمایش

نمونه از منطقه ایرانکوه که در ۲۰ کیلومتری جنوب غربی اصفهان قرار دارد تهیه شد. نمونه ابتدا با یک سنگ شکن فکی خرد و سپس با آسیای گلوله‌ای آزمایشگاهی آسیا شد و ۹۰ درصد نمونه به زیر ۱۵۰ میکرون رسید. ترکیب اصلی شیمیایی نمونه با یک دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (X-ray) مشخص و مقدار روی نمونه ۸/۲۶ درصد گزارش شد. اسید سولفوریک (۹۶-۹۸٪) و سولفات فریک از مرک خریداری شد. آزمایش‌های فروشویی در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری انجام گرفت که با یک هات پلیت مجهز به همزن مغناطیسی حرارت داده شد و از یک دماسنج جهت کنترل دما در طول آزمایش استفاده شد. زمانی‌که محلول به دمای مورد نظر رسید مقدار ۵ گرم نمونه به بشر اضافه شد. پس از پایان زمان آزمایش، محلول فیلتر و جهت تعیین غلظت روی به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شد. مقدار روی محلول فروشویی با فرمول زیر بدست آمد:

$$R = \frac{M_1}{M_0} \times 100 \qquad (۱)$$

که R درصد بازیابی روی، M_0 و M_1 به ترتیب محتوای روی قبل و بعد از فروشویی است.

نتایج و بحث

طرح چرخشی مرکب مرکزی (CCRD)[1] که یکی از روش‌های پرکاربرد RSM است اجازه می‌دهد تا به بیشترین مقدار اطلاعات با حداقل آزمایش‌ها دست یافت. ماتریس طرح آزمایش‌های انجام شده از ترکیب سطوح مختلف پارامترهای مورد نظر (۳۲ آزمایش) و مقادیر محاسبه شده متغیر پاسخ هر آزمایش (بازیابی روی) در جدول (۱) آورده شده است. ترتیب انجام این آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است. در این تحقیق از طرح CCRD در پنج سطح و پنج فاکتور که در مجموع شامل ۳۲ آزمایش است استفاده شد. این آزمایش‌ها شامل ۱۰ نقطه محوری، ۱۶ نقطه فاکتوریل و ۶ نقطه تکرار مرکزی است.

به منظور بررسی تاثیر هر پارامتر بر بازیابی فروشویی روی، در ابتدا لازم است که یک مدل مناسب انتخاب شود. بنابراین داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های مختلف ریاضی تطبیق و سپس جدول آنالیز واریانس (ANOVA) تشکیل شد.

داده‌های آزمایشگاهی جدول (۱) با مدل مرتبه دوم متاسب است و مدل نهایی برای تخمین بازیابی روی به صورت معادله زیر است.

$$\begin{aligned} Y_{Zn} = {} & -63.18898+0.071246\times X_1 -46.82288\times X_2 \\ & +4959667\times X_3 +6.87238\times X_4 +1.43808\times X_5 + \\ & 0.00995\times X_1\times X_4 +0.88400\times X_2\times X_4 + 0.74300 \times X_2 \\ & \times X_5 -1.27100\times X_3\times X_4 -0.36700\times X_3\times X_5 -0.08900 \\ & \times X_3\times X_5 -0.0003185\times X_1^2 -7.20959\times X_2^2 -0.10275 \\ & \times X_4^2 \end{aligned} \qquad (۲)$$

که دور همزنی (X_1)، غلظت اسید (X_2)، نسبت اسید به سولفات فریک (X_3)، نسبت مایع به جامد (X_4) و دمای فروشویی(X_5) است.

شناسایی عوامل موثر و ترتیب آنها از نظر اهمیت در پاسخ آزمایش‌ها با انجام یک سلسله عملیات ریاضی، هدف آنالیز واریانس است. مدل انتخاب شده بر اساس نتایج حاصل از آنالیز واریانس باید مدلی معنی‌دار بوده و بالاترین توانایی را در برازش اطلاعات داشته باشدکه از لحاظ آماری بدین معنی است که به ترتیب مقدار احتمال P آن کم‌تر از ۰/۰۵ و R^2 آن بیشتر از ۰/۸ باشد.نتایج آنالیز واریانس بوسیله مدل سطح پاسخ و طرح مرکب

[1] Central Composite Rotatable Design

مرکزی با استفاده از مدل درجه دوم بعد از حذف متغیرهای
غیر مهم در جدول(۲) آورده شده است.

جدول ۱ - ماتریس CCRD و مقادیر آزمایشگاهی (واقعی) و پیش‌بینی شده بازیابی روی در فروشویی با استفاده از اسید سولفوریک

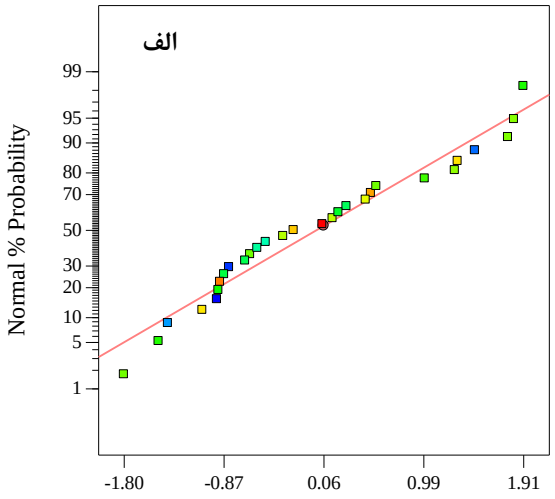
شماره آزمایش	فاکتورها					بازیابی روی (٪)	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	واقعی	پیش‌بینی شده
۱	۴۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۵۰	۷۰/۸۲	۷۲/۳۸
۲	۳۰۰	۱	۱/۵	۲۰	۶۰	۷۴/۴۵	۷۶/۰۲
۳	۵۰۰	۲	۲/۵	۲۰	۸۰	۷۸/۳۷	۷۹/۴۴
۴	۴۰۰	۱/۵	۲	۲۵	۷۰	۷۶/۴۲	۷۴/۶۱
۵	۴۰۰	۱/۵	۳	۱۵	۷۰	۸۶/۲۶	۸۶/۷۷
۶	۳۰۰	۲	۱/۵	۱۰	۶۰	۵۵/۷۱	۵۷/۱۱
۷	۵۰۰	۲	۲/۵	۱۰	۶۰	۵۳/۵۷	۵۵/۱۷
۸	۶۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۷۰	۵۹/۸	۶۲/۳۳
۹	۴۰۰	۲/۵	۲	۱۵	۷۰	۷۵/۰۲	۷۱/۵۴
۱۰	۵۰۰	۱	۱/۵	۱۰	۶۰	۵۷/۸۳	۵۵/۳۳
۱۱	۵۰۰	۱	۲/۵	۱۰	۸۰	۷۹/۷۷	۷۷/۵۹
۱۲	۵۰۰	۱	۱/۵	۲۰	۸۰	۷۸/۹۸	۷۵/۹۵
۱۳	۳۰۰	۱	۲/۵	۲۰	۸۰	۶۶/۸۷	۶۷/۶۹
۱۴	۵۰۰	۲	۱/۵	۲۰	۶۰	۷۱/۴۳	۷۲/۹۱
۱۵	۴۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۹۰	۸۹/۳۸	۹۱/۴۸
۱۶	۳۰۰	۱	۱/۵	۱۰	۸۰	۸۵/۰۵	۸۶/۸۸
۱۷	۴۰۰	۱/۵	۲	۵	۷۰	۶۷/۶۹	۶۸/۷۱
۱۸	۳۰۰	۲	۲/۵	۱۰	۸۰	۹۴/۳۱	۹۴/۲۳
۱۹	۳۰۰	۱	۲/۵	۱۰	۶۰	۸۷/۸۶	۸۷/۰۱
۲۰	۴۰۰	۰/۵	۲	۱۵	۷۰	۷۵/۲۲	۷۷/۹۰
۲۱	۵۰۰	۲	۱/۵	۱۰	۸۰	۷۰/۳۵	۶۹/۸۹
۲۲	۳۰۰	۲	۱/۵	۲۰	۸۰	۷۸/۴۷	۸۱/۵۴
۲۳	۵۰۰	۱	۲/۵	۲۰	۶۰	۸۱/۵	۸۱/۲۶
۲۴	۴۰۰	۱/۵	۱	۱۵	۷۰	۷۸/۳۶	۷۷/۰۹
۲۵	۲۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۷۰	۷۹/۳۸	۷۶/۰۶
۲۶	۳۰۰	۲	۲/۵	۲۰	۶۰	۷۲/۳۲	۷۱/۹۹
۲۷*	۴۰۰*	۱/۵*	۲*	۱۵*	۷۰*	۸۳/۱۷*	۸۱/۹۳*

* میانگین آزمایش‌های ۶ نقطه مرکزی

جدول ۲ - آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ با حذف پارامترهای غیر مهم برای پیش‌بینی بازیابی روی در فروشویی با استفاده از اسید

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار F	قابلیت احتمال F > مقدار P	
مدل	۲۷۳۳	۱۴	۱۹۵/۲۱	۲۵/۲۷	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X_1	۲۸۲/۹۱	۱	۲۸۲/۹۱	۳۶/۶۲	<۰/۰۰۰۱	
X_2	۶۰/۷۴	۱	۶۰/۷۴	۷/۸۶	۰/۰۱۴۱	
X_3	۱۴۰/۶۵	۱	۱۴۰/۶۵	۱۸/۲	۰/۰۰۰۸	
X_4	۵۲/۲۲	۱	۵۲/۲۲	۶/۷۶	۰/۰۲۱	
X_5	۵۴۷/۴۱	۱	۵۴۷/۴۱	۷۰/۸۵	<۰/۰۰۰۱	
X_1X_4	۳۹۵/۸۱	۱	۳۹۵/۸۱	۵۱/۲۳	<۰/۰۰۰۱	
X_2X_4	۷۸/۱۵	۱	۷۸/۱۵	۱۰/۱۱	۰/۰۰۶۷	
X_2X_5	۲۲۰/۸۲	۱	۲۲۰/۸۲	۲۸/۵۸	۰/۰۰۰۱	
X_3X_4	۱۶۱/۵۴	۱	۱۶۱/۵۴	۲۰/۹۱	۰/۰۰۰۴	
X_3X_5	۵۳/۸۸	۱	۵۳/۸۸	۶/۹۷	۰/۰۱۹۴	
X_4X_5	۳۱۹/۶۹	۱	۳۱۹/۶۹	۴۱/۳۸	<۰/۰۰۰۱	
X_1^2	۲۷۲/۹۵	۱	۲۷۲/۹۵	۳۵/۳۳	<۰/۰۰۰۱	
X_2^2	۸۷/۴۲	۱	۸۷/۴۲	۱۱/۳۱	۰/۰۰۴۶	
X_4^2	۱۷۷/۵۴	۱	۱۷۷/۵۴	۲۲/۹۸	۰/۰۰۰۳	
باقیمانده	۱۰۸/۱۷	۱۴	۷/۷۳			
عدم برازش	۹۹/۳۸	۱۲	۸/۲۸	۱/۸۹	۰/۳۹۸۵	بی معنا
خطای خالص	۸/۷۹	۲	۴/۳۹			
Cor. total	۲۸۴۱/۱۷	۲۸				
R^2	۰/۹۶۱۹	Pred. R^2	۰/۹۲۳۹	دقت کافی	۱۹/۵۴۲	

داده‌ها به منظور بررسی نرمال بودن باقیمانده و ارتباط بین مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی دوباره بررسی و در شکل ۱ نمایش داده شدند. شکل ۱-الف یک نمودار احتمال نرمال یا نقطه ای از مقادیر باقیمانده فروشویی روی است که مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است باقیمانده‌ها همه در امتدا یک خط راست واقع شده‌اند. خط راست نشاندهنده دقت و کاربردی بودن این مدل است که توانایی پیش بینی خوب نتایج را دارد.

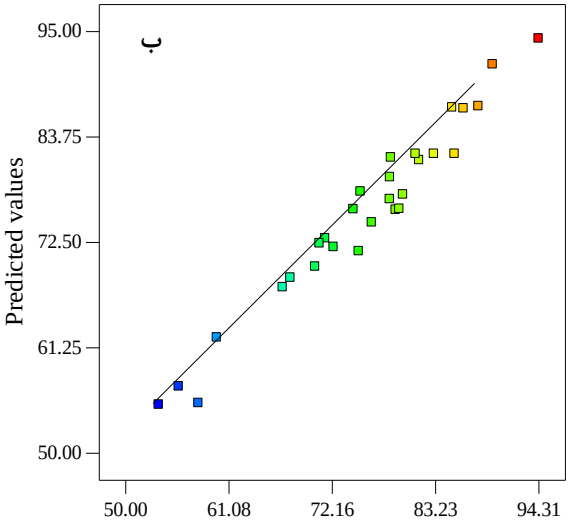


شکل ۱-الف

شکل ۱-ب نمودار مقادیر پیش بینی شده در مقابل مقادیر واقعی فروشویی روی را با الگوی سطح پاسخ نشان می‌دهد. شکل نشان می‌دهد که مقادیر پیش بینی شده با مقادیر واقعی همخوانی خوبی دارند.

نتیجه‌گیری

هدف از مطالعه حاضر مدلسازی و بررسی اثر دور همزنی، غلظت اسید سولفوریک، نسبت اسید سولفوریک به سولفات فریک، نسبت مایع به جامد و دما بر فروشویی روی از کانه اکسیدی-سولفیدی روی و بهینه سازی این پارامترها با استفاده از RSM است. مدل مرتبه دوم جهت توصیف رفتار این سیستم فروشویی انتخاب شد. معادله مرتبه دوم ارتباط زیاد بین مقادیر طراحی شده و مقادیر واقعی را نشان داد(R^2= ۰/۹۶۱۹). مدل ریاضی نشان داد که دور همزنی و دما بیشترین تاثیر را در بازیابی روی داشته است و هم‌چنین تاثیر متقابل بین پارامترها نیز بسیار چشمگیر است.



شکل ۱-ب

منابع

[1] Moradi, S., Monhemius, A.J.: Mixed sulphide–oxide lead and zinc ores: Problems and solutions, *Minerals Engineering*, vol. 24, **2011**, No. 10, pp. 1062–1076.

[2] Jia, N., Wang, H.G, Zhang, M., Guo, M.: Selective and efficient extraction of zinc from mixed sulfide–oxide zinc and lead ore, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 37, **2016**, No. 6, pp. 418-426.

[3] Abdel-Aal E.A.,Kinetic of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore, *Hydroetallurgy*, **2000**,55, pp 247-254.

[4] Abdel-Aal, E.A.: Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore, *Hydrometallurgy*, vol. 55, **2000**, No. 3, pp. 247-254.

[5] Yang, T., Rao, Sh., Zhang, D., Wen, J., Liu, W., Chen, L., Zhang, X.: Leaching of low grade zinc oxide ores in nitrilotriacetic acid solutions, *Hydrometallurgy*, vol. 161, **2016**, pp. 107–111.

Main Title; Time New Roman; size 14, centre and bold

Tahereh Asadi[a*], Asghar Azizi[a], Mohammad Jahani[a]

[a]*Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran*

Abstract*:*

This study was aimed to model the leaching behavior of a mixed sulphide–oxide zinc ore in ferric sulphate media. A statistical response surface modeling (RSM) was employed for modeling the important factors including stirring speed, sulphuric acid concentration, acid-to-ferric sulphate ratio and temperature. Regression analysis showed good fit of the experimental data to the second-order polynomial model with coefficient of determination (R2) value = 0.9619 and Fisher F-value = 25.27. The analysis of RSM showed the parametric degree of influence on zinc leaching was in order as: temperature > quadratic effect of stirring > quadratic effect of liquid/solid ratio > acid/ferric sulphate ratio > quadratic effect of sulphuric concentration. It was also found that the zinc recovery depended significantly on the interaction between factors.

Keywords: Recovery of zinc; Leaching; RSM; Modelling

*Corresponding author: tahere.asadi6816@yahoo.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

بررسی احتراق متان و تولید آلاینده دوده ناشی از آن با استفاده از تکنیکCFD

ایمان محمدی[1*]، فریبرز تیموری[2]

۱-گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

چکیده

با توجه به کاربرد فراوان احتراق انواع مختلف سوخت جهت تامین انرژی در مصارف خانگی و صنعتی و میزان بالای تولید آلاینده‌های مختلف ناشی از این فرایند که باعث ایجاد مخاطرات زیست محیطی زیادی می‌باشند، لزوم بررسی دقیق این فرایند ضروری به نظر می‌رسد. بر این اساس در پژوهش حاضر، فرایند احتراق متانکه از پر مصرف ترین سوخت‌هامی‌باشند و تولید آلاینده دوده، به صورت عددی و با نرم افزار ANSYS FLUENT شبیه سازی گردید. صحت مدل توسعه داده شده با مقایسه‌ی توزیع شعاعی و محوری دما در محفظه‌ی احتراق با نتایج تجربی مورد تأیید قرار گرفت. نتایج نشان داد که مدل حاضر قابلیت خوبی در پیش بینی رفتار سیستم مورد مطالعه دارد.در همین راستا در این پژوهش توزیع دما، سرعت و آشفتگی جریان در محفظه‌ی احتراق همچنین تولید آلاینده دوده که یکی از اصلی ترین الاینده‌های تولیدی در فرایند احتراق می‌باشند، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این نتایج؛ مشاهده شد که در راستای محوری، بیشترین تولید دوده در ناحیه‌ی بین ۰/۲ تا ۰/۶ متر رخمی‌دهد. در راستای شعاعی نیز، در نواحی انتهایی محفظه بیشترین تولید آلاینده مذکور، در مرکز و نزدیک به محور محفظه اتفاق می‌افتد این در صورتی است که در نواحی نزدیک به نازل بیشترین مقدار آلاینده در ناحیه ای بین ناحیه مرکزی و دیواره‌ی قرار می‌گیرد.

کلمات کلیدی: *گاز طبیعی، احتراق متان، CFD، دوده*

۱– مقدمه

در سالیان اخیر با توسعه‌ی همه جانبه‌ی صنایعی که نیروی محرکه‌ی اصلی آنها سوخت‌های فسیلی است، مشکلات و مخاطرات زیادی از نظر زیست محیطی به علت ورود آلاینده‌های ناشی از احتراق این نوع سوخت‌ها به محیط زیست، ایجاد شده است. در این میان آلاینده‌هایی مانند اکسیدهای نیتروژن که شامل NO, NO_2, NO_3 و ... می‌باشد و دوده از مهمترین آلاینده‌ها هستند که لزوم بررسی هرچه دقیق تر تولید و انتشار این آلاینده‌ها را در فرایند احتراق انواع مختلف سوخت‌ها، ضروری به نظر می‌رسد[1]. در میان سوخت‌های مرسوم ،گاز متانبه دلیل کاربرد بسیار بالا در محیط‌های صنعتی و خانگی مانند اجاق گازها و وسایل گرمایشی، کوره‌ها و مشعل‌ها در کارخانه‌ها، سیستم جرقه زن (Ignition) توربین‌های گازی در نیروگاه‌های سیکل ترکیبی، سوخت خودروها و ...، جایگاه ویژه ای دارند. در همین راستا بررسی احتراق این سوخت و تولید آلاینده‌هایی مانند دوده حاصل از این احتراق به علت کاربرد بالایی که دارند بسیار حائز اهمیت است. بررسی این فرایند و تولید دوده و عوامل تأثیر گذار بر تولید آن، از آن جهت مهم است که به درک درست از این پدیده و در نهایت به بهینه سازی و کاهش آلاینده‌ها در سیستم‌های احتراقی خواهد

*گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران.

Iman_mohammadi63@yahoo.com

انجامید. بر این اساس محققان و پژوهشگران کارهای تحقیقاتی مختلفی، از کارهای تجربی و آزمایشگاهی گرفته تا کارهای تحلیلی و شبیه سازی‌های عددی، جهت بررسی فرایند احتراق متان و عوامل مؤثر در کاهش یا افزایش تولید آلاینده‌ها، انجام داده اند[2]. در این میان پژوهش‌های عددی مانند شبیه سازی‌های CFD[1](دینامیک سیالات محاسباتی) به جهت رفع محدودیت‌های عملیاتی که در پژوهش‌های آزمایشگاهی وجود دارد، بسیار مورد توجه قرار گرفته شده اند. در شبیه سازی‌های CFD، معادلات حاکم بر پدیده مورد نظر شامل معادلات حرکت یا بقای مومنتوم، پیوستگیا بقای جرم، بقای انرژی، معادلات انتقال جرم و احتراق و معادلات مربوط به آشفتگی جریان، به صورت عددی و در دامنه‌ی محاسباتی مشخصی حل می گردد. با وجود اینکه در مبحث احتراق انواع مختلف سوخت پژوهش‌های مختلفی صورت گرفته است لکن اکثر پژوهش‌های گزارش شده مربوط به بررسی فرایند احتراق گاز متان بوده است که خود مؤید خلأهای موجود دربررسی مکانیسم احتراق سوختهای دیگر از جمله پروپان و بوتان و تولید و نشر آلاینده‌های ناشی از آن می‌باشد[3].

بر این اساس در پژوهش حاضر سعی خواهد شد یک مدل دقیق CFD جهت بررسی فرایند احتراق متان و تولید آلاینده دوده و عوامل مؤثر بر آن توسعه داده شود و همچنین بعد از بررسی صحت مدل از طریق مقایسه‌ی آن با دیگر پژوهش‌های آزمایشگاهی و عددی در این زمینه به تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از شبیه سازی پرداخته خواهد شد.

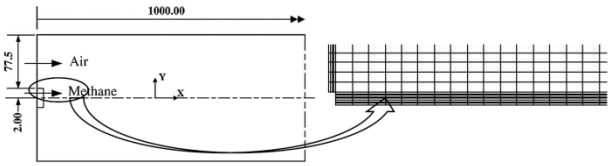
۲- شبیه سازی CFD احتراق متان

۲-۱- نتایج و بحث

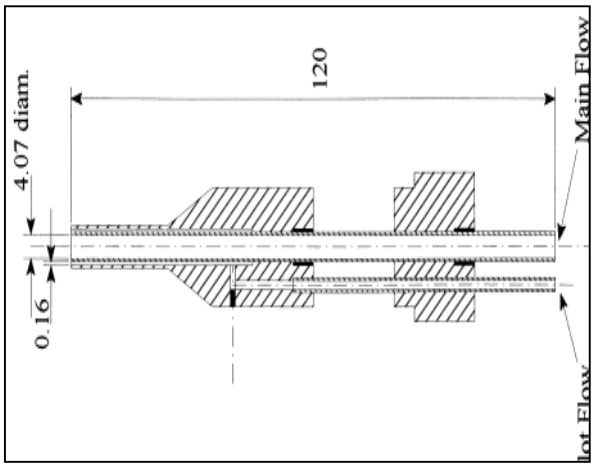
در پژوهش حاضر اکسیداسیون متان با مدل واکنش تک مرحله‌ای، با فرض تبدیل کامل سوخت به CO_2 و H_2O ارائه می‌شود. معادله واکنش به صورت ذیل است:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{معادله (۱)}$$

ساختار شعله و محفظه احتراق مورد بررسی به گونه ای انتخاب شده است که تقریباً همانند شرایط آزمایشگاهی مورد استفاده توسط بروکس و همکاران [4] باشد که شماتیک این سیستم در شکل۲ آمده است. همچنین ساختار شعله (هندسه) و شبکه بندی مربوطه در شکل ۱ قابل مشاهده است. در کار حاضر شبکه بندی با استفاده از نرم افزار GAMBIT2.4 انجام شده است. باتوجه به این سیستم، گاز متان در یک نازل جت به قطر ۴ میلیمتر که به طور هم محور با ورودی هوا به قطر ۱۵۹ میلیمتر قرار داده شده است، با دبی ۰/۰۰۰۱۷۲کیلوگرم بر ثانیه تزریق می‌شود. همچنین دبی هوا ۰/۰۲ کیلوگرم بر ثانیه است.



شکل۱- ساختمان شعله (هندسه) و شبکه بندی ناحیه‌ی محاسباتی (ابعاد در واحد mm).



شکل۲- شماتیک سیستم ازمایشگاهی استفاده شده در پژوهش بروکس و همکاران

برای حلمعادلات حاکم بر سیستم که شامل معادلات بقای جرم، مومنتم، انرژی و اجزاءمی‌باشد، از بسته نرم افزاری ANSYS FLUENT 15 جهت شبیه‌سازی احتراق متان/ هوا استفاده شده است. معادلات حاکم با روش حجم محدود حل شده و کوپل

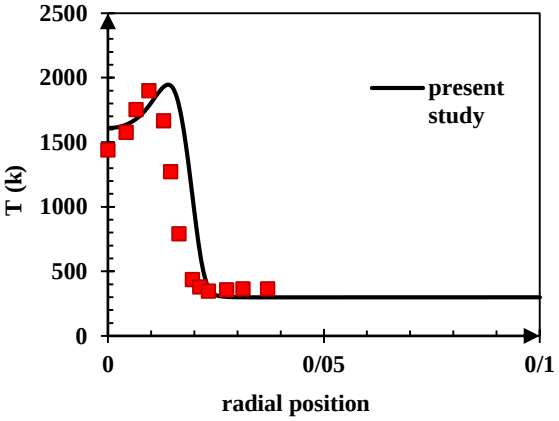
[1]Camputational fluid dynamics

فشار-سرعت با استفاده از الگوریتم SIMPLEبدست آمده است.

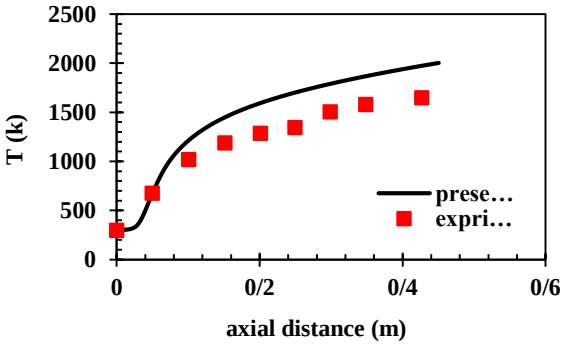
همچنین فرضیات ذیل در این پژوهش در نظر گرفته شده‌اند:

- سیستم در حالت پایا فرض شده است.
- تأثیر جاذبه (نیروی بویانسی) ناچیز در نظر گرفته شده است.
- از انتقال حرارت تابشی صرف نظر شده است.
- فرآیند احتراق به صورت بی دررو[1] فرض شده است (هیچگونه حرارتی به محیط اطراف منتقل نشود).
- انرژی حرارتی ایجاد شده توسط برش ویسکوز ناچیز است.

به منظور تأیید صحت مدل توسعه داده شده، توزیع دمای محوری و شعاعی پیش‌بینی شده با مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایش‌های بروکس مقایسه شده است[4]. شکل‌های۳ و۴ مقایسه‌ی دو دسته نتایج مزبور را نشان می‌دهد. توزیع دمای پیش‌بینی شده با داده‌های اندازه‌گیری شده تطابق خوبی را هم از جهت مقدار و هم از جهت رفتار[2] نشان می‌دهد. توزیع دمای شعاعی نمایانگر منطقه واکنش یا در واقع ضخامت شعله است به نحوی که در فاصله ۱۵۰ میلیمتر از نازل و در جهت شعاعی، دما از مرکز محفظه‌ی احتراق با مقدار تقریبا ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد افزایش می‌یابد و در نقطه‌ی با شعاع ۲۲/۱ میلیمتر به ماکزیموم مقدار خواهد رسید و در ادامه کاهش می‌یابد تا در نقطه‌ی ۳۶ میلیمتری به دمای محیط می‌رسد. بنابراین در این فاصله‌ی محوری محفظه‌ی احتراق، شعاع شعله تقریبا ۳۶ میلیمتر می‌باشد. البته باید توجه داشت که گرادیان‌های دمایی پیش‌بینی شده به هنگام مقایسه با داده‌های تجربی، مناطق وسیع‌تری از منطقه واکنش را بدست می‌دهد. همانطور که در شکل۳ نشان داده شده است، مکان‌های پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده متناضر با دمای ماکزیمم به ترتیب در ۲۲/۱ mm و ۱۶/۱ هستند. در حالی که مقادیر پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده برای دمای ماکزیمم متناظر با این نقاط به ترتیب ۱۹۹۷/۱۹ K و ۱۸۲۰/۴۲می‌باشند. این نتایج نشان می‌دهد که مدل CFD با دقت قابل قبولی می‌تواند نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی کند. قابل ذکر است که شبیه سازی با شبکه بندی‌هایی به تعداد گره مختلف صورت گرفت و از عدم وابستگی نتایج به اندازه ی شبکه بندی اطمینان حاصل شد.



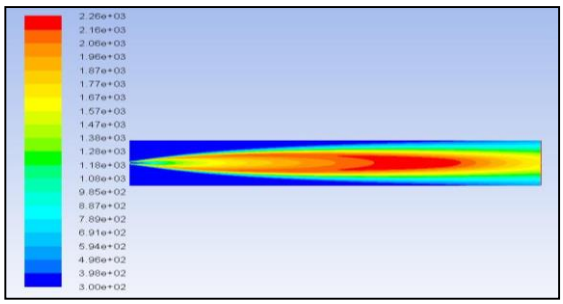
شکل ۳- توزیع شعاعی دما در فاصله ۱۱۰mm از نازل



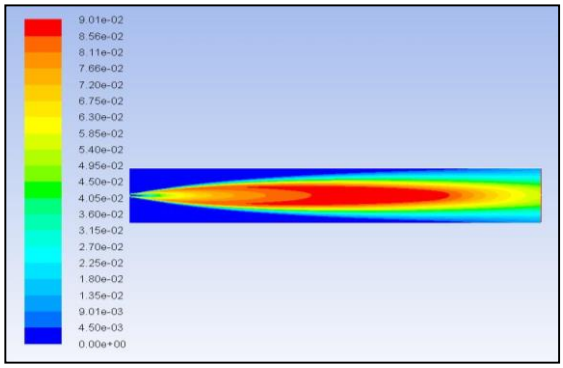
شکل ٤- توزیع محوری دما در محفظه احتراق

در شکل ۵،کانتور[3] دما در ناحیه‌ی احتراق نشان داده شده است. با توجه این اشکال ماکزیمم دما در راستای محوری و نزدیک محور هندسی، در نقاط میانی منطقه واکنش و محفظه‌ی احتراق قرار دارد. همچنین از این شکل می‌توان ساختار شعله و ضخامت انرا مشاهده کرد. ساختاری که مشاهده می‌شود از نظر ابعادی یعنی طول و ضخامت شعله، وابستگی شدیدی به دبی‌ها و سرعتهای سوخت و هوا دارد. در واقع تغییرات در سرعت‌ها به نوعی بر آشفتگی جریان تاثیر گذار است و این مساله باعث تاثیرات زیادی بر احتراق متان دارد.

[1] Adiabatic
[2] Trend
[3] Contours

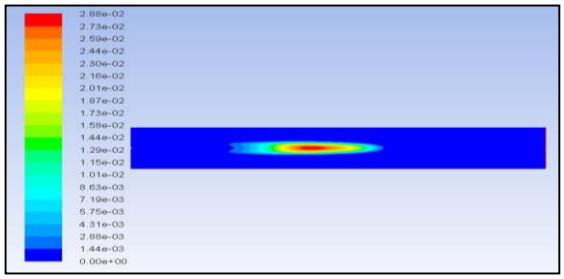


شکل۵- شکلوتوزیعدماییپیشبینیشدهشعله (کلوین)



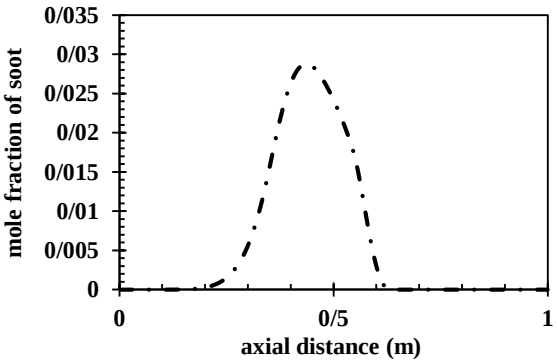
شکل٦- جز مولی کربن دی اکسید در محفظه‌ی احتراق

حال به بررسی تولید دوده در فرایند احتراق متان پرداخته می‌شود. . دود مرئییا دوده در گازهای خروجی نشان دهنده غلظت بالای ذرات معلق در گازهای خروجی است. از آنجا که استنشاق ذرات معلق می‌تواند مشکلات تنفسی ایجاد کند، لذا این گونه آلاینده‌ها به شدت کنترل می‌شود. تولید این ترکیب در حین احتراق سوخت باعث ایجاد مشکلات زیادی از جمله مشکلات تنفسی می‌شود. همچنین در سیستم‌های احتراقی وجود دوده یا کربن جام باعث ایجاد مشکلات فراوان در عملکرد سیستم و ایجاد رسوب در تجهیز و محل کار می‌شود. در شکل۷،کانتور جزء مولی دوده‌ی تولید شده در احتراق متان نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که محدوده‌ی تولید دوده در فاصله محوری ۰/۲ تا ۰/۸ متر قرار دارد که بیشینه مقدار ان که برابر با۰/۰۲۸۸ است در نقطه‌ی به طول ۰/۴ می‌باشد. به زبانی دیگر مقدار بیشینه‌ی جزء مولی دوده در نقاط میانی محفظه‌ی احتراق قرار دارد همچنین در راستای شعاعی این مقدار بیشینه در مرکز و روی محور محفظه‌ی احتراق قرار می‌گیرد. این ناحیه تقریبا همان ناحیه‌ای است که نرخ تولید این ترکیب در آن بیشینه است.

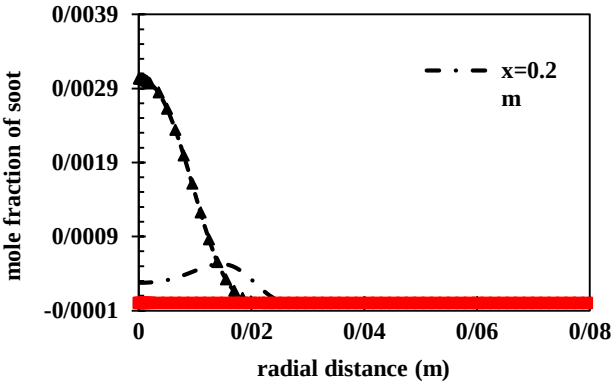


شکل۷- کانتور جزء مولی دوده‌ی تولید شده در احتراق متان

در شکل۸، جزء مولی محوری دوده گزارش شده است. با توجه به این شکل، در مختصات محوری، جزء مولی دوده در نزدیکی نازل و در نزدیکی خروجی محفظه‌ی احتراق تقریبا صفر است ولی در ناحیه مابین ۰/۲ تا ۰/۶ متر مقادیر قابل توجهی دوده تولید می‌گردد که بیشینه مقدار در نقطه‌ی ۰/۴ متر و با جزء مولی حدودا ۰/۰۳ می‌باشد. در راستای شعاعی نیز در شکل۹، توزیع جزء مولی دوده تولید شده در فواصل طولی ۰/۲ ، ۰/۶ و ۰/۹ متر قابل مشاهده است. با توجه به این شکل، می‌توان گفت که بیشترین مقدار دوده در نواحی میانی محفظه‌ی احتراق رخ می‌دهد و در راستای شعاعی، در نواحی مرکزی و نزدیک به محور بشترین تولید این آلاینده رخ می‌دهد.



شکل۸- جزء مولی دوده تولید شده از احتراق در راستای محور



شکل ۹- جزء مولی دوده تولید شده از احتراق در راستای محور

تقدیر و تشکر

با سپاس از خداوند هستی بخش،اجازه می‌خواهم که در این فرصت از تمامی اساتید گرانقدر که بنده را در طی این مسیر یاری و راهنمایی نمودند نهایت تشکر را داشته و آرزو نمایم در طریقِ ایفای خدمات خویش،همواره موفق باشند.

۳- نتیجه‌گیری

۱- در بحث صحت سنجی شبیه سازی، توزیع دمای پیش‌بینی شده با داده‌های اندازه‌گیری شده تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

۲- گرادیان‌های دمایی پیش‌بینی شده در مقایسه با داده‌های تجربی، مناطق وسیع‌تری از منطقه واکنش را بدست می‌دهد. بر این اساس مکان‌های پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده متناظر با دمای ماکزیمم به ترتیب در ۲۲/۱ mm و ۱۶/۱ هستند. در حالی که مقادیر پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده برای دمای ماکزیمم متناظر با این نقاط به ترتیب ۱۹۹۷/۱۹ K و ۱۸۲۰/۴۲می‌باشند.

۳- ماکزیمم دما در راستای محوری و نزدیک محور هندسی، در نقاط میانی منطقه واکنش و محفظه‌ی احتراق قرار دارد.

۴- بیشترین نرخ تولید دوده در نواحی میانی و نزدیک به محور محفظه‌ی احتراق رخ می‌دهد و بیشینه‌ی جزء مولی دوده در نقاط میانی محفظه‌ی احتراق قرار دارد همچنین در راستای شعاعی این مقدار بیشینه در مرکز و روی محور محفظه‌ی احتراق قرار می گیرد.

منابع

[1] John Zink Co., Burner Design Parameter for Flue Gas NOx Control, 1993

[2] ب. اصلانی ، م. مقیمیان، بررسی عددی پارامترهای احتراق سوخت گاز و مایع در کوره شبیه سازی شده، چهارمین کنفرانس سوخت و احتراق ایران، کاشان - دانشگاه کاشان - بهمن ماه ۱۳۹۰.

[3] م. انبیا، و. گرشاسبی، ع. وطنی، ا. زاداکبر، بررسی عوامل مؤثر بر تولیدNOx و ارایه راهکارهای کاهش آن در طراحی کوره‌های پالایشگاهی، ماهنامه تخصصی فرایند نو سال دوم شماره ۹،مرداد- شهریور ۱۳۸۶

[4] S.J. Brookes, J.B. Moss, Measurements of soot and thermal radiation from confined turbulent jet diffusion flames of methane, Combustion and Flame 116 (1999) 49–61

study of methane combustion and production of soot contaminants in this process by using CFD technique

Iman mohammadi[a] *, Fariborz teymouri[b]

[a]Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Quchan branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran
Iman_mohammadi63@yahoo.com
[b] Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, shahroud branch, Islamic Azad University, shahroud, Iran
teymouri_friborz@yahoo.com

Abstract:

Due to the huge use of combustion of different types of fuel for domestic and industrial use and the high rate of production of various pollutants resulting from this process, which causes a lot of environmental hazards, the need for careful examination of this process seems necessary. Accordingly, in the present study, the process of combustion of methane, which is one of the most consuming fuels and producing pollutant soot, was numerically simulated with ANSYS FLUENT software. The accuracy of the developed model was confirmed by comparing the radial and axial distribution of temperature in the combustion chamber with experimental results. The results showed that the present model has a good ability to predict the behavior of the system that is studied. In this regard, in this study, the distribution of temperature, velocity and turbulence in the combustion chamber and also the production of soot pollutants, which is one of the major sources of pollutants production in the combustion process, are studied. According to these results, it was observed that in the axial direction, the highest soot production occurs in the region between 0.2 to 0.6 m. In the radial direction, in the end, regions of the compartment, the largest amount of pollutant production occurs in the center and near the axis of the compartment, in the area near the nozzle, the largest amount of pollutant is located in the area between the central and the wall.

Keywords: natural gas; methane combustion; soot

* Iman_mohammadi@yahoo.com

بهینه سازی تهیه عصاره و مقایسه خاصیت آنتی اکسیدانی ساقه و برگ ریحان

محمد علی شیخ محسنی*[۱]، ژینو پورعزیزی[۲]، کوثر رازیانی[۳]

مرکز آموزش عالی شهید باکری میاندوآب، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: *ریحان از جمله سبزیجات معطر و پر مصرف می باشد که خواص آنتی اکسیدانی آن معروف است. ، در این تحقیق خاصیت آنتی اکسیدانی دو اندام متفاوت گیاه ریحان و همچنین بهترین روش عصاره گیری از آن مورد بررسی قرار گرفته است. عوامل تأثیرگذار در تهیه عصاره ساقه و برگ ریحان بهینه سازی و بهترین شرایط برای اینکه عصاره ای با بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی از ریحان به دست آید مشخص شده است. این عوامل شامل حلال استخراج، مدت زمان استخراج و روش استخراج بودند. نتایج نشان دادند که بهترین حلال برای دستیابی به عصاره ای با بیشترین محتوای پلی فنولی و خاصیت آنتی اکسیدانی برای ساقه ریحان اتانول ۷۵٪ و برای برگ ریحان اتانول ۵۰٪ است. همچنین مشخص شد که خاصیت آنتی اکسیدانی برگ ریحان از ساقه آن به طور قابل توجهی بالاتر است. بررسی زمان استخراج در تهیه عصاره ها نشان داد که زمان استخراج در تهیه عصاره برگ ریحان بسیار حساس است به طوری که در زمانهای استخراج بیشتر از یک ساعت خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره به شدت کاهش می یابد. بهترین عصاره با بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی برای برگ ریحان توسط روش دینامیکی و در مدت زمان ۱ ساعت و برای ساقه ریحان توسط روش دینامیکی و در مدت زمان ۵ ساعت استحصال شد. روش استخراج با امواج فراصوت نیز تنها در ۱۰ دقیقه برای برگ و ۲۰ دقیقه برای ساقه بهترین عصاره را در کوتاه ترین زمان به دست آورد.*

واژه های کلیدی: *ریحان، عصاره گیاهی، فعالیت آنتی اکسیدانی*

مقدمه

ریحان گیاهی علفی و یک ساله از خانواده نعناعیان است که به عنوان سبزی خوردن استفاده می شود. این گیاه به دلیل مواد مؤثره ای که در خود دارد به عنوان یک گیاه دارویی نیز معرفی شده است [۱]. گیاه ریحان مانند دیگر گونه های گیاهان خانواده نعناعیان (شامل مرزنجوش، مریم گلی، رزماری و آویشن) دارای مقادیر مناسبی از مواد فنولی بوده و بنابراین دارای خاصیت آنتی اکسیدانی است. [۲]. این ترکیبات با جلوگیری و یا به تأخیر انداختن اکسیداسیون سوبسترا از لحاظ بیولوژیکی مواد فعالی محسوب می شوند و بدن را در برابر آسیبهای ناشی از گونه های اکسیدان و رادیکالهای آزاد که منجر به بروز بیماریهای زیادی می شوند محافظت می نمایند [۳].

معرفی و بهینه سازی روشهای پربازده در استخراج مواد فیتوشیمیایی که عصاره های گیاهی با خاصیت بالای آنتی اکسیدانی تهیه کنند، اهمیت زیادی دارند. روش استخراج مواد فیتوشیمیایی از گیاه و پارامترهای مختلف آن تأثیر زیادی در بازده استخراج دارد که بر محتوای پلی فنولی عصاره تهیه شده اثر داشته و بنابراین خاصیت آنتی اکسیدانی را تحت تأثیر قرار می دهد [۴].

* نویسنده مسئول: m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

بنابراین باید عوامل تأثیر گذار بر روی استخراج بررسی و بهینه شده تا بهترین عصاره از یک گیاه تهیه شود [۵].

بنابراین در این تحقیق عصاره های گیاهی از برگ و ساقه ریحان به طور جداگانه تهیه شده و محتوای ترکیبات پلی فنولی و خاصیت آنتی اکسیدانی آنها اندازه گیری و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همچنین بهترین شرایط استخراجی برای به دست آوردن عصاره‌ای با بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی بررسی شده است.

بخش تجربی

از آب مقطر بدون یون و اتانول ۹۶ درصد به ترتیب برای تهیه حلالهای آبی و الکلی استفاده شد. برای تهیه حلالهای هیدروالکلی با درصدهای مختلف آب-الکل حجم های مشخصی از حلالهای فوق با یکدیگر مخلوط شدند. گالیک اسید، فسفریک اسید، سود و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک خریداری شدند. برای استخراج به روش اولتراسونیک از دستگاه پارسونیک ساخت ایران استفاده شد. آنالیز نمونه ها برای اندازه گیری مقدار ترکیبات پلی فنولی موجود در عصاره ها و درنتیجه خاصیت آنتی اکسیدانی با دستگاه الکتروآنالیزر سما ۵۰۰ ساخت ایران با یک سیستم سه الکترودی انجام گرفت.

نمونه های ریحان به طور تازه تهیه شده و بعد از جدا کردن ساقه و برگ از یکدیگر بر روی یک سطح تمیز در محلی خشک، خنک و تاریک پهن شدند تا کاملا خشک گردند. نمونه های خشک شده گیاهی برای استفاده در روشهای استخراج به وسیله هاون چینی کاملا پودر شدند. در تمام روشهای استخراجی پودر نمونه گیاهی و حلال (با نسبت جرمی ۵ درصد گیاه به حلال) در یک بشر مخلوط و یک شیشه ساعت بر روی آن گذاشته شد. در روش استخراج دینامیکی (هم زدن) مخلوط گیاه-حلال برای مدت مشخصی توسط مگنت بر روی هم زن مغناطیسی با سرعت چرخش ۱۰ دور بر دقیقه به هم زده شد. روش خیساندن هم مشابه با همین روش ولی بدون هم زدن محلول انجام گرفت. در روش استخراج التراسونیک مخلوط گیاه-حلال برای مدت مشخصی در حمام التراسونیک قرار گرفت. بعد از اتمام استخراج در تمام روش ها، مخلوط گیاه-حلال با استفاده از یک پارچه تمیز و ظریف صاف شدند و محلول عصاره ی به دست آمده در یک ظرف شیشه ای تیره و درپیچ دار در مکانی خنک نگه داری گردید.

نتایج و بحث

برای بهینه سازی تهیه عصاره های گیاهی از برگ و ساقه ریحان و مشخص شدن بهترین شرایط در تهیه عصاره ای با بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی، عوامل مؤثر در استخراج ترکیبات پلی فنولی که تعیین کننده خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره ها است بررسی شد. حلال، زمان استخراج و روش استخراج از جمله عوامل مورد بررسی در تهیه عصاره های گیاهی از برگ و ساقه ریحان بودند.

حلال تأثیر زیادی در استخراج ترکیبات شیمیایی از نمونه های مختلف دارد. بنابراین تأثیر چند نوع حلال (شامل آب، اتانول ۲۵٪ ، اتانول ۵۰٪ ، اتانول ۷۵٪ و اتانول خالص) بر استخراج ترکیبات پلی فنولی و خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره های برگ و ساقه ریحان بررسی شد. مقدار ترکیبات پلی فنولی در عصاره های گیاهی به دست آمده با حلال های مختلف اندازه گیری و نتایج در جدول ۱ آورده شده اند.

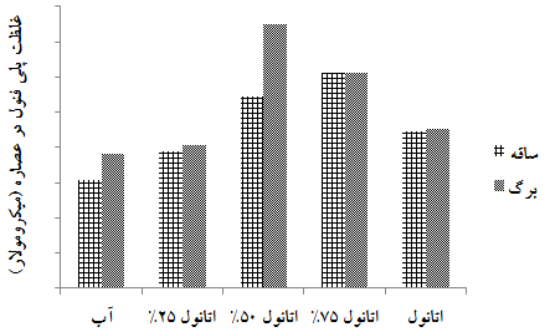
جدول۱- تأثیر حلال بر محتوای پلی فنولی عصاره های به دست آمده از برگ و ساقه ریحان (بر حسب میکرو مولار گالیک اسید±درصد انحراف معیار نسبی از ۵ مرتبه اندازه گیری تکراری)

نمونه گیاهی	آب خالص	اتانول ۲۵٪	اتانول ۵۰٪	اتانول ۷۵٪	اتانول خالص
برگ ریحان	۱۹۰/۶±۲/۹	۲۰۴/۰±۳/۱	۳۷۴/۸±۲/۸	۳۰۵/۶±۳/۰	۲۲۷/۰±۳/۲
ساقه ریحان	۱۵۳/۲±۲/۴	۱۹۴/۸±۲/۸	۲۷۳/۲±۳/۱	۳۰۵/۵±۲/۹	۲۲۲/۵±۲/۸

همانطور که دیده می شود نوع حلال تأثیر زیادی بر میزان استخراج ترکیبات پلی فنولی و درنتیجه خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره ها دارد. بهترین حلال برای استخراج ترکیبات پلی فنولی

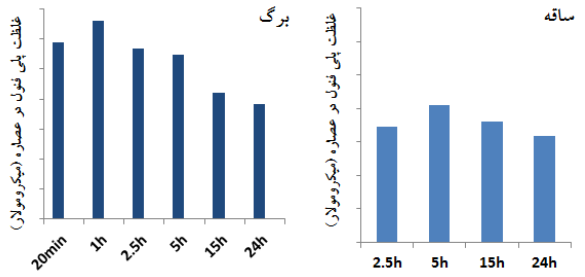
از برگ ریحان اتانول ۵۰٪ (با غلظت عصاره‌ی ۳۷۴/۸ میکرومولار) و بهترین حلال برای استخراج ترکیبات پلی فنولی از ساقه ریحان اتانول ۷۵٪ (با غلظت عصاره‌ی ۳۰۵/۵ میکرومولار) مشخص شد.

شکل ۱ تأثیر حلال بر میزان ترکیبات پلی فنولی استخراج شده در عصاره ها را نشان می دهد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اتانول در آب تا یک حد مشخص میزان استخراج بیشتر می شود و بعد از آن دوباره استخراج کاهش می یابد. این حد برای ساقه ریحان ۷۵٪ و برای برگ ریحان ۵۰٪ است. همچنین این شکل نشان می دهد که در تمام حلال ها و به ویژه در حلال اتانول ۵۰٪، مقدار ترکیبات پلی فنولی و درنتیجه خاصیت آنتی اکسیدانی برگ ریحان بیشتر از ساقه ریحان است.



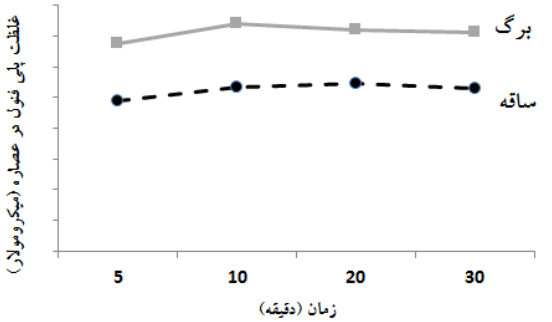
شکل۱- تأثیر حلال بر محتوای پلی فنولی عصاره های به دست آمده از برگ و ساقه ریحان

از آنجا که زمان استخراج عامل مهمی در استخراج ترکیبات پلی فنولی می باشد، تأثیر این عامل نیز در فرآیند استخراج بررسی شد. نتایج زمان های مختلف برای برگ و ساقه ریحان در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود در نمونه ساقه بیشترین مقدار پلی فنول در زمان ۵ ساعت استخراج می شود. در زمان کمتر از آن استخراج مواد هنوز کامل نشده و در مدت زمان بیشتر مقدار ترکیبات پلی فنولی به دلیل انجام واکنش های شیمیایی نا خواسته مانند اکسایش، کم می‌شود. همین اتفاق برای نمونه برگ ریحان نیز می‌افتد با این تفاوت که ترکیبات پلی فنولی برگ ریحان حساس تر بوده و درنتیجه در زمان بیشتر از یک ساعت مقدار قابل توجهی از آنها ساختار شیمیایی اصلی خود را از دست داده و دیگر خاصیت آنتی اکسیدانی ندارند.



شکل۲- تأثیر زمان بر مقدار استخراج ترکیبات پلی فنولی از برگ و ساقه ریحان

از روش استخراج با امواج فراصوت نیز برای استخراج ترکیبات پلی فنولی از نمونه های برگ و ساقه ریحان استفاده شد. میزان ترکیبات پلی فنولی استخراج شده با این روش در حلال بهینه در یک بازه ی زمانی ۳۰ دقیقه ای در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل۳- مقدار ترکیبات پلی فنولی در عصاره برگ و ساقه ریحان استخراج شده با امواج فراصوت

در مدت زمان ۱۰ دقیقه برای برگ ریحان و در مدت زمان ۲۰ دقیقه برای ساقه آن بیشترین مقدار پلی فنول استخراج می شود. اما اعمال زمان بیشتر امواج فراصوت بر نمونه برگ تأثیر کاهشی بیشتری دارد چرا که همانطور که قبلا گفته شد ترکیبات پلی فنولی برگ ریحان به واکنش های اکسایش در حلالهای هیدروالکلی حساستر هستند. همچنین از مقایسه این شکل با نتایج قبلی نتیجه گیری می شود که در روش استخراج با امواج فراصوت مقدار قابل توجهی پلی فنول در زمان بسیار کوتاهی استخراج می شود زیرا امواج فراصوت دیواره سلول‌های گیاهی را به صورت

مکانیکی تخریب کرده و درنتیجه ترکیبات شیمیایی از سلولها سریعتر خارج می شوند [۶].

از روش خیساندن نیز برای تهیه عصاره های گیاهی در حلال و زمان بهینه استفاده شد. جدول ۲ نتایج استخراج با روشهای همزدن، خیساندن و با امواج فراصوت را در حلال و زمان بهینه نشان می دهد. این نتایج اولا نشان می دهد که روش خیساندن نسبت به سایر روشها توانایی پایین تری برای استخراج دارد، چرا که در این روش تماس و برخورد حلال با ذرات نمونه کمتر است. ثانیا مشخص می شود که سریعترین روش، استخراج با امواج فراصوت و پربازده ترین روش استخراجی روش دینامیکی می باشد.

جدول۲- میزان ترکیبات پلی فنولی در عصاره های برگ و ساقه ریحان در روشهای مختلف استخراج با حلال و زمان بهینه (غلظت بر حسب میکرومولار)

نمونه	خیساندن	استخراج دینامیکی	استخراج با امواج فراصوت
برگ ریحان	۳۹۷/۸ در یک ساعت	۴۳۰/۲ در یک ساعت	۳۷۰/۲ در ۱۰ دقیقه
ساقه ریحان	۲۵۴/۷ در ۵ ساعت	۳۰۵/۵ در ۵ ساعت	۲۷۳/۲ در ۲۰ دقیقه

نتیجه‌گیری

بررسی چند نوع حلال و چند روش استخراجی برای عصاره گیری از گیاه ریحان نشان داد که محتوای پلی فنولی و خاصیت آنتی اکسیدانی برگ ریحان بیشتر از ساقه آن است. همچنین نتایج نشان دادند که ترکیبات پلی فنولی این دو اندام با یکدیگر متفاوت بوده و در مقابل واکنش‌های ناخواسته در حین عصاره گیری مقاومت‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. به طوری که ترکیبات پلی فنولی برگ ریحان حساس تر هستند. بنابراین نتیجه گیری می‌شود که شرایط بهینه عصاره گیری از اندام‌های مختلف گیاه می‌تواند متفاوت باشد.

منابع

[۱] امیدبیگی، ر.؛ رهیافتهای تولید و فرآوری گیاهان دارویی (جلد سوم)، انتشارات آستان قدس رضوی، مشهد، **۱۳۸۵**، صفحه ۳۹۷.

[2] Economou K. D., Oreopoulou V., Thomopoulos C. D., Antioxidant activity of some plant extracts of the family Labiatae, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1991**, 68(2): 109-113.

[3] Harisaranraj R., Prasitha R., Babu S. S., Suresh K., Analysis of Inter-species relationships of Ocimum species using RAPD Markers, *Ethnobotanical Leaflets*, **2008**, 12: 609-613.

[4] Handa S. S., Khanuja S. P. S., Longo G., Rakesh D. D. (Eds.), Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants, *International Centre for Science and High Technology*, Trieste, Italy, **2008**.

[5] Doughari J. H., Phytochemicals Extraction Methods Basic Structures and Mode of Action as Potential Chemotherapeutic Agents, in: Phytochemicals, V. Rao (Ed.), *InTech*, Croatia, **2012**.

[6] Goli A. H., Barzegar M., Sahari M. A., *Food chem.*, **2005**, 92: 521.

Optimization of the extract preparation and comparison of the antioxidant properties of stem and leaf of basil

Mohammad Ali Sheikh-Mohseni*, Zhinoo Poorazizi, Kowsar Raziani

Shahid Bakeri High Education Center of Miandoab, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract*:*

Basil is a fragrant and high-consumption vegetable with its antioxidant properties. In this study, the antioxidant properties of two different organs of the basil plant and its best extraction method have been investigated. The factors influencing the extraction of stem and basil leaf are optimized and the best conditions for extracting with the highest antioxidant properties of basil are specified. These factors included extraction solvent, extraction time and extraction method. The results showed that the best solvent to obtain the extract with the highest polyphenolic content and antioxidant properties is 75% ethanol for stem and is 50% ethanol for leaf. It was also found that the antioxidant properties of the basil leaf were significantly higher than its stem. Extraction time study showed that extraction time is very sensitive in preparation of basil leaf extract, so that at extraction times of more than one hour the antioxidant property of the extract decreases significantly. The best extract with the highest antioxidant activity for basil leaf was extracted by dynamic method during 1 hour and was obtained for basil stem by dynamic method in 5 hours. By the ultrasonic waves extraction method the best extract was obtained just in 10 minutes for leaf and 20 minutes for stem.

Keywords: Basil; Plant extract; Antioxidant activity

*Corresponding author: m.sheikhmohseni@urmia.ac.ir

مروری از برهمکنش isatin و مشتقات هیدرازونی سنتز شده از آن با دئوکسی ریبونوکلئیک اسید

پروانه پاکروان*[۱]

۱- گروه شیمی ، دانشکده علوم، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی ، زنجان ، ایران

چکیده: *برهمکنش DNA تیموس گاوی با isatin و دو مشتق سنتزی آن isatin-β-thiosemicarbazone, IBT , isatin-3- isonicotinylhydrazone(IINH) در pH فیزیولوژیکی مطالعه شد. برهمکنش ها با طیف سنجی UV-Vis ،طیف سنجی فوتومتری، آزمایشات رقابتی، دورنگ نمایی دورانی، تکنیک ویسکوزیمتری مطالعه شد همه نتایج نشان می دهد که isatin از طریق groove binder با DNA برهمکنش می کند .مولکول IINH می تواند در بین جفت بازهای DNA اینترکیلیت شود که توسط شواهد زیر ثابت می شود: هیپوکرومیسم در طیف جذبی uv از IINH ، تغییرات طیف دورنگ نمایی دورانی القا شده، افزایش شدید در ویسکوزیته DNA و افزایش در فلوئورسانس محلول DNA-MB در حضور افزایش مقدار IINH که نشان دهنده آن است که IINH قادر به آزاد کردن MB اینترکلیت شده کامل است . IBT توسط اینترکلیت شدن در DNA پایدار شده است و رنگ نترال رد را از کمپلکس NR-DNA در یک واکنش رقابتی با استفاده از طیف سنجی مرئی uv جایگزین می کند. ثابت های پیوندی Kf و تعداد جایگاههای پیوندی n=1 از IBT با DNA توسط روش خاموش کردن فلوئورسانس در دماهای مختلف بدست آمد و افزایش ویسکوزیته از محلول DNA شاهد دیگری است که نشان می دهد که مولکول IBT قادر به اینترکلیت در جفت بازهای DNA است.*

واژه های کلیدی: *DNA تیموس گاوی، ایزاتین بتا سمی کاربازون، ایزاتین ۳- ایزونیکوتینیل هیدرازون، اینترکلیت، اتصال groove*

مقدمه

Isatin یک محصول طبیعی در تعدادی از گیاهان از خانواده Isatis پیدا شده است [۱]. آن یک ترکیب درون ژنی اس ت که در سال ۱۹۸۸ استخراج شده است [۲]. و یک رنج گسترده ای از فعالیتهای سیستم عصبی مرکزی را به عهده دارد [۳]. isatin و مشتقات آن یک رنج متنوعی از فعالیتهای دارویی و بیولوژیکی شامل ضد صرع، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد HIV و ضد سرطان را نشان می دهند[۴-۵]. اخیراً گزارش شده است که isatin باعث مهار پروتئاز سیستئن و سرین می شود[۶،۷] . isatin زنده بودن سلولها در محیط آزمایشگاهی از طریق مداخله در مسیر EPKS مهار می کند و همچنین باعث آپوپتوز می شود[۸] . این ترکیب به عنوان یک داروی ضد سرطان جدید مورد توجه است. Isatin یک ایندول اکسید شده درون ژنی با طیف گسترده ای از اثرهای متابولیکی و رفتاری است و بعنوان مهار کننده اکسیداز مونو آمین درون ژنی (تریبولین) است[۹] . هیدرازیدها و هیدرازونها در بسیاری از ترکیبات هتروسیکلی که از نظر زیستی فعال هستند حضور دارند و از توجه زیادی به علت کاربردهای پزشکی و بیولوژیکی مهم برخوردارند. این موضوع باعث ایجاد علاقه برای محققان می شود تا تنوع گستردهای از مشتقات هیدرازید سنتز کنند و فعالیت بیولوژیکی آنها مثل ضد سرطان، ضد التهاب، ضد مایکوباکتریایی، ضد دیابتی، ضد انگلی و ضد میکروب و ضد مالاریایی آنها را اندازه گیری کنند [۱۰]. مطالعات بر همکنش isatin و هیدرازونهای آن با DNA برای بررسی فارماکولوژی

* نویسنده مسئول : pakravanparvaneh@yahoo.com

بیشتر آنها مهم است. از آنجایی که DNA یک رسپتور مهم سلولی است بسیاری از مواد شیمیایی اثرهای ضد سرطانی خود را از طریق پیوند با DNA و تغییر در نسخه برداری DNA و مهار رشد سلول سرطانی نشان می دهند که پایه طراحی داروهای ضد سرطان مهم و جدید است که مقدار اثر آنها بستگی به مد و توانایی پیوند آنها دارد [۱۱]. اگر چه حضور پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این مشتقات هیدرازونی باعث می شود آنها شبه سه حلقه ای مسطح شوند و بنابراین آنها را کاندیدای مناسب برای اینترکلیت شدن درون DNA می کند [۱۲]. بنابراین برهمکنش این ترکیبات با نوکلیئک اسیدها بسیار مفید برای طراحی داروهای درمانی جدید برای بسیاری بیماریها است.

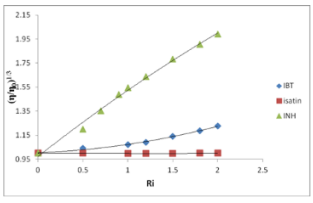
بخش تجربی

نوع مطالعه آزمایشگاهی است با تکنیکهای اسپکتروسکوپی مثل UV ، فلورسانس ، ویسکوزیته ، دورنگ نمایی دورانی و الکتروشیمیایی است. در این آزمایشها دارو را بر مولکول زیستی DNAاثر داده در دما و مدت زمان معینی آزمایش را انجام می شود و چون این ترکیبات از نظر ساختار شیمیایی به گونه ای هستند که در ناحیه UV دور و نزدیک طیف دارند بنابراین نوع برهمکنش را می توان با اسپکتروسکوپی دنبال کرد. علاوه بر این چون ویسکوزیته مولکول DNA در اثر برهمکنش با دارو تغییر می کند می توان از آزمایشات مربوط به ویسکوزیته هم استفاده کرد. از آنجایی که مولکول DNA فعال نوری است و روی نور قطبیده اثر دارد می توان از دورنگ نمایی چرخشی هم استفاده کرد. طیفهای جذبی توسط اسپکتروفوتومتر HP که مجهز به حمام گرمایی است اندازه گیری می شود آزمایشات تیتر جذبی با ثابت نگه داشتن غلظت دارو انجام می شود در حالی که غلظت DNAتغییر می کند ri= [DNA]/[Drug] = ۰,۰ =۲ و طیفهای جذبی بعد از افزایش متوالی محلول DNA ثبت می شود. اندازه گیری دورنگ نمایی دورانی CD توسط اسپکتروپولاریمتر jascoتوسط ثابت نگه داشتن غلظت DNA انجام می شود در حالی که غلظت دارو تغییر می کند ri= [Drug]/[DNA]= 0.0-0.5اندازه گیری ویسکوزیته توسط ویسکومتر SCHOT در حالی که در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شده است انجام می شود. در اندازه گیری های ویسکوزیته، غلظت DNA ثابت و مقدار غلظت دارو تغییر می کند مدت زمان جاری شدن محلول را با η و مدت زمان جاری شدن محلول بافر را بصورت η_0نمایش داده می شود و نتایج به صورت منحنی $(\eta/\eta_0)^{1/3}$ بر حسب ri رسم می شود .

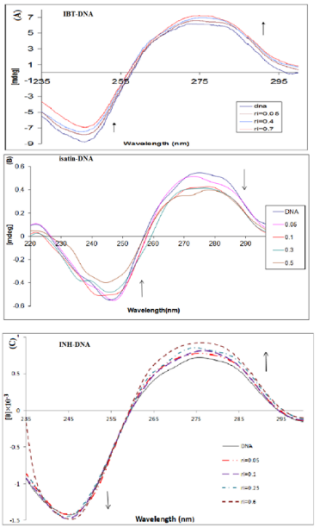
نتایج و بحث

طیفهای جذبی داروها بررسی شد که غلظت دارو 10^{-6} مولار می باشد با افزایش پی در پی DNA کاهشی در شدت جذب داروها نشان داده شده است که نشان دهنده برهمکنش DNA و داروها است. هیچ جابجایی قرمز و نقطه ایزوبستیک در طیف های جذبی مرئی isatin مشاهده نشد. یک واکنش خاموش شدن قوی فلوئوسانس isatin با DNA مشاهده شد و ثابتهای پیوندی Kf DNA - isatinو تعداد جایگاههای پیوندی n در ۲۹۷ درجه کلوین محاسبه شد که بترتیب ۱۰۵ × ۵/۸ و ۱/۴۲ بود. پارامترهای ترمودینامیکی، تغییر آنتالپی ΔH و تغییر آنتروپی ΔS طبق معادله وانت هوف محاسبه شد که ۲۷/۲۲ کیلوژول/مول و۲۰۱ژول/مول کلوین بود که نشان می دهد واکنش بطور اصلی آنتروپی جلوبرنده است ویسکوزیته DNA و نتایج خاموش شدن پدید پیشنهاد می کند که isatin درون جفت بازهای DNA اینترکلیت نمی شود و تک رشته DNA (SS-DNA) یک اثر خاموش کننده قوی روی isatin در مقایسه با DNA دو رشته(ds-DNA) دارد. طیف های دو رنگ نمایی دورانی DNA نشان دهنده تغییرات عمیق کانفورماسیونی در مارپیچ DNA است همه نتایج نشان می دهد که isatin از طریق groove binder با DNA برهمکنش می کند .مولکول IINH می تواند در بین جفت بازهای DNA اینترکلیت شود که توسط شواهد زیر ثابت می شود: هیپوکرومیسم در طیف جذبی uv ازIINH ، تغییرات طیف دورنگ نمایی دورانی القا شده، افزایش شدید در ویسکوزیته DNAو افزایش در فلوئورسانس محلول DNA-MB در حضور افزایش مقدار IINH که نشان دهنده آن است که IINH قادر به آزاد کردن MB اینترکلیت شده کامل است. علاوه بر آن، آنتالپی

و آنتروپی از واکنش بین IINH و CT-DNA نشان می دهد که واکنش آنتالپی مطلوب است(H=-30.18Kj/mol, ΔS=-20.46j/mol KΔ). که شاهد دیگری که IINH قادر به اینترکلیت در جفت بازهای DNA است . IBTتوسط اینترکلیت شدن در DNA پایدار شده است (ثابت پیوندی آن ($K_{IBT-DNA}$=1.03×105 است و رنگ نترال رد را از کمپلکس NR-DNA در یک واکنش رقابتی با استفاده از طیف سنجی مرئی uv جایگزین می کند. ثابت های پیوندی Kf و تعداد جایگاههای پیوندی n=1 ازIBT با DNA توسط روش خاموش کردن فلوئورسانس در دماهای مختلف بدست آمد. علاوه بر آن آنتالپی و آنتروپی واکنش بین IBT و DNA نشان می دهد که واکنش آنتالپی مطلوب آنتروپی نامطلوب است (ΔH=-49.87Kj/mol, ΔS=-75.152j/molK) و افزایش ویسکوزیته از محلول DNA شاهد دیگری است که نشان می دهد که مولکول IBT قادر به اینترکلیت در جفت بازهای DNA است.



شکل ۱- تغییرات ویسکوزیته DNA در اثر افزایش دارو ها



شکل ۲- تغییرات طیف CD از DNA در اثر برهمکنش با isatin و مشتقاتش

نتیجه‌گیری

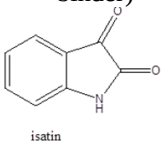
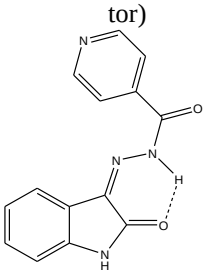
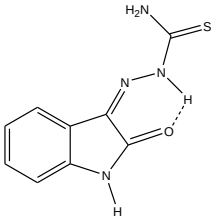
به دلیل اینکه isatin و مشتقات هیدرازونی آن فعالیتهای بیولوژیکی زیادی دارند و به عنوان ضدسرطان مورد استفاده قرار می گیرند لذا بررسی برهمکنش انها با DNA منطقی به نظر می رسد چرا که در صورت برهمکنش انها با DNA می توان مکانیسم پیشنهادی برای خواص دارویی آن پیشنهاد داد. بررسی تغییرات ساختاری DNA در حضور isatin و مشتقات هیدرازونی آن با استفاده از روشهای اسپکتروسکوپی، ویسکوزیمتری، فلورسانس، دورنگ نمایی دورانی انجام می شود. مقایسه بین شدت ثابت های پیوندی با استفاده از UV نتیجه می دهد که IBT-DNA(1.03×10^5) ≈ IIINH-DNA (1.0×10^5) بزرگتر از isatin-DNA($7.34\times10^4M^{-1}$) است که به نظر منطقی می رسد از آنجایی که IIINH, IBT ناحیه مسطح بزرگتر و سیستم الکترونی π گسترده تر از isatin دارد. که باعث می شود که IIINH, IBT بطور عمیقتر داخل DNA نفوذ کنند و خیلی قویتر با جفت بازهای DNA برهمکنش داشته باشند. این داده ها نشان می دهد که داروی اینترکلیت شده اثر مهمتر روی قدرت پیوندی DNA دارد. باید توجه شود که احتمال اینترکلیت شدن مشتقات ایندول (isatin) بین جفت بازهای DNA کم است بطور اصلی بخاطر نیروهای برهمکنش کم موثر بین هسته ایندول و بازهای DNA است.

منابع

[1] Chiyanzu, I., Hansell, E., Gut, J., Rosenthal, P.J., McKerrow, J.H., and Chibale, K.Synthesis and evaluation of isatins and thiosemicarbazone derivatives against cruzain, falcipain-2 and rhodesain. *Bioorg .Med. Chem. Lett.*, **2003**, 13, 3527–3530.

[2] Glover, V., Halket, J.M., Watkins, P.J., Clow, A., Goodwin, B.L., and Sandler, M. Isatin: identity with the purifieden-dogenous monoamineoxidase inhibitor tribulin. *J. Neurochem.*, **1988**, 51, 656–659.

جدول ۱. داده های ترمودینامیکی و ثابت های پیوندی isatin و مشتقات سنتزی شده آن با DNA با استفاده از قلورسانس

Intercalator & groove binder	T(K)	K_f	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH(kJ mol^{-1})	ΔS(J mol^{-1} K^{-1})
Isatin (groove binder)  isatin	277	1.9×10^5	-28.35	+27.42	+201.35
	288	3.1×10^5	-30.56		
	298	5.0×10^5	-32.57		
	310	6.3×10^5	-34.99		
INH(intercalator) 	277	4.7×10^4	-24.519	-30.187	-20.46
	288	2.2×10^4	-24.294		
	298	1.7×10^4	-24/.89		
	310	1.1×10^4	-23.844		
IBT(intercalatore) 	290	1.04×0^5	-71.664	-49.87	-75.152
	298	7.52×0^4	-72.265		
	303	4.77×0^4	-72.641		
	310	2.82×0^4	-73.167		

isatin and benzoisatin hydrazones, *Pharm. Chem. J.*, **2006**, 40, 15-22.

[3] Bhattacharya, S.K., Mitra, S.K., and Acharya, S.B. anxiogenic activity of isatin, a putative biological factor, in rodents. *J. Psychopharmacol*., **1991**, 5, 202–206.

[4] Rodríguez-Argüelles, M.C., Cao, R., García-Deibe, A.M., Pelizzi, C., Sanmartín-Matalobos, J., and Zani, F. (2009). Antibacterial and antifungal activity of metal(II) complexes of acylhydrazones of 3-isatin and 3-(N-methyl)isatin, *Polyhedron*., **2009**, 28, 2187–2195.

[5] Patel, A., Bari, S., Talele, G., Patel, J., and Sarangapani, M. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Isatin Derivatives, *Iran. J. Pharma. Res.*, **2006**, 4, 249-254.

[6] Vine, K.L., Matesic, L., Locke, J.M., Ranson, M., and Skropeta, D. Cytotoxic and anticancer activities of isatin and its derivatives: a comprehensive review from 2000–2008. *Anticancer Agents Med. Chem.*, **2009**, 9, 397–414.

[7] Webber, S.E., Tikhe, J., Worland, S.T., Fuhrman, S.A., Hendrickson, T.F., Matthews, D.A., Love, R.A., Patick, A.K., Meador, J.W., Ferre, R.A., Brown, E.L., DeLisle, D.M., Ford, C.E., and Binford, S.L. Design, synthesis, and evaluation of nonpeptidic inhibitors of human rhinovirus 3Cprotease. *J. Med. Chem*., **1996**, 39, 5072–5082.

[8] Cane, A., Tournaire, M.C., Barritault, D., and Crumeyrolle-Arias, M. The endogenous oxindoles 5-hydroxyoxindole and isatin are antiproliferative and proapoptotic. *Bio. Chem. Biophys. Res. Commun*., **2000**, 276, 379–384.

[9] Glover, V., Halket, J.M., Watkins, P.J., Clow, A., Goodwin, B.L., and Sandler, M. Isatin: identity with the purifieden-dogenous monoamine oxidase inhibitor tribulin. *J. Neurochem*., **1988**, 51, 656–659.

[10] Narasimhan,B., Kumar, P., and Sharma, D. Biological activities of hydrazide derivatives in the new millennium, *Acta Pharma. Sci*., **2010**, 52, 169-180.

[11] Li, Y.-h., Wang, B.-d., Yang, Z. –Y. Infrared and DNA-binding on ultraviolet and fluorescence spectra of new copper and zinc complexes with a naringenin Schiff-base ligand, *Spectrochim. Acta Part A*., **2007**, 67, 395–401.

[12] Karpenko, A.S., Shibinskaya, M.O., Zholobak, N.M., Olevinskaya, Z.M., Lyakhov, S.A., Litvinova, L.A., Spivak, M.Ya., and Andronati, S.A. Synthesis, DNA-binding, and Interferon-inducing properties of

Review on the interaction of isatin and synthesized hydrazone derivatives of isatin with deoxyribonucleic acid

Parvaneh Pakravan[a]*
[a] *Department of Chemistry, Zanjan Branch, Islamic Azad University, Zanjan, Iran*

Abstract*:*

The interactions of native calf thymus DNA (CT-DNA) with isatin and two of its synthetic derivatives (isatin-3-isonicotinylhydrazone, IINH and isatin-β-thiosemicarbazone, IBT) at physiological pH were studied. The interactions were investigated using spectrophotometric, spectrofluorometric, competition experiment, circular dichroism (CD) and viscosimetric techniques. All these results indicate that isatin interacts with CT-DNA via a groove binding mode. IINH molecule could intercalate between base pairs of DNA as is evidenced by: hypochromism in UV absorption band of IINH, induced CD spectral changes, sharp increase in specific viscosity of DNA, and increase in the fluorescence of methylene blue (MB)-DNA solution in the presence of increasing amounts of IINH which indicates that it is able to release the intercalated MB completely. The IBT is stabilized by intercalation in to the DNA, and displaces the Neutral Red (NR) dye from the NR–DNA complex in a competitive reaction by using UV–Vis spectroscopy. The changes in the DNA viscosity is other evidence to indicate that the IBT is able to intercalate in to the DNA base pairs.

Keywords: CT-DNA; Isatin-β-thiosemicarbazone; Isatin-3-isonicotinylhydrazone; Intercalation; Groove binding

*Corresponding author: pakravanparvaneh@yahoo.com

اندازه گیری غلظت یونهای فلزات سنگین سرب، روی، مس، کبالت و نیکل در آب چشمه های آب آشامیدنی منطقه کلاردشت و مقایسه با استانداردهای جهانی

اسفندیار تقوی

دانشگاه آزاد اسلامی - واحد چالوس - گروه علوم پایه

چکیده: *سلامت آب های آشامیدنی نقش اساسی در سلامت انسان و محیط زیست دارد. براین اساس نهادهای ملی و بین المللی استاندارد های اجباری یا ترجیهی را برای پایش سلامت این آب ها ارائه می دهند. در مناطق روستایی اغلب کشورها از جمله ایران چشمه ها منبع اصلی تامین آب آشامیدنی هستند. بر این اساس پایش این آبها از نظر سازگاری با استانداردهای سلامت از اهمیت فراوانی برخوردار می باشد. در این تحقیق مقادیر غلظت یون سرب، روی، مس، کبالت، نیکل در آب ده نمونه از چشمه های آب آشامیدنی منطقه کلاردشت اندازه گیری و با استانداردهای معتبر جهانی مقایسه شده است. نمونه برداری آب چشمه ها در محل چشمه و یا از شبکه لوله کشی کوتاهی که برای چشمه های غیر قابل دسترس تامین شده انجام شده است. pHنمونه ها بلافاصله در محل اندازه گیری شده اند. برای تثبیت غلظت فلزات سنگین تا زمان اندازه گیری، با افزایش نیتریک اسید غلیظ، pH نمونه ها در حد زیر۲ تثبیت شده است. اندازه گیری غلظت فلزات سنگین با دستگاه ICP انجام شده است. مقایسه مقادیر غلظت یون های همه فلزات سنگین مورد مطالعه در همه نمونه های پایین تر از حد مجاز اعلام شده در استانداردهای WHO, EPA و EU می باشد. تنها در یکی از نمونه ها مقدار سرب بیش از مقادیر مجاز و استاندارد است. با توجه به اینکه چشمه مورد نظر دور از دسترس بوده و در بین چشمه های تامین کننده آشامیدنی اهالی جایگاهی ندارد، می توان نتیجه گرفت که از میان منابع آبی مورد چشمه هایی که منابع اصلی تامین آب آشامیدنی منطقه کلاردشت را تشکیل می دهند از نظر میزان فلزات سنگین مورد نظر کالا با استانداردهای معتبر در خصوص آب های آشامیدنی سازگار هستند و از این نظر قابل استفاده هستند*

واژه های کلیدی: *آب آشامیدنی، کلاردشت، فلزات سنگین، حد مجاز*

مقدمه

آب به عنوان مایه حیات بشری بیش از ۷۰٪ کره زمین را در بر گرفته است. هر چند کشور ما در زمره مناطق کم آب جهان بشمار می آید ولی خوشبختانه مناطقی در ایران وجود دارد که سرشار از منابع آبی زیر زمینی و سطحی است. یکی ازمناطقی که چشمه سارهای فراوانی را در خود جای داده منطقه ییلاقی و بسیار زیبای " کلاردشت" در غرب استان مازندران است که در جنوب شهرستان چالوس در دامنه های شمالی البرز واقع شده است. در این منطقه چشمه سارهای متعددی وجود دارد که تعداد زیادی از آنها همچنان به عنوان منابع تامین آب شرب مطرح هستند. با توجه

taghavi_esfandiar@yahoo.com

به اینکه علت بسیاری از بیماری ها و ناراحتی ها استفاده از آب ناسالم است سازمان های ملی و جهانی استانداردهایی را برای آب سالم و بهداشتی ارائه می دهند[۱] ،[۲]. بنابراین ترکیب آب هر منبع باید تحت آزمایش های مناسب قرار گرفته و با استاندارد های معتبر مقایسه شود. ازجمله پارامترهای مهم در منبع آب آشامیدنی مقادیر غلظت فلزات سنگین می باشد. در مراجع مختلف تعاریف متفاوت برای اصطلاح فلزات سنگین ارائه شده است [۳]،[۴]. اما آنچه در بین تمامی این تعاریف مشترک است فلزاتی را شامل می شود که به صورت عنصری یا ترکیب مورد نیاز موجودات زنده هستند. ازآن جمله آهن، روی ، کبالت، منگنز، مولیبدن و مس که علیرغم نیاز موجودات زنده به آنها، دریافت مقادیر زیادی زیادی از آنها می تواند مضر باشد[۵]. در این تحقیق اندازه گیری یونهای فلزات سنگین سرب، روی، مس، کبالت و نیکل مد نظر بوده است.

با توجه به اهمیت آب، پژوهش های گسترده ای در خصوص کیفیت و طبقه بندی آن انجام شده است. در بین پژوهش های فراوان در ایران به عنوان نمونه می توان به " بررسی تغییرات غلظت ازت و فسفر و برخی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در دریاچه ی پشت سد کرخه" توسط هوشنگ پرهام و همکاران[۶] و "مقایسه میزان فلزات سنگین(Hg, Zn, Cu, Pb, Cd) در آب، رسوبات و بافت نرم دو کفه ای های آنودونت تالاب انزلی " توسط آریا اشجع اردلان و همکاران [۷] و همچنین " بررسی غلظت فلزات سنگین در آب، خاک و گیاهان مرداب گاوخونی توسط مرضیه وحید دستجردی و همکاران[۸] اشاره نمود. از میان پژوهش های گسترده در خارج از کشور نیز می توان ارزیابی کیفیت چشمه های آب شرب منطقه پیتستی رومانی[۹] و بررسی کیفیت آب چشمه فلورسبد درمنطقه بلوم فانتین آفریقای جنوبی و مقایسه آن با آب های زیر زمینی این منطقه[۱۰] اشاره نمود.

بخش تجربی

ایستگاه های نمونه برداری

در این تحقیق ده چشمه که از منابع اصلی تامین آب مردم منطقه کلاردشت هستند انتخاب شده اند. این چشمه ها براساس میزان استفاده از آنها و رعایت توزیع متناسب جغرافیایی انتخاب شده اند. این چشمه ها شامل چشمه " پیرزن لات" ، "زورنماسنگ" و "لاروسر" که هر سه در بالادست روستای "رودبارک" در پای کوه های البرز واقع شده اند. آب هر دوی این چشمه ها توسط لوله های پلی اتیلن به منبع ذخیره منتقل می شوند. نمونه برداری ازچشمه زورنماسنگ از آبی که بصورت خام از انشعابی که در پایین دست چشمه برای استفاده رهگذران و کوه نوردان عبوری خارج می شود برداشته شده است. آب نمونه لاروسر نیز در محلی قبل از ورود به منبع ذخیره برداشته شده است. نمونه دیگر چشمه پیرزن لات در همین منطقه است که دور از دسترس اهالی بوده و مورد استفاده شرب چندانی ندارد. نمونه آب این چشمه از محل چشمه بصورت خام جمع آوری شده است. نمونه چهارم آب چشمه روستای "واحد" است که بصورت خام از خروجی یکی از لوله ها که آب را بصورت آزاد در دسترس قرار می دهد جمع آوری شده است.. چشمه بعدی در بالا دست روستای " کلنو" قرار دارد. نمونه خام از خروجی لوله ای که اب چشمه را منتقل می کند برداشته شده است. نمونه ششم چشمه ای در روستای " مکارود" معروف به "بابا "خیراله" است. آب این نمونه بصورت خام از محل چشمه جمع آوری شده است. هفتمین نمونه چشمه روستای " کُلمه" که آب آن از محل چشمه بصورت خام جمع آوری شده اند. نمونه هشتم چشمه روستای" شگرکوه " معروف به " گرمخانه" است. نمونه از لوله ای که آب آنرا به پایین دست هدایت می کند بصورت خام جمع آوری شده اند. نهمین نمونه چشمه ای در روستای دیمو در بلندی های مشرف به دشت کلاردشت است که بصورت خام از محل چشمه برداشته شده است. آخرین نمونه نیز از چشمه روستا سرکاء برداشته شده است. برای جمع آوری و نگهداری نمونه ها از ظروف پلی اتیلن(HDPE) استفاده شده است. ظروف چند بار توسط محلول رقیق شوینده شستشو شده اند. سپس با آب یون زدایی شده چندین بار آب کشی شده اند. قبل از نمونه برداری نیز ظروف چند بار با آب خود نمونه مورد نظر آب کشی شده اند. برای تثبیت غلظت یون های فلزی تا زمان اندازه گیری pH نمونه ها با اسید نیتریک غلیظ در زیر ۲ تثبیت شده است[۱۱].

اندازه گیری

اندازه گیریpH تمام نمونه ها در محل چشمه ها بلافاصله پس نمونه برداری انجام شده است. دستگاه مورد استفادهpH متر دیجیتالیEDT مدل 353 GP می باشد. اندازه گیری سرب, روی، جیوه و ارسنیک توسط دستگاه ICP انجام شده است. بدین منظور نمونه های پس از تثبیت pH به شرکت Acme labs در کشور کانادا ارسال شده اند. این نمونه ها طبق پکیج 2c با job number: Van10003161.1 اندازه گیری شده اند. کد نمونه ها ی آب مورد مطالعه در گزارش ارسالی از طرف شرکت Acme labs در جدول(۱) ارائه شده است.

نمونه	پیرزن لات	زورنماسنگ	لاروسر	واحد
کد	667-K1	668-K2	669-K3	670-K4
نمونه	کلنو	مکارود	گلمه	شگرکوه
کد	671-K5	672-K6	673-K7	674-K8
نمونه	دیمو	سرکاء		
کد	D1	S1		

جدول(۱) کد نمونه های چشمه های آب

نتایج و بحث

مقادیر مجاز یون های سرب، روی، ارسنیک و جیوه مطابق استانداردهای سازمان بهداشت جهانی(WHO) و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا(EPA) در آب آشامیدنی جهت مقایسه با مقادیر این یون ها در نمونه های مورد مطالعه در جدول(۲) ارائه شده است. تمامی مقادیر ارائه شده بر حسب قسمت در بیلیون (ppb) گزارش شده اند.

یون / استاندارد	سرب (Pb)	روی (Zn)	کبالت (Co)	نیکل (Ni)	مس (Cu)
WHO	10	3000	-	20	2000
EPA	15	5000	50	20	2000

جدول(۲) مقادیر مجاز یونهای مورد مطالعه در آب های آشامیدنی طبق استانداردها (برحسبppb).

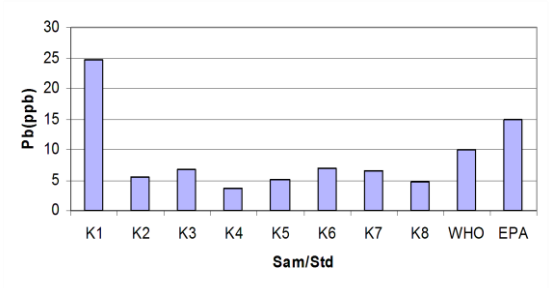
نتایج حاصل از اندازه گیری ها برای نمونه های مورد مطالعه نیز در جدول (۳) ارائه شده است.

نمونه (کد نمونه)	سرب (Pb)	روی (Zn)	کبالت (Co)	نیکل (Ni)	مس (Cu)
پیرزن لات (667-K1)	24/6	14/0	0.2	2.5	3.8
زورنماسنگ (668-K2)	5/5	5/8	0.08	0.3	1.3
لاروسر (669-K3)	6/8	644/8	0.13	0.7	86.5
واحد (670-K4)	3/7	7/0	0.06	0.5	1.2
کلنو (671-K5)	5/2	8/4	0.09	<0.2	6.3
مکارود (672-K6)	7/0	61/9	0.11	2.5	75.2
گلمه (673-K)	6/6	60/5	0.13	1.0	92.3
شگرکوه (674-K8)	4/7	9/1	0.17	<0.2	2.0
دیمو (S1)	0.5	7.0	0.02	<0.01	1.3
سماء (D1)	0.6	33.1	<0.02	<0.01	1.6

جدول(۳) مقادیر یونهای مورد مطالعه در نمونه های آب (بر حسب ppb)

نتیجه‌گیری

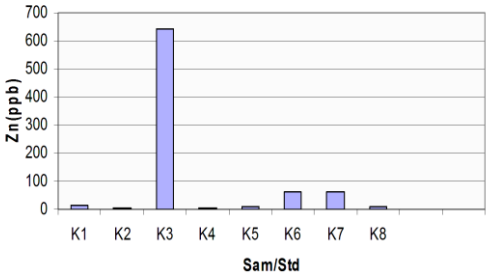
بر اساس داده های جدول(۳) و مقایسه آنها طبق نمودار(۱) در خصوص مقادیر سرب نمونه K1 دارای بیشترین مقدار و نمونه K4 دارای کمترین مقدار سرب در مقایسه با سایر نمونه ها می باشد مطابق نمودار (۱) مقایسه مقادیر سرب در آب چشمه های مورد مطالعه با استاندارد های جهانی نشان می دهد که مقدار این فاکتور در آب تمامی چشمه های مورد مطالعه غیر از نمونه K1 کمتر از حد استاندارد ها می باشد. مقدار سرب در نمونه K1 بیش از دو برابر حد استاندارد ها می باشد . به این ترتیب می توان گفت که تمامی چشمه های مورد مطالعه غیر از نمونه K1 منابع مناسبی برای شرب از نظر مقدار سرب می باشند. با توجه به اینکه نمونه K1 دور از دسترس بوده و به هیچ عنوان به عنوان منبع آب شرب اهالی مورد توجه نمی باشد، می توان نتیجه گرفت چشمه های تامین کننده آب آشامیدنی منطقه کلاردشت از نظر میزان سرب کاملا با استانداردهای جهانی سازگار است.



نمودار (۱) مقایسه مقادیر سرب در نمونه ها و استانداردها

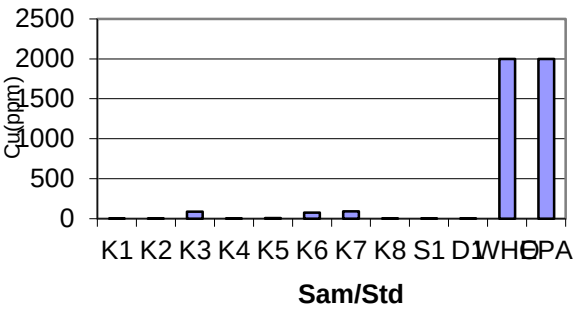
در خصوص غلظت روی طبق داده ای جدول (۳) و مقایسه آنها در نمودار (۲) نمونه K3 دارای بیشترین مقدار یون روی و نمونه K2 کمترین مقدار این یون در میان چشمه های مورد مطالعه را دارا می باشد. مقایسه این مقادیر با استانداردهای مجاز طبق جدول (۲) نشان می دهد که مقادیر یون روی در نمونه بسیار پایین تر استانداردهای مورد مقایسه است.

بر این اساس چشمه های تامین کننده آب شرب منطقه کلاردشت از نظر میزان روی کاملا با استانداردهای جهانی سازگار می باشد.



نمودار (۲) مقایسه مقادیر روی در نمونه ها

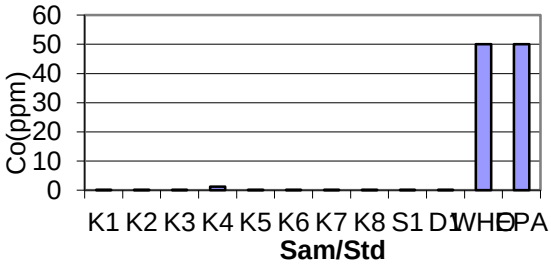
مطابق نمودار (۳) نمونه K3 بیشترین و نمونه K2 کمترین مقدار مس را دارد. مقایسه این مقادیر با مقادیر استاندارد های مورد نظر نشان می دهد که مقادار مس د رنمونه های مورد مطالعه از حد مجاز بسیار پایین تر است.



نمودار (۳) مقایسه مقادیر مس در نمونه ها

بر این اساس چشمه های تامین کننده آب شرب منطقه کلاردشت از نظر میزان مس کاملا با استانداردهای جهانی سازگار می باشد.

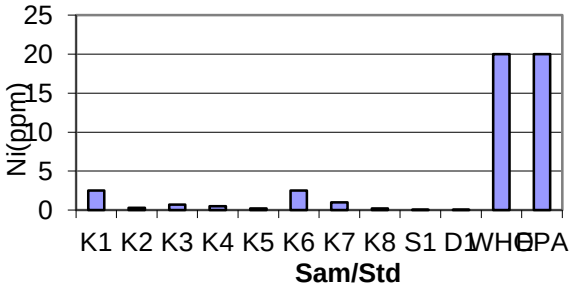
در خصوص یون کبالت مطابق نمودار (۴) نمونه K3 بیشترین مقدار از این آلاینده را در خود دارد ، در حالی که نمونه S1 حاوی کمترین مقدار این یون در مقایسه با سایر نمونه هاست.



نمودار (۴) مقایسه مقادیر کبالت در نمونه ها

مقایسه این مقادیر با استاندارد های نشان می دهد که در کلیه نمونه مفادیرکبالت از حد مجاز پایین تر است. و این نمونه ها بعنوان آب شرب در خصوص مقدار کبالت مناسب هستند.

مطابق نمودار (۵)، مقایسه مقدار آلاینده نیکل در نمونه ها نشان می دهد که نمونه های K1 و K6 بیشترین مقادیر و نمونه های S1 و D1 حاوی کمترین مقدار آلاینده نیکل در نمونه های هستند.



نمودار (۵) مقایسه مقادیر نیکل در نمونه ها

در نهایت می توان نتیجه گرفت آب چشمه های تامین کننده آب شرب مردم کلاردشت از نظرغلظت یون های مورد مطالعه کاملا با استاندارد های سازمان بهداشت جهانی و سازمان حفظت

محیط زیست امریکا سازگار بوده و از این نظر برای شرب کاملا مناسب می باشد.

تقدیر و تشکر

در اینجا لازم می دانم مراتب قدردانی و سپاس خود را از مساعدت های رئیس و معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی- واحد چالوس در تامین اعتبار مالی این پروژه ابراز نمایم. همچنین از جناب آقای سعید مجلج نژاد به خاطر راهنمایی و همراهی شان در انتخاب و نمونه برداری از تعدادی از چشمه ها تشکر و قدردانی به عمل می آید.

منابع

[1]http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf4 may 2011].
[2]http://water.epa.gov/drink/contaminants/basic information/[4 may 2011].
[3] Hawley's Condenced chemical fictionary. 14 ht edn.Richard J. Lewis,Sr. John Wiley & Sons Inc.
[4]Hazards of heavy metal contamination. Lass Jarup British Medical Bultein 2003;68: 167-182.
[5]http://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_metal_(chemistry)[4 may 2011].
[۶] هوشنگ پرهام و همکاران ، بررسي تغييرات غلظت ازت و فسفر و برخي پارامترهاي فيزيكي و شيميايي در درياچه ي پشت سد كرخه، نشريه تخصصی مجله علوم دانشگاه شهید چمران شماره ۱۷، قسمت ب ، تابستان۱۳۸۶
[۷] آريا اشجع اردلان و همكاران ، مقايسه ميزان فلزات سنگين (Hg, Zn, Cu, Pb, Cd) در آب، رسوبات و بافت نرم دو كفه اي هاي آنودونت تالاب انزلي ، نشريه تخصصی پژوهش و سازندگي در امور دام و آبزيان، شماره ۷۳، زمستان ۱۳۸۵ .
[۸] – سعيد شنبه و همكاران، بررسي غلظت فلزات سنگين در آب، خاك و گياهان مرداب گاوخوني، مجله بهداشت و سلامت,سال دوم, شماره اول, بهار ۱۳۸۵
[9] A.D.Toma The evaluation of the quality of the drinking spring waters in Pitesti regarding their total hardness., Romanian Reports in Phisics, Vol. 56, No. 2, P. 306-316, 2004.
[10] RM Douglas.The quality of the Florisbad spring-water in relation to the quality of the groundwater and the effects of rainfall.,Water SA Vol. 27 No. 1 January 2001.
[11] Annual Book of ASTM D3694 - 96(2004) Standard Practices for Preparation of Sample Containers and for Preservation of Organic Constituents.

Determination of Lead, Zink, Copper, Cobalt and nickel heavy metal ions concentration, in the drinking water springs of Kelardasht and comparing with the international standards

Esfandyar Taghavi
Islamic Azad University, branch of Chalus

Abstract*:*

Heavy metals are of dangerious contaminantas of drinkining water[1].Becaouse of this, monitoring these contaminants in drinking water supplies is of great importance. In this research, sampleling is done on 10 prevalent drinking water springs of Kelardasht region, in west Mazandaran. Then Lead, Zink, Copper, Cobalt and nickel heavy metal ions concentration are determined. By increasing nitric acid, the samples` pH was fixed on the number less than 2[2]. Concentrations are determined with ICP and the results are compared with international standards.

In all these samples, concentration of the ions were less than WHO[3] and EPA[4] drinking water standards. Just in one of the sampels, Lead concentration is higher than the standards. Because of inaccessibility, the spring is not frequently used as a drinking water supply. So it can be concluded that concentration of the heavy metal ions in the springs supplying the drinking water of Kelardasht, is compatible with the international standards. **Keywords:** Heavy metal, Drinking water, Kelardasht

*Corresponding author: taghavi_esfandiar@yahoo.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

نانوذرات اکسیدهای روی– مس و سرب به عنوان کاتالیست قابل بازیافت و استفاده مجدد در سنتز مشتقات ۱،۲،۳–تری آزول

مصدق کشاورز*[۱]

۱- دانشکده نفت و گاز، دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران.

چکیده: *در این کار تحقیقاتی، نانو ذرات اکسیدهای روی- مس و سرب (ZnO-CuO-PbO.NPs) تهیه شد. این کاتالیزور توسط SEM و XRD و IR مورد شناسایی قرار گرفت. اندازه ذرات این نانوکامپوزیت بر اساس تصویر SEM در حدود ۳۰-۴۰ نانومتر تخمین زده شد. پس از شناسایی این نانوکامپوزیت به عنوان کاتالیزور در سنتز مشتقات ۱،۲،۳-تری آزول از واکنش میان آزیدهای آلی و آلکینهای انتهایی مورد استفاده قرار گرفت. این کاتالیست قابل بازیافت زمانهای واکنش را به طور چشمگیری کاهش داد. مزیت مهم این روش قابلیت استفاده از حلال ارزان قیمت و سبز آب در واکنش می‌باشد که این روش را به حالت ایده‌ال اصول شیمی کلیک نزدیکتر کرده است.*

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، تری آزول، کلیک شیمی،آلکین انتهایی، آزید آلی.*

مقدمه

ترکیبات ۱،۲،۳- تری آزول خواص بیولیژیکی متعددی نظیر ضد حساسیت و ضد میکروب دارند. همچنین به عنوان داروی ضد ایدز استفاده می‌شوند. بسیاری از این ترکیبات به عنوان رنگ، مواد فتوگرافیکی و ضد خوردگی کاربرد دارند. شارپلس روشی برای سنتز این ترکیبات ارائه کرد که از واکنش میان گونه آزید و گونه آلکین انتهایی در حضور کاتالیست Cu(I) انجام می-پذیرد. گونه فعال کاتالیزوری Cu(I) می‌تواند از احیای سولفات مس(II) در حضور کاهنده‌هایی نظیر سدیم آسکوربات، اکسیداسیون مس فلزی و یا از واکنش تسهیم نامتناسب مس فلزی و Cu(II) تولید و استفاده گردد[۱-۳]. ولی استفاده از Cu(I) به صورت مستقیم، کمتر گزارش شده است زیرا پایداری ترمودینامیکی پایینی دارد و مشاهده شده است که گاهی اوقات منجر به تولید محصول جانبی آلکین جفت شده در طول واکنش میگردد[۴]. در طی این واکنش سدیم آزید اضافی و کاتالیست در مراحل استخراج هدر می‌روند. برای حل این مشکلات گزارشاتی مبنی بر قرار دادن این کاتالیست بر روی بعضی بسترها نظیر کربن فعال، زئولیت، پلیمرهای آمین دار و سیلیکاژل استخلاف‌دار شده توسط آمین ارائه شده است که نه تنها مشکل ناپایداری ترمودینامیکی مس یدید را حل کرده بلکه آن را فعالتر و قابل بازیافت نیز میکند[۵-۷]. به دلیل کاربردهای مهم این ترکیبات از یک طرف و از طرف دیگر به دلیل هدر کاتالیست در طی این واکنش چند مرحله‌ای و دشواریهایی که در طی فرایندهای استخراج محصولات وجود دارد، در این پروژه تحقیقاتی روشی جدید معرفی میشود که قادر باشد مراحل را به حداقل رسانیده و در یک مرحله این واکنش را انجام دهد و کاتالیست مس جلوگیری کند تا این مواد در واکنشهای بعدی

* نویسنده مسئول: Email: chem.mosadegh@gmail.com .

مجددا استفاده گردند. تلاش بر این مهم خواهد بود تا نانو کامپوزیت اکسید مس، روی و سرب تهیه و پس از شناسایی به عنوان کاتالیست جدید ناهمگن قابل بازیافت برای سنتز ترکیبات تری آزول در حلال مناسب استفاده شود.

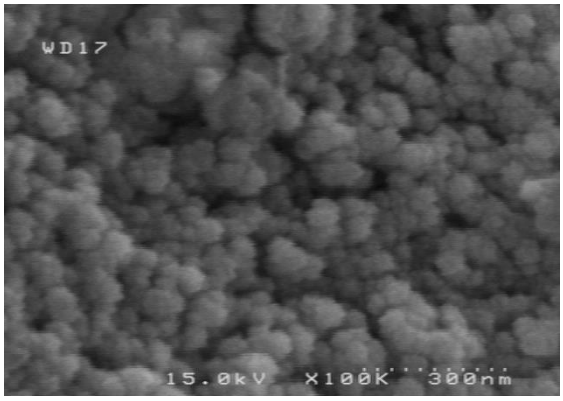
بخش تجربی

ابتدا ۵۰ میلی لیتر آب مقطر درون یک بالن سه دهانه ۲۰۰ میلی لیتری مجهز به یک همزن مغناطیسی ریخته و مقدار ۱۰میلی لیتر از $ZnCl_2, CuCl_2, PbCl_2(0.01\ M)$ به آن اضافه کرده سپس به آرامی و قطره قطره محلول ۱ مولار اسید استیک را درون محلول ریخته تا P^H تنظیم گردد. در ادامه محلول توسط حبابهای گاز N_2 به مدت ۲۰ دقیقه اشباع می شود. و سپس ۱۰ میلی لیتر از ۲-(دی متیل آمینو) اتان تیول(۰/۰۵مولار) به بالن اضافه نموده بعد از سپری شدن ۱۰ دقیقه، مقدار ۱۰ میلی لیتر از تیواستامید(۰/۰۱ مولار) به محلول اضافه شد و اجازه داده می شود تا مخلوط واکنش تحت شرایط گاز نیتروژن به خوبی هم زده شود، مخلوط را به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) نگه داشته و بعد از ۳۰ دقیقه رسوب قهوه ای کم رنگ مشاهده شده که مربوط به تشکیل نانو ذرات ZnO-CuO-PbO می باشد. سپس به یک بالن ته‌گرد حاوی همزن مغناطیسی بنزیل‌هالید(۱ mmol)، NaN_3 (۱/۱ mmol، ۰/۰۷۱ گرم)، آلکین انتهایی(۱mmol)،کاتالیست نانوکامپوزیت ZnO-CuO-PbO.NPs (۰/۱ گرم)، سدیم آسکوربات (۰/۰۳ گرم) و آب مقطر(۵ mL) اضافه شد و واکنش تحت شرایط تقطیر برگشتی به کمک TLC (*n*-هگزان/ اتیل‌استات ۱:۴)دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش (جدول ۳-۶)، مخلوط واکنش صاف شده و سپس روی صافی با استون(۳×۵ mL) شسته شد و حلال استون تحت خلاء تبخیر شد. تری‌آزول حاصله صاف شده و با آب مقطر شستشو سپس جمع‌آوری گردید. محصول برای خالص‌سازی بیشتر در محلول اتانول/آب (۳:۱) متبلور شد.

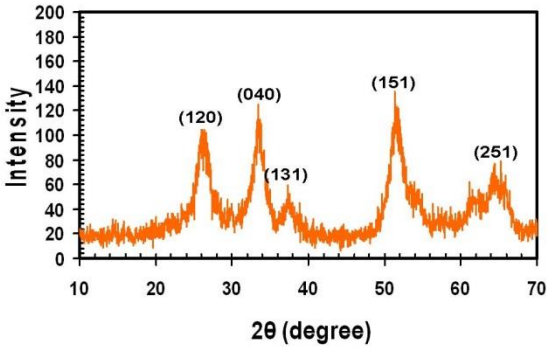
کاتالیست بازیافت شده با استونیتریل داغ شستشو داده شد و پس از خشک کردن در دمای ۶۰ درجه آون در واکنش های مشابه بالا مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

نتایج و بحث

متن تصویر SEM نانوکامپوزیت ZnO-CuO-PbO.NPs نشان می‌دهد که اکسیدهای مس، روی و سرب به طور همگن و یکنواختی بر توزیع و تثبیت شده اند (شکل ۱). بر اساس تصاویر SEM اندازه نانوذرات حدود ۳۰-۴۰ نانومتر میباشد. پیک‌های تیز طیف XRD که مربوط به حضور نانو ذرات اکسید مس، روی و سرب میباشند حضور این اکسیدها را را در ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده به اثبات می‌رسانند (شکل ۲).



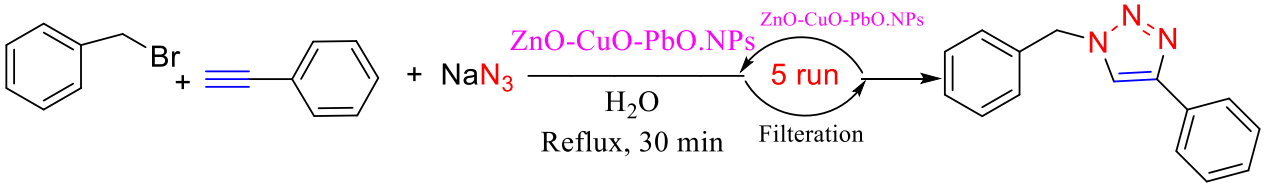
شکل ۱- تصویر SEM نانوکامپوزیت ZnO-CuO-PbO.NPs

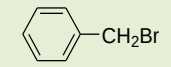
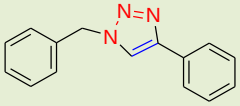
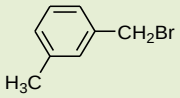
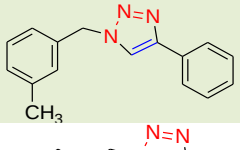
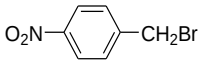
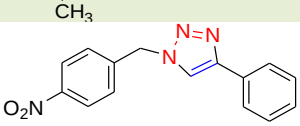
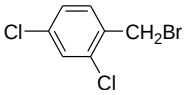
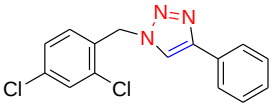


شکل ۲- تصویر XRD نانو ذرات اکسیدهای روی-مس و سرب

واکنش افزایش حلقوی میان آزید و آلکین انتهایی تسریع شونده توسط مس (CuAAC)میان بنزیل‌برمید، سدیم آزید و

جدول ۱ - واکنش CuAAC میان بنزیل‌هالیدها، آلکین‌های انتهایی و سدیم آزید در حضور کاتالیست ZnO-CuO-PbO.NPs در حلال آب



ردیف	بنزیل‌هالید	محصول	زمان (دقیقه)	بازده[۱] (%)
۱			۴۰	۹۱
۲			۴۵	۸۶
۳			۸۰	۷۹
۴			۷۵	۸۵

فنیل‌استیلن با حلال های مختلف در حضور ZnO-CuO-PbO.NPs مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد که در غیاب حلال و در دمای ۱۰۰ °C این واکنش بعد از ۲ ساعت هیچ محصولی تولید نکرد. از میان حلال‌های مورد استفاده، با توجه به زمان‌های واکنش و بازده‌های بدست آمده، آب به عنوان حلال مناسب واکنش انتخاب شد. آب حلالی ارزان قیمت، سبز و غیر قابل اشتعال است که یکی از اصول کلیک شیمی که به استفاده از حلال سبز در این واکنش‌ها تأکید دارد را به بهترین وجه عملی می‌کند. پس از بهینه سازی شرایط واکنش، بنزیل هالیدها و آلکین‌های انتهایی مختلف در حضور ZnO-CuO-PbO.NPs وارد واکنش چندجزئی در حلال آب شده و ترکیبات ناحیه‌گزین مورد نظر را با موفقیت و با بازده بالا تولید کردند، (جدول۱).

بعد از سنتز موفقیت آمیز ترکیبات تری‌آزول با استفاده از کاتالیست ناهمگن ZnO-CuO-PbO.NPs در محیط آبی، در قدم بعدی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از این کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. بار دیگر، واکنش افزایش حلقوی میان بنزیل‌برمید، فنیل‌استیلن و سدیم آزید در حضور ZnO-CuO-PbO.NPs در حلال آب به عنوان واکنش مدل انتخاب شد. پس از صاف کردن، کاتالیست ZnO-CuO-PbO.NPs خشک و در واکنش مشابه بعدی مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. این روند تا پنج مرحله ادامه یافت که نتایج این بررسی‌ها نشان داد که کاتالیست ZnO-CuO-PbO.NPs قابل بازیابی بوده و به خوبی تا ۵ چرخه بازیابی و محصولات تری‌آزول را با بازده بالا تولید می‌کند. اختلاف بازده محصول اولین و پنجمین چرخه بازیابی تنها حدود ۴٪ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

مزایای این روش به طور خلاصه عبارتند:کاتالیست ناهمگن جدید و مؤثر ZnO-CuO-PbO.NP برای واکنش CuAAC ارائه شده است که از نقطه نظر سهولت تهیه از ماده اولیه ارزان و پایداری بالا می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. با بکار گیری ZnO-CuO-PbO.NPs در واکنش CuAAC، محصول تری‌آزول به

عنوان تنها محصول واکنش شناسایی و استخراج شد و هیچ اثری از تشکیل محصول جفت شدن آلکین-آلکین مشاهده نشد. چرخه بازیافت کاتالیست ناهمگن و استفاده مجدد در واکنش حداقل تا ۵ چرخه قابل دنبال کردن است.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه یاسوج به خاطر حمایت مالی برای به سرانجام رسیدن این تحقیق کمال تشکر و قدردانی به عمل می آید.

منابع

[1] Marra A., Vecchi A., Chiappe C., Melai B., and Dondoni A. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73: 2458-2462.
[2] Albadi J., Keshavarz, M., Shirini F., and Vafaie nezhad M. *Catal. Commun.*, **2012**, 27: 17-19.
[2] Albadi J., and Keshavarz, M. *Synth. Commun.*, **2013**, 43: 2019-2024.
[3] Albadi J., Keshavarz M., Abedini M., and Vafaie-nezhad M. *Chin. Chem. Lett.*, **2012**, 23: 797-800.
[4] Keshavarz M., and Badri R. *Mol Divers*., **2011**, 15, 957-960.
[5] Zarei Ahmadi A., Heidarizadeh F., Keshavarz M. *Synth. Commun.*, **2013**, 43, 2100-2109.
[6] Keshavarz M., Karami B., Zarei Ahmadi A., Ghaedi A., Vafaei H. *C. R. Chim.*, **2014**, 17, 570-574.

ZnO-CuO-PbO Nanocomposite on Polyaniline As a Green, Recoverable and Reusable Catalyst for Multicomponent Click Synthesis of 1,4-disubstituted-1*H*-1,2,3-triazoles

Mosadegh Keshavarz[a] *
[a] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran*

Abstract*:*

ZnO-CuO-PbO nanocomposite was prepared in aqueous solution at room temperature and was investigated using field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction. Calculations based on the SEM and XRD showed that the sizes of the ZnO-CuO-PbO nanocomposite was around 30–40 nm. Then, A one-pot procedure for the synthesis of 1,4-disubstituted-1*H*-1,2,3-triazole derivatives via the three component coupling reaction between terminal alkynes, benzyl halides and sodium azide in the presences of ZnO-CuO-PbO nanocomposite catalyst in water has been developed. This heterogeneous catalyst showed high catalytic activity and 1,4-regioselectivity for click cyclization in water as a “green” solvent and good to excellent yields were obtained in all cases over repeated five runs.

Keywords: Click chemistry; Triazole; Alkyne; Azide.

*Corresponding author: Chem.mosadegh@gmail.com

تهیه سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بستر نانو پلی پیرول و استفاده از آن به عنوان کاتالیست اسیدی قابل بازیافت برای سنتز مشتقات بنزو [b] پیران

مصدق کشاورز*[۱]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج.
* Email: Chem.mosadegh@gmail.com

چکیده: *هدف از این کار تحقیقاتی تهیه و شناسایی کاتالیست سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بستر نانو پلی پیرول کروی به منظور ناهمگن کردن و بازیافت‌پذیر کردن آن می‌باشد. این کاتالیست به صورت کوالانسی بر روی بستری پلیمری تثبیت شده است و پس از شناسایی، فعالیت کاتالیستی آن برای سنتز مشتقات بنزو [b] پیران مورد ارزیابی قرار گرفته است. این کاتالیزور ناهمگن مزایای فراوانی از جمله روش کار ساده، روش بازیافت آسان ، قابلیت بازیافت مجدد، سازگاری با محیط زیست و بازده عالی محصولات را دارا می‌باشد. از مزایای دیگر این کاتالیزور نانوپلیمر اسیدی مقیاس نانو(حدود ۱۰۰ نانومتر)، زمان های کوتاه واکنش ها و اجتناب از حلال های آلی اشاره کرد.*

واژه های کلیدی: *کاتالیست اسیدی، سولفونیک اسید تثبیت شده، نانوپلیمر، نانو پلی پیرول کروی، بنزو [b] پیران*

مقدمه

اسیدها اساساً می توانند به عنوان کاتالیزور در صنایعی مانند تصفیه، پتروشیمی و صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. اسیدها عامل تولید بیش از یکصد میلیون کیلوگرم محصولات شیمیایی درسال هستند. اسیدهایی نظیر H_2SO_4، $HClO_4$ و HF (به صورت مایع و تثبیت شده بر روی سیلیکاژل) از معمول ترین کاتالیزورهای اسیدی هستند که مورد استفاده قرار می‌گیرند. از سال ۱۹۴۰گرایش عمومی برای جایگزینی و استفاده از اسیدهای جامد به جای اسیدهای مایع مشابه به علت مزیت های آشکار و واضحی که در این ترکیبات با توجه به ساختارشان وجود دارد، به وجود آمد. یکی از اساسی ترین مزیت های این ترکیبات سازگاری با محیط زیست است. زیرا یکی از اصول شیمی سبز به کار بردن ترکیباتی است که از بوجود آمدن مواد سمی و خطرناک در محیط جلوگیری می نماید. علاوه بر مزیت فوق مزایای دیگری مانند راحتی کار کردن و استفاده از ابزار ساده برای کار با این مواد، ساده سازی و تغییر پذیری بالا در مراحل فعالیت ها و طراحی مهندسی شیمی و کاهش آثار تخریبی تدریجی راکتورها و بازیافت کاتالیزور می باشد. با توجه به اهمیت ها و ارزشهای که برای این کاتالیزورها ذکر شد، تلاشهای بسیاری در جهت دستیابی به کاتالیزورهای جامد پایدار در شرایط اسیدی و دمایی جهت کاتالیز کردن واکنش های شیمیایی انجام شده است . در راستای این اهداف و تلاش ها، به کار بردن هتروپلی‌اسیدها، سیلیکا فسفریک اسید، سلیکا کلرید، نمک اسیدهای معدنی مانند آلومینیوم هیدروژن سولفات، فریک هیدروژن سولفات، منیزیم هیدروژن سولفات، سدیم هیدروژن سولفات، اکسون و غیره که بسیاری از شرایط و مزایای فوق را دارا می باشند، تهیه و مورد توجه و استفاده قرار گرفته اند. اسیدهای جامد به عنوان معرف ها و کاتالیزورهای مهم برای تصویه های پتروشیمایی مانند مرحله کراکینگ و برای تولیدات شیمیایی مختلف به کار می روند. در حال حاضر در حدود ۱۸۰ فرایند صنعتی از اسیدهای جامد استفاده می شود که از مهمترین اسیدهای به کار رفته می توان به زئولیت ها، اکسیدها، اکسیدهای

ترکیباتی مانند هتروپلی اسیدها و فسفات ها اشاره کرد. در مقایسه با بسیاری از واکنش هایی که توسط اسید کاتالیز می شود مانند واکنش فریدل کرافتس، استری شدن، هیدروژن دار کردن و هیدرولیز که با استفاده از اسیدهای مرسومی مانند سولفوریک اسید و تری کلرید آلومینیوم انجام می شوند و مشکلاتی مانند سمیت بالا، به کار بردن مقدار زیاد کاتالیزور، تصفیه و سختی جداسازی و بازیابی کاتالیزور را دارند، اسیدهای جامد به راحتی جداسازی و بازیابی می شوند، کمتر از بین می روند، محیط واکنش را مسموم نمی کنند و کمتر باعث خوردگی و تخریب در محیط واکنش می شوند. لذا به دلایل فوق در صنعت تمایل برای جایگزینی اسیدهای جامد با اسیدهای مایع افزایش یافته است.

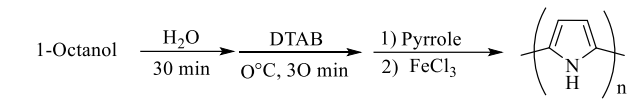
اخیراً انواع جدیدی از اسیدهای جامد بر پایه سیلیکاژل تهیه و معرفی شده اند. پروپیل سولفور- سولفونیک اسید متصل شده به سیلیکاژل، پروپیل سولفامیک اسید پیونده شده به سیلیکاژل و سولفوریک اسید (۳- پروپیل سولفونیل پروپیل) استر متصل شده به سیلیکاژل. این اسید های جامد غیر فرار، ارزان قیمت و غیر خورنده است. کریستال های سفید جامد با خواص فیزیکی برجسته و خواص شیمیایی رایج در دسترس هستند. این کاتالیست ها قادرهستند با روش ساده فیلترکردن و شست وشو با حلال های اتانول و استو نیتریل داغ دوباره بازگردانی و استفاده شوند.

بنزو [*b*] پیران ها کاربرد وسیعی در زمینه های مختلف زیستی و دارویی دارند. از کاربردهای بیولوژیکی و درمانی بنزو [*b*] پیران ها میتوان به تاثیر این ترکیبات در درمان بیماری های مختلف از جمله: ضد تشنج، ضد سرطان، ضد انعقاد خون، ضد باکتری، ضد آلرژی اشاره کرد. این ترکیبات در درمان بیماریهای عصبی شامل: آلزایمر، آمی تروپیک، اسکلروزلترال، گرفتگی عضلات و هانتینگتون، پارکینسون، دمانس (زوال عقلی) و سندرم داون و همچنین برای بیماری اسکیزوفرنی نیز کاربرد دارند. مشتقات بنزو [*b*] پیران ها که واکنش پذیری حلقه پیران را دارا هستند، ارزش سنتزی زیادی دارند. پیران ها دسته مهمی از ترکیبات آلی به شمار می روند که در صنعت و مواد رنگی مورد استفاده قرار می گیرند و به عنوان فعال نوری مفید می باشند. این ترکیبات منشاء اصلی گروه بزرگی از مواد طبیعی و ترکیبات مصنوعی هستند. پیران ها با چندین گروه های عاملی یک واحد ساختاری بسیاری از محصولات طبیعی را تشکیل می دهند.

هدف از این کار تحقیقاتی، سنتز سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بستر نانوپلی پیرول کروی و استفاده از آن به عنوان یک کاتالیست اسیدی قابل بازیافت جدید برای سنتز مشتقات بنزو [*b*] پیران ها می باشد.

بخش تجربی

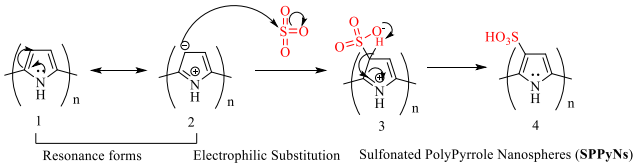
تهیه نانو پلی پیرول کروی (PPyNs): ۴ گرم از دسیل الکل در ۱۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و محلول در دمای اتاق به مدت ۴۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. سپس، ۶ گرم دودسیل تری متیل آمونیم برمید اضافه شد. بعد از حدود ۳۰ دقیقه چرخیدن در دمای صفر درجه سانتیگراد، امولسیون حاصل به دستگاه آلتراسونیک منتقل شده و ۳/۲ گرم پیرول به مخلوط به صورت قطره قطره اضافه گردید. و منومر پیرول (۱,۵ میلی مول) به مخلوط اضافه گردید و سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق چرخید. در ادامه، پلی‌پیرول سیاه رنگ صاف شده و با آب و اتانول چندین بار شستشو داده شد. رسوب جمع آوری شده در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. برای آغاز پلیمریزاسیون، مقدار ۸ گرم $FeCl_3$ اضافه شد. بعد از ۳ ساعت تابش التراسونیک، ذرات جامد PPyNs با فیلتر شدن جمع آوری شدند و بعد از چندین بار شستشو با اتانول و آب در دمای ۶۰ درجه آون در طول شب خشک گردیدند (شمای ۱ و شکل ۱).



شمای ۱: تهیه نانوپلی پیرول کروی

تهیه سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بستر نانو پلی پیرول (SPPyNs): مخلوطی از پلی پیرول (۰/۵ گرم) و ۱۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. بعد از سرد شدن تا دمای اتاق، ۱ لیتر اتانول اضافه شده و در نهایت رسوب سیاه رنگ صاف شده و

چندین بار با اتانول شسته شده و رسوب جمع آوری شده در دمای ۶۰ درجه آون به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید (شمای ۲).

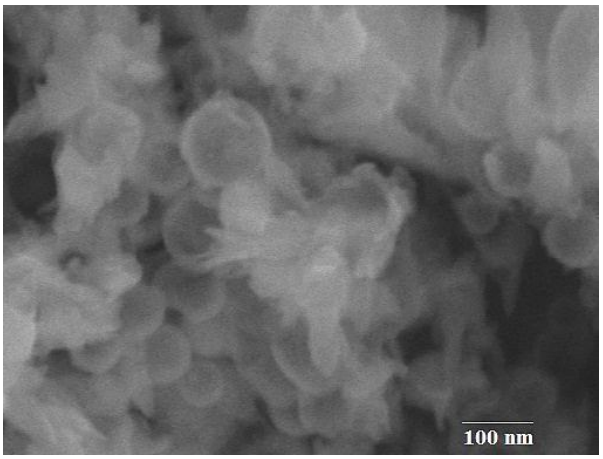


شمای ۲: تهیه سولفونیک اسید تثبیت شده بر بستر نانوپلی پیرول کروی (SPPyNs)

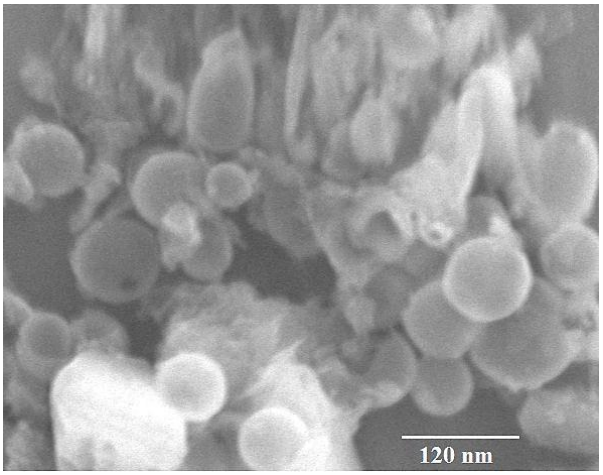
روش عمومی سنتز مشتقات بنزو [b] پیران ها از واکنش تراکمی بین ۳- متیل-۱-فنیل-۲- پیرازولین-۵- اون، مشتقات آروماتیک آلدهید و مالونونیتریل در حضور کاتالیزور سولفونیک اسید تثبیت شده بر بستر نانو پلی پیرول کروی (SPPyNs): در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی مخلوطی از مشتقات آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، ۳- متیل-۱- فنیل-۲- پیرازولین-۵- اون (۰/۱۷۴گرم، ۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۰/۰۶۶ گرم، ۱ میلی مول) و مقدار بهینه‌ی از کاتالیزور SPPyNs ریخته شده و به این مجموعه ۱۰ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال اضافه گردید. بالن مربوطه در یک حمام روغن به منظور رفلاکس قرار داده شد و به طور مداوم با همزن مغناطیسی به هم زده شد. میزان پیشرفت واکنش بوسیله کروماتوگرافی لایه نازک و با فاز متحرک اتیل استات و هگزان نرمال دنبال گردید. پس از تکمیل واکنش، مخلوط واکنش داغ داغ صاف شده و دوباره روی صافی با اتانول داغ شستشو داده شد. کاتالیزور جدا شده روی صافی باقی مانده و محصول زیر صافی در دمای اتاق سرد شده تا تبلور مجدد گردد. بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور SPPyNs : کاتالیزور سولفونیک اسید تثبیت شده بر بستر پلی پیرول کروی (SPPyNs)که در مرحله قبل بر روی کاغذ صافی باقی مانده بود پس از شستشو دادن با استون خشک شده و برای چرخه های مشابه واکنش فوق تا ۵ مرتبه مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM نانوپلی پیرول کروی را نشان میدهد. از شکل ۱ میتوان مشاهده کرد که PPyNs شکل کروی دارند و اندازه نانوذرات پلیمری به طور میانگین بین ۷۰-۸۰ نانومتر میباشد. تصویر SEM نانوپلی پیرول سولفونه شده (SPPyNs) در شکل ۲ آورده شده است. مقایسه این دو تصویر نشان میدهد که سطح نانوذرات قبل و بعد از سولفونه شدن مشابه میباشند با این تفاوت که اندازه نانوذرات بعد از سولفونه شدن کوچکتر شده و به طور میانگین ۶۰-۷۰ نانومتر شده اند.



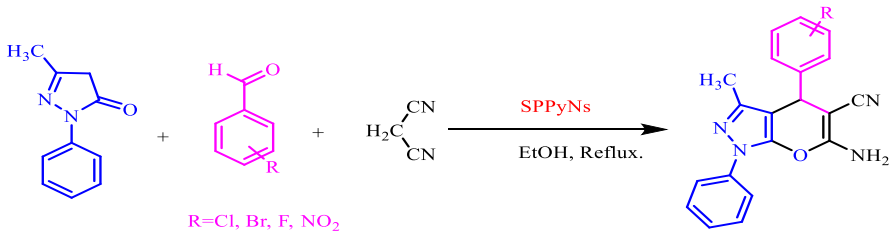
شکل ۱: تصویر SEM بستر نانوپلی پیرول کروی (PPyNs)



شکل ۱: تصویر SEM سولفونیک اسید تثبیت شده بر بستر نانوپلی پیرول کروی (SPPyNs)

طیف FTIR پلی پیرول کروی سولفونه شده (SPPyNs) یک پیک در ناحیه ۱۵۵۰ cm^{-1} نشان میدهد که مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C پیرول میباشد. پیکهایی در ناحیه ۱۷۰۰ و ۱۳۰۰ به ارتعاشات C=N و C-N برمیگردند. پیک شاخص در ناحیه

شکل ۳ - سنتز مشتقات بنزو [*b*] پیران تحت شرایط رفلاکس و با استفاده از ۰/۰۱ گرم کاتالیزور سولفونیک اسید تثبیت شده بر بستر پلی پیرول (SPPyNs) در حلال اتانول



R	Time	Yield
Cl	8	90
Br	5	93
F	10	95
NO_2	15	89

۱۰۴۵ مربوط به ارتعاشات کششی گروه O=S=O میباشند که حضور گروه SO_3H– را تایید میکند.

واکنش تراکمی ۳- متیل-۱- فنیل-۲- پیرازولین-۵- اون، بنزآلدهیدهای مختلف و مالونونیتریل با استفاده از کاتالیزور SPPyNs به نسبت ۱ مول: ۱ مول: ۱ مول: ۰/۰۱ گرم در حلال اتانول تحت شرایط رفلاکس با بازده مطلوب و در زمان مناسب انجام گرفت و مشتقات بنزو [*b*] پیران متناظر تهیه شدند که نتایج آن در شکل ۳ درج شده است.

نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی کاتالیست سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بستر نانوپلی پیرول تهیه، شناسایی و به عنوان کاتالیست استفاده شد که استفاده از مقادیر کم آن میتواند از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. جامد بودن کاتالیست استفاده از آن از قبیل حمل و توزین را راحت کرده است.کاتالیست مورد استفاده به خوبی قابل بازیافت میباشد. این چرخه بازیابی تا سه مرحله مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج نشان داد کاتالیزور خاصیت کاتالیزوری خود را در انتهای چرخه سوم حفظ کرده است. برای جداسازی و خالص سازی محصولات نیازی به روش های سخت نبوده و تنها با یک صاف کردن و در نهایت تبلور مجدد در اتانول داغ می توان به یک محصول خالص دست یافت.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه یاسوج به خاطر حمایت مالی برای به سرانجام رسیدن این تحقیق کمال تشکر و قدردانی به عمل می آید.

منابع

[1] Khaksar, S., Rouhollahpour, A., and Talesh, S.M., *J. Fluorine Chem*., **2012**, 141: 11-16
[2] Niknam, K., Borazjani, N., Rashidian, R., Jamali, A., *Chin. J. Catal.*, **2013**, 34: 2245-2250
[3] Heravi, M.M., Ghods, A., Derikvand, F., Bakhtiari, K., and Bamoharram, F.F., *J. Iran. Chem. Soc*., **2010**, 7: 615-619.
[4] Hasaninejad, A., Golzar, N., Beyrati, M., Zare, A., Doroodmand, M.M., *J. Mol. Catal. A.*, **2013**, 372: 137-141.
[5] Azarifar, D., Khatami, S.M., and Nejat-Yami, R., *J. Chem. Sci*., **2014**, 126: 95-99.
[6] Iravani, N., Keshavarz, M., Shojaeian Kish, H.A., and Parandvar, R., *Chin. J. Catal*., **2015**, 36: 626-630.

Sulfonated polypyrrole nanospheres as a green, cheap and recoverable solid acid catalyst for the synthesis of 4*H*-pyrano[2,3-*c*]pyrazole

Mosadegh keshavarz[a]*

[a] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran*

Abstract*:*

Sulfonated polypyrrole nanospheres were synthesized by treating polypyrrole nanospheres with concentrated H_2SO_4 using the ultrasonic method. The catalytic efficiency of the prepared sulfonated polypyrrole nanospheres for the synthesis of 4*H*-pyrano[2,3-*c*]pyrazole derivatives was evaluated and compared with some previously reported sulfonated solid acid catalysts. The introduced catalyst can promote the yields and reaction times. The results showed that, regarding the time and yield of the products, the present catalyst has better catalytic activity than other solid acids during first to third runs but shows a slight decline in its activity during the fourth and after runs. Moreover, ease of work-up and clean procedure, will make the present method an useful and important addition to the present methodologies for the synthesis of 4*H*-pyrano[2,3-*c*]pyrazole derivatives.

Keywords: Sulfonated polypyrrole; Nanosphere; Nano, solid catalyst, Aldehyde; Pyrazole

*Corresponding author: *Chem.mosadegh@gmail.com*

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تهیه PbO@$PW_{11}ZnO_{39}$(imid)$_4$ به عنوان یک نانوکاتالیزوری کارآمد برای گوگردزدایی از بنزین

محمدعلی رضوانی*[1]، نگین صباحی[2]، حمید سعیدیان[3] و سحر خندان[4]

۱-زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، کدپستی ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱
۲-زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، کدپستی ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱
۳-زنجان، میدان رسل، خیابان شیخ فضل الله نوری، دانشگاه پیام نور مرکز زنجان
۴-زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، کدپستی ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱

چکیده: *در این تحقیق کامپوزیت PbO@$PW_{11}ZnO_{39}$(imid)$_4$ با تثبیت پلی اکسومتالات $PW_{11}ZnO_{39}$(imid)$_4$ بر روی ذرات اکسید سرب (PbO) با موفقیت تهیه شد. کامپوزیت سنتز شده به عنوان نانوکاتالیزور در فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) از بنزین مورد استفاده قرار گرفت. ساختار مواد با روش های شناسایی FT-IR، UV-vis، XRD و SEM تایید گردید. ارزیابی فعالیت کاتالیزوری PbO@$PW_{11}ZnO_{39}$(imid)$_4$ در فرایند ODS بنزین واقعی توسط مخلوط آب اکسیژنه/استیک اسید به نسبت به عنوان عامل اکسیدکننده انجام شد. نتایج گوگردزدایی حاکی از کاهش ۹۷٪ وزنی مقدار کل گوگرد و مرکاپتان نمونه بنزین در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد طی ۱ ساعت می باشد. همچنین، نانوکاتالیزور ناهمگن PbO@$PW_{11}ZnO_{39}$(imid)$_4$ برای ۵ مرتبه به راحتی جداسازی و بازیابی شد.*

واژه های کلیدی: *پلی اکسومتالات*، اکسید سرب، گوگردزدایی اکسیداسیونی، بنزین

مقدمه

انواع مختلف ترکیبات گوگرددار موجود در بنزین هنگام سوختن گازهای SO_x منتشر می کنند. این آلودگی های خطرناک باعث به وجود آمدن باران اسیدی، دود فوتوشیمیایی، خوردگی تجهیزات فلزی و بیماری های تنفسی برای موجودات زنده می شود[۱-۳]. به همین دلیل قوانین سخت گیرانه ای برای استفاده از بنزین با درصد گوگرد بالا در کشور های مختلف وضع شده است و تلاش های پژوهشی فراوانی برای کاهش میزان گوگرد تا ۱۰ppm انجام گرفته است[۴]. گوگردزدایی هیدروژنی(HDS) که در صنعت استفاده می شود، یک روش کارآمد برای کاهش تیول ها، مرکاپتان ها، سولفیدها و ترکیبات حاوی دی سولفید می باشد، اما ترکیبات آروماتیک گوگرددار مانند: تیوفن، بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و مشتقات آن ها با این روش قابل جداسازی نیستند. علاوه بر این نیاز به دما و فشار بالا و استفاده از گاز H_2، انرژی و هزینه های بالایی را تحمیل می کند [۵]. بنابراین استفاده از دیگر روش های جایگزین برای تولید سوختی بهتر با خطرات کمتر و صرفه جویی در مصرف انرژی مقرون به صرفه خواهد بود. از میان روش ها، ODS به عنوان یکی

* نویسنده مسئول: marezvani@znu.ac.ir ، sabahi@znu.ac.ir

از رقابتی ترین سیستم های گوگردزدایی تحت شرایط متعادل شناخته شده است [۷ , ۶]. این فرایند در دو مرحله انجام می شود: ۱- تبدیل ترکیبات گوگرد دار به سولفوکسید یا سولفون با استفاده از اکسیدکننده ۲- حذف مواد اکسیدشده با روش هایی مانند استخراج یا جذب. برای اکسایش موثر در فاز آلی از پراسیدهای آلی، که در محل توسط واکنش آب اکسیژنه و کربوکسیلیک اسیدهای کوتاه زنجیر مانند فرمیک اسید و استیک اسید ایجاد می شود، استفاده می شود.

پلی اکسومتالات ها (POMs) به عنوان ترکیبات فلز- اکسیژن معدنی با کاردبردهای کاتالیزوری وسیع، شناخته شده اند. ساختار متغیر، حلالیت قابل تنظیم، امکان بازیابی و فعالیت کاتالیزوری بالای این ترکیبات سبب مورد توجه قرار گرفتن آن ها شده است [۸-۱۰].

POMs به عنوان کاتالیزورهای همگن در بسیاری از واکنش ها استفاده می شوند. در حالیکه قابلیت جداسازی و استفاده ی مجدد کاتالیزور از اهمیت بالایی برخوردار است، تثبیت POMs بر روی بستری از اکسیدهای فلزی روش مناسبی برای تهیه ی کاتالیزورهای ناهمگن به نظر می رسد.

کارایی ذرات PbO در کاتالیز واکنش های آلی از جمله اکسیداسیون گرافیت و رنگ زدایی، داشتن خاصیت اکسیداسیونی، تهیه آسان و امکان بازیابی، آن را کاندید مناسبی جهت تثبیت و بسترنشانی POMs برای تهیه کاتالیزور ناهمگن نموده است[۱۱-۱۴].

بخش تجربی

تهیه پلی اکسومتالات $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$

محلولی از ۴/۸ میلی مول سدیم تنگستات در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر در حال جوش تهیه گردید. این محلول با محلولی از ۷/۹ میلی مول دی سدیک هیدروژن فسفات در ۴۰ میلی لیتر آب مخلوط شد. محلول ۲/۴۵ میلی مول نیترات روی در ۴۰ میلی لیتر آب به محلول قبل تحت شرایط هم زدن اضافه گشت. سپس، pH محلول با کلریدریک اسید ۱ مولار در ۴/۷ تنظیم شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تا کم شدن حجم محلول حرارت داده شد. پس از اضافه کردن محلول ۰/۲۴ میلی مول از ایمیدازول در ۵ میلی لیتر کلریدریک اسید ۱ مولار به ظرف واکنش، محلول نهایی به مدت ۱ ساعت هم زده شده و رسوب حاصل جداسازی و در آون ۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

تهیه ذرات PbO

محلولی از ۱ میلی مول سرب نیترات در ۱۰ میلی لیتر آب در حال هم زدن و دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به محلولی از ۱ میلی مول سیتریک اسید در ۱۰ میلی لیتر آب اضافه شد. پس از کاهش حجم محلول به نصف حجم اولیه، محلول درآون ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت خشک گردیده و سپس در کوره ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می شود.

تثبیت پلی اکسومتالات $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ بر روی ذرات PbO

محلولی از ۱ میلی مول سرب نیترات در ۱۰ میلی لیتر آب در حال هم زدن و دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به محلولی از ۱ میلی مول سیتریک اسید در ۱۰ میلی لیتر آب اضافه شد. محلولی از ۰/۰۱گرم پلی اکسومتالات $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ در ۵ میلی لیتر آب به تدریج به ظرف واکنش اضافه گردید. پس از کاهش حجم محلول به نصف حجم اولیه، مراحل تهیه ی نانوکاتالیزور مطابق روش تهیه نانوذرات PbO انجام گرفت.

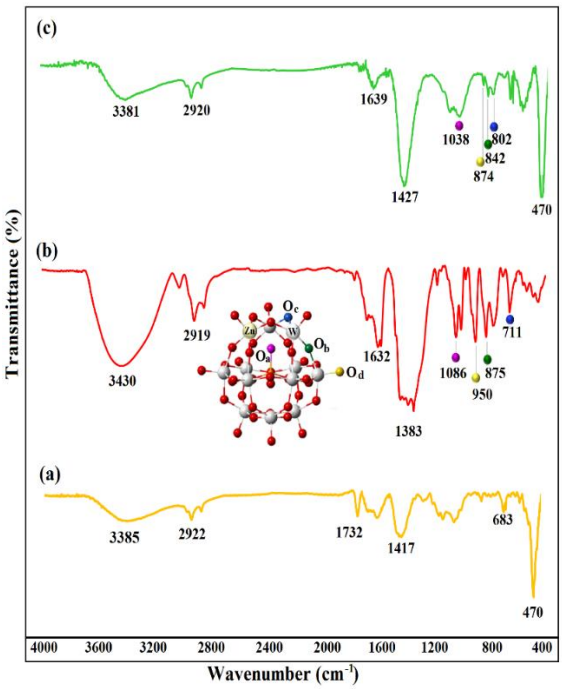
فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی

مقدار ۰/۱ گرم از نانوکاتالیزور تهیه شده به بالنی حاوی ۵۰ میلی لیتر بنزین تهیه شده از جایگاه عرضه ی سوخت اضافه گردید. محتوای بالن به مدت ۱ ساعت در دمای (۲۵-۴۰) درجه سانتی گراد در حمام آب هم زده شد. در طول واکنش به تدریج ۳ میلی لیتر مخلوط آب اکسیژنه/استیک اسید به نسبت حجمی (۱/۲) اضافه گشت. پس از اتمام فرایند و کاهش دمای محلول به دمای محیط، نمونه به قیف جداکننده منتقل می شود و استخراج ترکیبات اکسید شده از بنزین با ۱۰ میلی لیتر حلال استخراجی استونیتریل انجام گردید. دو فار حاصل از هم جدا شده و مقدار گوگرد کل قبل و بعد از واکنش با روش استاندارد (ASTM) و به کمک Tanaka Scientific RX-360 SH X-ray fluorescence اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

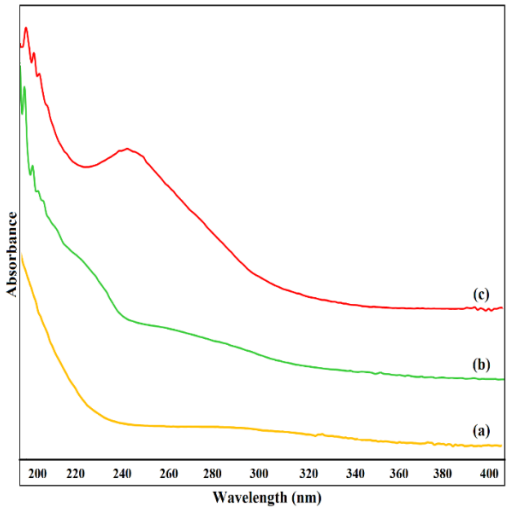
تایید و شناسایی مواد تهیه شده

شکل ۱ طیف IR مربوط به (a) ذرات PbO، (b) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ و (c)کاتالیزور سنتز شده را نشان می دهد. پیک ($470\ cm^{-1}$) مربوط به ارتعاشات کششی Pb-O و پیک(cm^{-1} ۶۸۳) ارتعاشات خمشی نامتقارن Pb-O–Pb می باشد (شکل ۱a). پیک های ($2922\ cm^{-1}$ و۱۷۳۲) مربوط به ارتعاشات کششی C=O و ارتعاشات کششی نامتقارن C-H سیتریک اسید می باشد[۱۵]. ارتعاشات خمشی و کششی O-H مولکول آب در ($3385cm^{-1}$ و۱۴۱۷) مشاهده می شود. با توجه به شکل ۱b، پیک های منحصر به فرد ($1086\ cm^{-1}$ ، ۹۵۰ ، ۸۷۵ و ۷۱۱) مربوط به ارتعاشات کششی لبه های به اشتراک گذاشته شده $W–O_c–W$ ، گوشه به اشتراک گذاشته شده $W–O_b–W$ ، پایانه $W=O_d$ و پیوند P–O پلی اکسومتالات $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ می باشد[۱۶]. پیک ($1632\ cm^{-1}$) مربوط به فرکانس کششی پیوند دوگانه (C=N) ایمیدازول می باشد. شکل ۱c مربوط به کاتالیزور سنتز شده می باشد که پیک های موجود در ($700 - 1000\ cm^{-1}$) تثبیت پلی اکسومتالات را بر روی بستر PbO را نشان می دهد. پیک پهن ($3381cm^{-1}$) مربوط به مولکول آب موجود در ساختار کاتالیست می باشد که توسط ارتعاشات کششی گروه عاملی NH– ایمیدازول پوشیده شده است. تغییراتی که در محل پیک ها نسبت به مواد اولیه دیده می شود به دلیل ایجاد پیوند ها و برهم کنش های جدید در ضمن واکنش می باشد. پیک های نشان داده شده در ناحیه ($3000-2800cm^{-1}$) و ($1640-1500cm$) را می توان به ارتعاش C-H و کششی حلقه ایمیدارول به ترتیب نسبت داد.



شکل ۱–طیف IR (a) PbO، (b) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ و $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$@PbO(c)

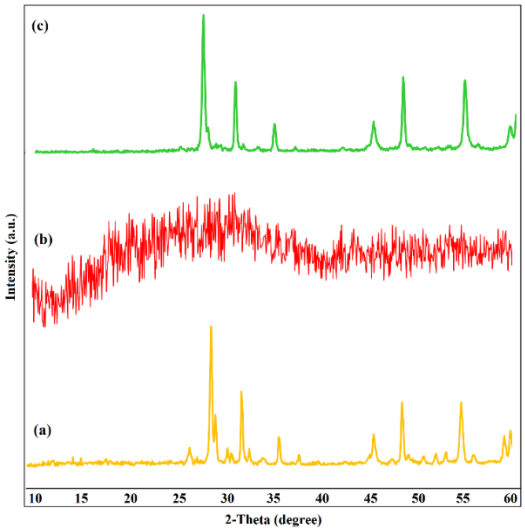
طیف جذبی UV-Vis مواد اولیه و کاتالیزور سنتز شده در شکل ۲ ارائه شده است. جذب بیشینه برای PbO خالص در (۲۷۵nm) دیده می شود. همان گونه که درشکل(۲c) دیده می شود پیک (۲۵۷nm) مربوط به انتقال بار لیگند به فلز $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ در محلی که تنگستن به صورت W–O–W وجود دارد. در شکل ۲b,c که به ترتیب نشان دهنده ی طیف $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$@PbO و $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ است، وجود پیک جذبی در ناحیه ی (۱۹۷–۲۰۰ nm) نشان دهنده انتقال (πp-πd) در پایانه ($W=O_d$) پلی اکسومتالات می باشد[۱۷].



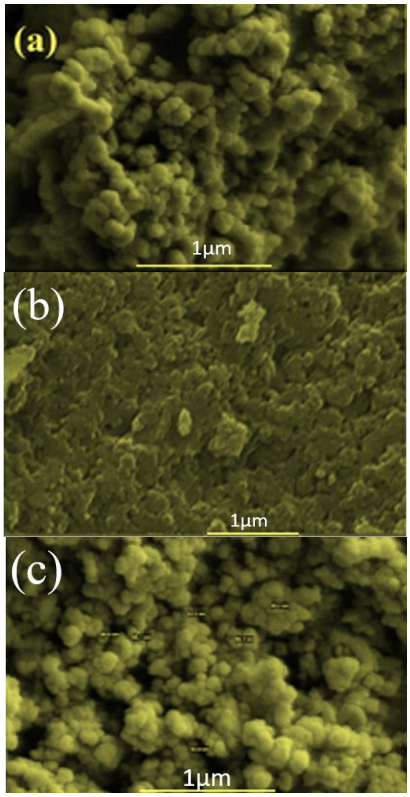
شکل ۲ – طیف UV-vis (a) PbO، (b) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$@PbO و (c) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$

الگوی XRD مواد در شکل۳ ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده برای PbO خالص، مقادیر ۲θ خوانده شده برابر است با: ۲۸/۵°، ۲۹°، ۳۱/۷°، ۳۵/۶°، ۴۸/۵°، ۵۶° و ۵۹/۶ که به ترتیب منطبق است با نقشه کریستالی: (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۰۲۲)، (۲۲۲) و (۳۱۱) [۱۸]. مطابق شکل۳b، پلی اکسومتالات سنتز شده $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ ساختاری آمورف دارد. با توجه به شکل ۳c، الگوی XRD نانوکاتالیزور به الگوی ذرات PbO نزدیک تر بوده که به دلیل پخش یکنواخت و همگن ذرات پلی اکسومتالات بر روی بستر می باشد. اندازه کریستالیته ذرات نانوکاتالیزور سنتز شده توسط معادله ی دبای–شرر در حدود ۶۰ نانومتر تخمین زده شد.

مورفولوژی سطح نانوذرات PbO و کامپوزیت تهیه شده $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$@PbO در شکل ۴ مشاهده می شود. تصویر SEM حاصل از PbO خالص، ذرات کروی پراکنده ای را نشان می دهد (شکل ۴a). ساختار آمورف و بی شکل پلی اکسومتالات در شکل ۴b به تصویر کشیده شده است که با نتایج الگوی XRD آن مطابقت دارد. موروفولوژی $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$@PbO نیز به صورت ذرات کروی یکنواخت است (شکل ۴c).



شکل ۳ – الگوی XRD (a) PbO، (b) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ و (c) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$@PbO



شکل ٤ – تصویر SEM (a) PbO، (b) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$ و (c) $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}$@PbO

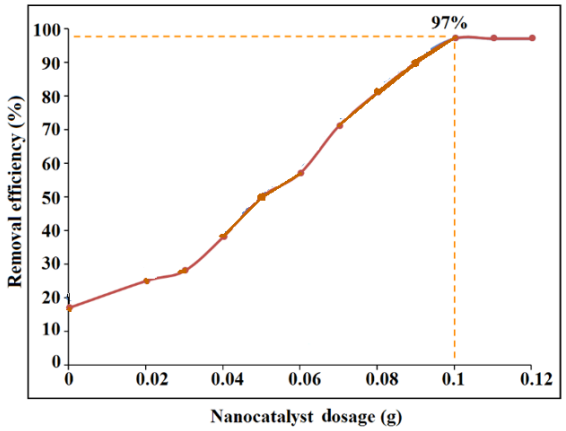
نتایج اثر کاتالیزوری بر فرایند ODS

برای بررسی قابلیت نانوکاتالیزور، فرایند ODS برای بنزین مطابق با شرایطی که در بخش تجربی ذکر شد انجام گرفت. نتایج

به دست آمده در جدول ۱ گزارش شده است. در ردیف اول مشاهده می شود که مقدار گوگرد موجود در بنزین از ۰/۴۹۹۰ به ۰/۰۱۸۶ درصد وزنی کاهش یافته است. همچنین ردیف سوم بیانگر آن است که ترکیبات گوگردی مرکاپتان از ppm ۹۳ به ppm ۴ کاهش یافته است . نکته مهم این است که مشخصات اصلی بنزین تغییر نکرده است.

اثر مقدار نانو کاتالیزور بر فرایند ODS

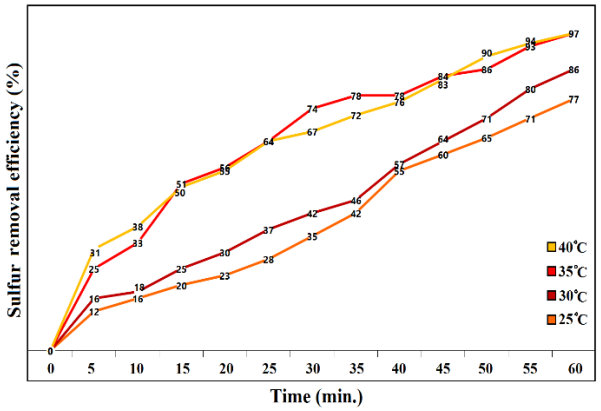
بررسی اثر مقدار نانو کاتالیزور بر راندمان گوگردزدایی مقادیر مختلف از ۰ تا ۰/۱۲ گرم از $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}@PbO$ مورد آزمایش قرار گرفته است. بر اساس نتایج تجربی، وقتی از نمونه بدون کاتالیست استفاده می شود، ۱۷٪ گوگرد از نمونه بنزین حذف می شود. نتایج به دست آمده در شکل ۵ ارائه شده است. با افزایش مقدار کاتالیزور درصد گوگردزدایی افزایش می یابد که به دلیل افزایش فراوانی حد واسط های پراکسو متالات می باشد. وقتی مقدار نانو کاتالیست به ۰/۱۲ گرم افزایش یافت تغییری قابل ملاحظه ای در راندمان گوگردزدایی مشاهده نمی شود. بنابراین مقدار مطلوب از نانوکاتالیست برای گوگردزدایی ۰/۱ گرم تعیین شد.



شکل ۵ – اثر مقدار نانوکاتالیزور بر فرایند گوگردزدایی

اثر دما و زمان واکنش بر فرایند ODS

اثر دما و زمان واکنش بر میزان حذف ترکسیبات گوگرددار از بنزین به صورت همزمان در شکل ۶ نمایش داده شده است. مطابق نتایج حاصل از آزمایشات در حضور ۰/۱ گرم از نانوکاتالیزور، بیشترین بازده حذف مولکول های گوگرددار در مدت زمان ۱ ساعت به دست آمده است. همچنین، با افزایش دمای واکنش از ۲۵ به ۴۰ درجه سانتی گراد میزان حذف بیشتر شده است. البته به دلیل نزدیکی میزان راندمان واکنش در دمای ۳۵ و ۴۰ درجه، دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه و مطلوب انتخاب گردید.



شکل ٦ – اثر دما و زمان واکنش بر فرایند گوگردزدایی

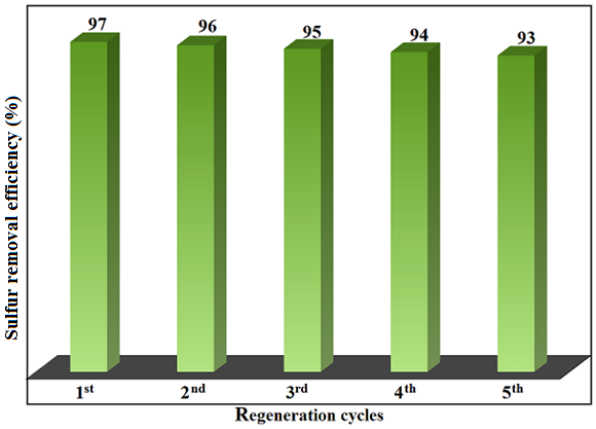
بازیافت نانوکاتالیست

بعد از هر مرحله فرایند ODS، نانوکاتالیزور $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}@PbO$ به آسانی جداسازی شد و با دی کلرومتان شسته شده و در ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت خشک گردید. کاتالیزور بازیابی شده در فرایند اکسیداسیون بعدی استفاده شد. این آزمایش تا ۵ مرتبه تکرار شد و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس نتایج بازیابی کاتالیزور، میزان حذف گوگرد کل از ۹۷٪ به ۹۳٪ بعد از ۵ مرتبه بازیابی رسیده است که نتیجه مطلوبی می باشد.

جدول ۱-گوگردزدایی اکسیداسیونی توسط $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}@PbO$

شماره	مشخصات بنزین		واحد	قبل از گوگردزدایی	بعد از گوگردزدایی
۱	گوگرد کل		Wt. %	۰/۴۹۹۰	۰/۰۱۸۶
۲	مرکاپتان		ppm	۹۳	۴
۳	دانسیته در ۱۵°C		g/mL	۰/۷۹۸۱	۰/۷۹۸۰
۴	نمک		ptb	۱۶	۱۵
۵	آب		Vol. %	ناچیز	ناچیز
۶	تقطیر	نقطه جوش اولیه	°C	۴۹/۱	۴۸/۹
		نقطه جوش نهایی		۲۰۹/۴	۲۰۹/۳
		Vol. %۱۰		۶۸/۶	۶۷/۴
		Vol. %۵۰		۱۱۹/۴	۱۱۹/۲
		Vol. %۹۰		۱۸۷/۱	۱۸۷/.
		Vol. %۹۵		۲۰۷/۳	۲۰۷/۱

آن، غلظت ترکیبات گوگردی مرکاپتان از ppm ۹۳ به ppm ۴ تقلیل پیدا کرد که بیانگر عملکرد مطلوب کاتالیزور ناهمگن سنتز شده می باشد. قابلیت ۵ مرتبه بازیافت کاتالیزور با حفظ خواص کاتالیستی آن طی نتایج گزارش شده به اثبات رسید.



شکل ۷ – نتایج گوگردزدایی توسط نانوکاتالیزور بازیابی شده

نتیجه‌گیری

نانوکاتالیزور $(imid)_4PW_{11}ZnO_{39}@PbO$ با موفقیت تهیه شده و اثر کاتالیزوری آن در فرایند ODS از نمونه بنزین واقعی مورد بررسی واقع گردید. بررسی های انجام شده نشان داد که بازده گوگردزدایی به مقدار نانوکاتالیزور در محیط، دما و زمان واکنش بستگی دارد. در شرایط بهینه، مقدار گوگرد موجود در بنزین از ۰/۴۹۹۰ به ۰/۰۱۸۶ درصد وزنی کاهش یافت. علاوه بر

منابع

[1] Kulkarni, P. S.; Afonso, C. A. M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. Green Chem. 2010, 12, 1139–1149.

[2] Yang, C.; Zhao, K.; Cheng, Y.; Zeng, G.; Zhang, M.; Shao, J.; Lu, L. Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve. Sep. Purif. Technol. 2016, 163, 153–161.

[3] Ullah, R.; Bai, P.; Wu, P.; Etim, U. J.; Zhang, Z.; Han, D.; Subhan, F.; Ullah, S.; Rood, M. J.; Yan, Z. Superior performance of freeze-dried Ni/ZnO-Al2O3 adsorbent in the ultra-deep desulfurization of high sulfur model gasoline. Fuel Process. Technol. 2017, 156, 505–514.

immobilized on PVA as a reusable and efficient nanocatalyst for oxidative desulfurization of gasoline. RSC Adv. 2016, 6, 53069–53079.

[14] Rezvani, M. A.; Alinia Asli, M.; Khandan, S.; Mousavi, H.; Shokri Aghbolagh, Z. Synthesis and characterization of new nanocomposite CTAB-PTA@CS as an efficient heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization of gasoline. Chem. Eng. J. 2017, 312, 243–251.

[15] Arulmozhi, K. T.; Mythili, N. Studies on the chemical synthesis and characterization of lead oxide nanoparticles with different organic capping agents. AIP Adv. 2013, 3, 122122–122131.

[16] Estrada, A. C.; Santos, I. C. M. S.; Simões, M. M. Q.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Cavaleiro, A. M. V. Silica supported transition metal substituted polyoxotungstates: Novel heterogeneous catalysts in oxidative transformations with hydrogen peroxide. App. Catal. A: Gen. 2011, 392, 28–35.

[17] Estrada, A. C.; Santos, I. C. M. S.; Simões, M. M. Q.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Cavaleiro, A. M. V. Silica supported transition metal substituted polyoxotungstates: Novelheterogeneous catalysts in oxidative transformations with hydrogen peroxide. App. Catal. A: Gen. 2011, 392, 28–35.

[18] Borhade, A. V.; Uphade, B. K.; Tope, D. R. PbO as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of tetrahydro benzo pyrans and benzylidene malonitriles. J. Chem. Sci. 2013, 125, 583–589.

[4] García-Gutiérrez, J. L.; Laredo, G. C.; García-Gutiérrez, P.; Jiménez-Cruz, F. Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide. Fuel 2014, 138, 118–125.

[5] Ullah, R.; Bai, P.; Wu, P.; Zhang, Z.; Zhong, Z.; Etim, U. J.; Subhan, F.; Yan, Z. Comparison of reactive adsorption desulfurization performance of Ni/ZnO-Al2O3 adsorbents prepared by different methods. Energy Fuels 2016, 30, 2874–2881.

[6] Safa, M.; Mokhtarani, B.; Mortaheb, H. R.; Tabar Heidar, K. Oxidative desulfurization of model diesel using ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate: an investigation of ultrasonic irradiation effect on performance. Energy Fuels 2016, 30, 10909–10916.

[7] Xiao, J.; Wu, L.; Wu, Y.; Liu, B.; Dai, L.; Li, Z.; Xia, Q.; Xi, H. Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide. Appl. Energy 2014, 113, 78–85.

[8] Leng, Y.; Wu, J.; Jiang, P.; Wang, J. Amphiphilic phosphotungstate-paired ionic copolymer as a highly efficient catalyst for triphase epoxidation of alkenes with H2O2. Catal. Sci. Technol. 2014, 4, 1293–1300.

[9] Wang, S. S.; Yang, G. Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. Chem. Rev. 2015, 115, 4893–4962. Page 18 of 40.

[10] Izzet, G.; Ishow, E.; Delaire, J.; Afonso, C.; Tabet, J. C.; Proust, A. Photochemical activation of an azido manganese-monosubstituted Keggin polyoxometalate: On the road to a Mn(V)−nitrido derivative. Inorg. Chem. 2009, 48, 11865–11870.

[11] Fallah Shojaei, A.; Rezvani, M. A.; Loghmani, M. H. Comparative study on oxidation desulfurization of real gas oil and model sulfur compounds with hydrogen peroxide promoted by formic acid: Synthesis and characterization of vanadium containing polyoxometalate supported.

[12] Rezvani, M. A.; Fallah Shojaei, A.; Mohamadi Zonoz, F. Anatase titania–vanadium polyphosphomolybdate as an efficient and reusable nano catalyst for the desulfurization of gas oil. J. Serb. Chem. Soc. 2014, 79, 1099–1110.on anatase crushed nanoleaf. Fuel Process. Technol. 2014, 118, 1–6.

[13] Rezvani, M. A.; Alinia Asli, M.; Oveisi, M.; babaei, R.; Qasemi, K.; Khandan, S. An organic-inorganic hybrid based on Anderson-type polyoxometalate

Synthesis of $(imid)_4[PW_{11}ZnO_{39}]$@PbO as an efficient nanocatalyst for oxidative desulfurisation of gasoline

Mohammad Ali Rezvani[a]*, Negin Sabahi[b], Hamid Saeidian[c] and Sahar Khandan[d]

[a, b, d] *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran*

[c] *Department of Chemistry, Payame Noor University of Zanjan, Zanjan, Iran*

Abstract*:*

In this manuscript, $(imid)_4[PW_{11}ZnO_{39}]$@PbO composite was successfully prepared by supporting $(imid)_4[PW_{11}ZnO_{39}]$ polyoxometalate on lead oxide (PbO) particles. The synthesized composite was used as a nanocatalyst for oxidative desulfurization (ODS) of gasoline. The structure of the materials was confirmed by FT-IR, UV-vis, XRD, SEM, characterization methods. Evaluation of the catalytic activity of $(imid)_4[PW_{11}ZnO_{39}]$@PbO in ODS of real gasoline was carried out using the mixture of CH_3COOH/H_2O_2 as an oxidizing agent. From the attained results, the total sulfur and mercaptan content of real gasoline were reduced with 97% efficiency at 35 °C after 1 hour. Furthermore, the heterogeneous nanocatalyst $(imid)_4[PW_{11}ZnO_{39}]$@PbO was separated and recovered simplicity for 5 times.

Keywords: Polyoxometalate, Lead oxide, Oxidative desulfurization, Gasoline

*Corresponding author: marezvani@znu.ac.ir, sabahi@znu.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
6-5 شهریور 1396، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

بررسی تاثیر حضور نانو ذرات $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ در عملکرد غشاهای میکروفیلتراسیونی نانو کامپوزیتی پلی اتر سولفون

سهیل عابر*[1]، لیلا قلم چی[1]، وحید وطن پور[2]، محسن کیان[3]

1- آزمایشگاه پژوهشی حفاظت محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
2- دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران
3- شرکت پژوهش فناوری پتروشیمی ایران، کرج، ایران

چکیده: *در کار تحقیقاتی حاضر، نانو ذرات $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ طی ترکیبی از روش‌های پیرولیز حرارتی و همرسوبی سنتزشده و مشخصات ساختاری آنها با استفاده از آنالیزهای XRD و FESEM مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد، تأثیر حضور مقادیر مختلف نانو ذرات سنتز شده بر روی عملکرد غشاهای میکروفیلتراسیون بر پایه PES مورد بررسی گرفت. برای تهیه‌ی غشاهای میکروفیلتراسیون از روش وارونگی فاز استفاده شد و مشخصات غشاهای تهیه شده توسط تکنیک‌های FESEM و EDX-Mapping مورد آنالیز قرار گرفت. در این مطالعه میزان تراوایی غشاهای تهیه شده با بهره‌گیری از سیستم‌های ته بسته مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان دادند که با افزایش حضور نانو ذره‌ی $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ به ماتریکس غشا، فلاکس آب مقطر از $262/3\ L/m^2\ h$ به $360\ L/m^2\ h$ افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان دادند که میزان گرفتگی غشاهای میکروفیلتراسیون PES با وارد کردن 0/3 درصد وزنی نانو ذرات به عنوان پرکننده‌ی آبدوست کننده‌ی غشا کاهش می‌یابد.*

واژه های کلیدی: *غشای میکروفیلتراسیون، نانو ذرات $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$، پلی اتر سولفون*

مقدمه

فناوری‌های تصفیه بر پایه غشا یکی از موثرترین استراتژی‌ها برای بدست آوردن آب با کیفیت بالا می‌باشد. در حال حاضر، بیشترین واحدهای صنعتی متکی به فناوری غشایی، مربوط به فرآیندهای تصفیه آب می‌باشند. پلی اتر سولفون (PES) از جمله پلیمرهای رایج در ساخت غشاهای پلیمری اصلاح شده با نانو ذرات معدنی می‌باشد، که به علت داشتن مقاومت شیمیایی و حرارتی مناسب، مقاومت به محدوده‌ی وسیع pH ، فرایندپذیری ساده، پایداری زیست محیطی و امکان ساخت اندازه حفرات متفاوت به طور زیادی در ساخت غشاها استفاده شده است [1].

غشاهای PES در کنار مزایای ذکر شده دارای معایبی نیز می‌باشند که استفاده گسترده از آن‌ها را دچار محدودیت می‌کنند. از جمله معایب این نوع غشاها می‌توان به قابلیت ترشوندگی ضعیف و گرفتگی بالای آن‌ها اشاره کرد. پدیده‌ی گرفتگی موجب کاهش شار عبوری، تخریب و کاهش عمر مفید غشا، آسیب‌های زیست محیطی و در نتیجه کاهش بهره‌وری و افزایش هزینه‌های تولید می‌شود. بنابراین طراحی استراتژی‌هایی که باعث کاهش گرفتگی غشا می‌شوند، به عنوان یک چالش فنی

* نویسنده مسئول: s_aber@tabrizu.ac.ir

بزرگ و کاربردی در فناوری‌های تصفیه پساب بر پایه‌ی غشا مطرح می‌گردد [2]. در نسل جدید از غشاها، موسوم به غشاهای هیبریدی یا ماتریس مختلط[1] (MMMs) از اصلاح کننده‌ی آبدوستی غشاهای پلیمری استفاده می‌کنند. از جمله روش‌های اصلاح می‌توان به استفاده از نانو ذرات آلی و معدنی در ماتریس پلیمری اشاره کرد. برخی از نانو ذرات معدنی که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته شده‌اند شامل TiO_2، ZrO_2، Al_2O_3، ZnO و SiO_2 می‌باشند [3]. این نانو ذرات دارای گروه‌های عاملی اکسیژندار مانند هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل و اپوکسی هستند که معمولا به لبه‌ی نانو ذرات متصل گردیده و موجب پخش شدن بهتر آن‌ها در ماتریس غشا شده و در نتیجه موجب افزایش خاصیت آبدوستی غشا می‌شوند. کربن نیترید گرافیتی با علامت اختصاری $g\text{-}C_3N_4$ با ساختار لایه‌ای و هیبریداسیون SP^2، به عنوان یکی از جدیدترین نیمه هادی‌ها شناخته شده است. این نیمه هادی با باند گپ 2/7 eV، به علت خواص ویژه‌ی خود، همچون پاسخ قوی به نور مرئی، پایداری حرارتی بالا (500 درجه سانتیگراد)، پایداری شیمیایی بالا در برابر عوامل اکسنده، غیر سمی بودن، قابلیت بارگذاری سایر عناصر یا نانو ذرات دیگر بر روی قسمت سطحی آن، چگالی پایین، مقاومت در برابر آب، مقاومت در برابر فرسودگی، زیست سازگاری، و همچنین تنوع و ارزانی هریک از اجزای سازنده، توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده است. وجود گروه‌های عاملی در ساختار صفحه‌ای کربن نیترید گرافیتی موجب کاربرد آن در افزایش آبدوستی غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری می‌گردد [4]. فسفات نقره با باند گپ2/54 eV خاصیت فتوکاتالیستی بالایی در برابر نور مرئی دارد. اما Ag_3PO_4 به آرامی در محلول‌های آبی قابل حل شدن است که باعث کاهش ثبات ساختاری آن حین فرآیند فتوکاتالیستی می‌شود. علاوه بر این، پتانسیل باند هدایت Ag_3PO_4 (+0/45 eV) خیلی مثبت‌تر از پتانسیل هیدروژن است. بنابراین Ag_3PO_4 بدون پذیرنده‌های الکترون حین فرآیند فتوکاتالیستی بطور اجتناب ناپذیری دچار خوردگی نوری می‌شود. تشکیل نقره صفر ظرفیتی بر روی سطح Ag_3PO_4 مانع جذب نور و باعث کاهش چشمگیر خاصیت فتوکاتالیستی می‌شود [5]. بنابراین به منظور پایداری Ag_3PO_4 و افزایش خاصیت فتوکاتالیستی آن از سیستم‌های ترکیبی استفاده می‌شود. کوپل شدن فسفات نقره با کربن نیترید گرافیتی موجب بهبود خواص و پایداری فسفات نقره می‌گردد. آمین‌دار کردن نانو کامپوزیت $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ و استفاده از آن به عنوان عامل آبدوست کننده موجب کاهش گرفتگی غشاهای میکروفیلتراسیون می‌شود. در کار پژوهشی حاضر پس از تهیه نانو کامپوزیت $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ و عامل‌دار کردن آن، عملکرد غشاهای میکروفیلتراسیون PES در حضور غلظت‌های مختلف از نانو کامپوزیت تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

روش سنتز ذرات $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$

در این مطالعه از روش همرسوبی برای سنتز نانو ذرات Ag_3PO_4 و روش پیرولیز حرارتی برای سنتز $g\text{-}C_3N_4$ بهره گرفته شد. برای تهیه فسفات نقره 1/5 گرم از نیترات نقره در آب بدون یون حل شد. سپس 0/7 گرم از پلی وینیل پیرولیدون به محلول فوق اضافه شد. در مرحله بعد، این محلول در محیط تاریک قرار گرفت. محلول دی سدیم هیدروژن فسفات با حل شدن 1 گرم از نمک Na_2HPO_4 در آب بدون یون تهیه شد و به منظور تشکیل فسفات نقره قطره قطره به محلول نیترات نقره اضافه گردید. اضافه شدن محلول فسفات در شرایط کاملا تاریک و همزدن با سرعت 500 rpm صورت گرفت. رسوب زرد رنگ نشان دهنده‌ی تشکیل فسفات نقره می‌باشد. پس از تهیه، رسوب به همراه محلول به مدت 1 ساعت در دمای 70 درجه سانتی گراد همزده شد. در نهایت رسوب حاصل پس از صاف شدن با آب دیونیزه چندین مرتبه شستشو داده شد. برای تهیه کربن نیترید گرافیتی مقدار مشخصی از پودر ملامین در شیشه ساعت پخش گردید سپس در آون دیجیتالی به مدت 3 ساعت در 80°C حرارت داده شد. در مرحله بعد، دمای 520°C با نرخ 6

[1] Mixed matrix membranes

درجه سانتیگراد بر دقیقه به نمونه اعمال گردید. بعد از رسیدن به دمای مذکور، نمونه به مدت 2 ساعت تحت همین دما قرار گرفت. به منظور حذف ناخالصی‌ها محصول حاصل با محلول آب و اتانول شستشو داده شد. محصول نهایی رنگی از زرد تا زرد روشن دارد. به منظور آمین‌دار کردن نانو ذره سنتز شده از ترکیب 3-(اتوکسی سیلان) پروپیل آمین استفاده شد. برای تهیه‌ی کامپوزیت Ag3PO4/g-C3N4، 7 درصد وزنی از g-C3N4 را در متانول دیسپرس کرده، سپس مقدار مشخصی از فسفات نقره آمین دار شده به محلول سوسپانسه شده‌ی قبل اضافه شده و تا تبخیر کل مقدار متانول به مدت 24 ساعت همزده می‌شود.

روش تهیه‌ی غشای نانوکامپوزیتی $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$

برای تهیه‌ی غشاهای نانوکامپوزیتی ابتدا نانو کامپوزیت سنتز شده با درصد وزنی مشخص به حلال دی متیل سولفواکسید (DMSO) اضافه شده و به مدت زمان 10 دقیقه تحت امواج پروب التراسونیک قرار گرفت تا نانو ذرات بطور کامل داخل حلال پخش شوند. سپس مقدار مشخصی از حفره‌زای پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلیمر PES به محلول فوق اضافه شده و بر روی همزن قرار گرفت تا پلیمر به طور کامل حل شود. سپس فیلم پلیمری با ضخامت 150 میکرومتر با استفاده از فیلم‌کش بر روی پارچه بافته نشده کشیده شده و بلافاصله در حمام ضد حلال (آب مقطر) قرار گرفت. غشاها به مدت 24 ساعت در آب مقطر نگهداری شدند.

به منظور اندازه‌گیری فلاکس آب و میزان گرفتگی غشاء توسط محلول پروتئین (غلظت 500 میلی‌گرم بر لیتر) از یک سل ته بسته[2] به حجم 125 میلی لیتر و سطح غشاء 19/6 cm^2 استفاده شد. غشاهای میکروفیلتراسیون تهیه شده با درصدهای وزنی مشخص از نانو ذرات تحت جریان آب مقطر در فشار 0/5 بار قرار گرفت و 60 دقیقه فلاکس آب خالص، سپس 90 دقیقه فلاکس پروتئین و دوباره به مدت 60 دقیقه فلاکس آب خالص اندازه گیری شد. رابطه محاسبه فلاکس آب ($J_{w,1}$) بر حسب $L/m^2\,h$ در زیر آمده است:

$$J_{w,1} = \frac{M}{At} \qquad (1)$$

که M نشان دهنده مقدار آب عبوری از غشاء (بر حسب لیتر)، A مساحت مؤثر غشاء (بر حسب m^2) و t زمان لازم برای عبور آب (بر حسب ساعت) می‌باشد. آزمایشات در دمای 20 درجه سانتی گراد صورت گرفت. پس از تست فلاکس آب، سل سریعاً با محلول پروتئین آلبومین گاوی (BSA) با غلظت 500 ppm پر شده و فلاکس محلول پروتئینی (J_p) بر حسب $L/m^2\,h$ بر اساس مقدار آب عبوری از غشاء به دست آمد. بعد از فیلتراسیون محلول BSA، غشاء با آب مقطر به مدت 20 دقیقه شستشو داده شده و دوباره فلاکس آب آن به دست آمد که با $J_{w,2}$ نشان داده می‌شود. درصد بازیابی فلاکس (FRR) توسط معادله زیر محاسبه می‌گردد که نشان دهنده خاصیت ضد گرفتگی غشاء می‌باشد:

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}}\right) \times 100 \qquad (2)$$

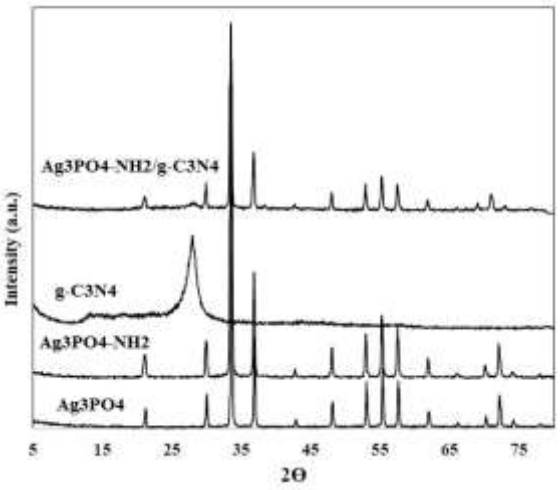
برای شناسایی نانو کامپوزیت تهیه شده و بررسی بلورینگی نانوذرات مورد استفاده، از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Bruker, D8-Adnance ساخت آلمان استفاده گردید. به منظور مشاهده مورفولوژی و نحوه پخش شدگی نانو ذرات در غشاهای حاصل، عکس‌هایی از برش عرضی غشاها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) با مدل MIRA3 FEG-SEMساخت کمپانی Tescan کشور چک، گرفته شد. غشاها در نیتروژن مایع شکسته شده و با روکشی از طلا برای تأمین هدایت الکتریکی پوشانده شدند.

نتایج و بحث

ساختار $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ سنتز شده با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت و طیف XRD حاصل در شکل 1 نشان داده شده است. پیک‌های انعکاسی شاخص مربوط به $g\text{-}C_3N_4$

[2] Dead-end

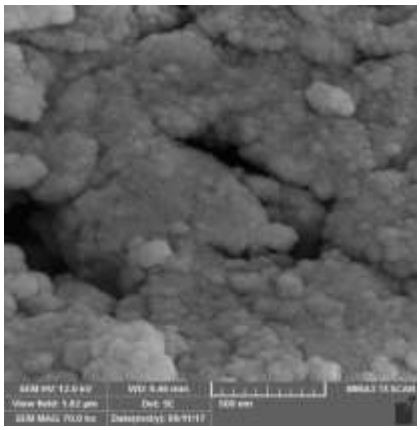
که در 2θهای °13/04، °27/40 مربوط به صفحات (100) و (002) مشاهده می‌شود، سنتز صحیح نانو ذرات مربوطه را بر اساس طیف مرجع به شماره‌ی (JCPDS no :0505-06) تایید کرد. حضور پیک در 2θ برابر °20، °30، °34، °36، °47، °53، °55 و °57 به ترتیب مربوط به صفحات (110)، (200)، (210)، (211)، (310)، (222)، (320) و (321) نشان می‌دهد که Ag_3PO_4 مورد نظر سنتزشده است[5].



شکل 1- طیف XRD مربوط به نانو ذرات Ag_3PO_4، g-C_3N_4 و کامپوزیت آن‌ها

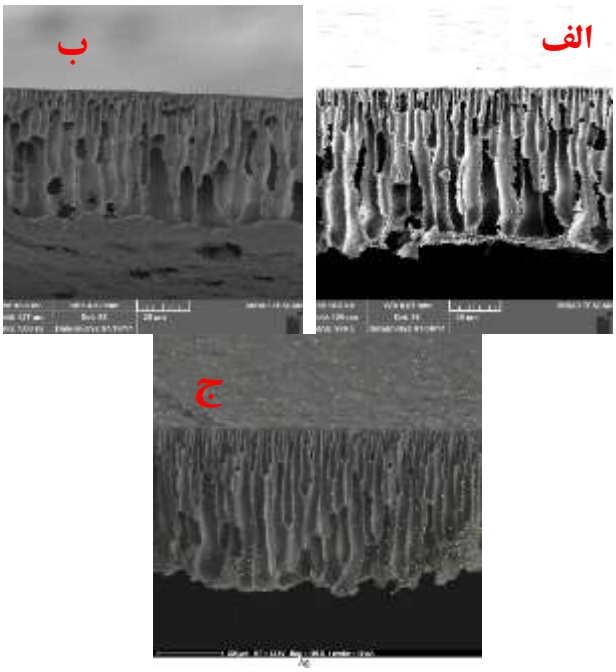
آنالیز SEM نانو ذرات $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$

مورفولوژی نانوکامپوزیت $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ سنتز شده با استفاده از آنالیز FESEM مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل (2) مشاهده می‌شود ماده‌ی مورد نظر دارای ساختار یکدست، یکنواخت و کروی می‌باشد.



شکل 2- تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$

شکل(3) تصاویر FESEM از برش عرضی غشاهای میکروفیلتراسیون PES با 14 درصد وزنی پلیمر در حلال DMSO را در حالت بدون نانو ذرات و نیز در حضور 0/5 درصد وزنی از نانو کامپوزیت $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که ساختار غشاها نامتقارن بوده و لایه نازکی به ضخامت تقریبا 850 نانومتر بر روی لایه انگشت مانند تشکیل شده است. با توجه به تصاویر FESEM غشاها دارای تخلخل بالایی هستند. همچنین آنالیز EDX-Mapping نشان می‌دهد که نانو ذرات به صورت یکنواخت در غشا توزیع شده‌اند.

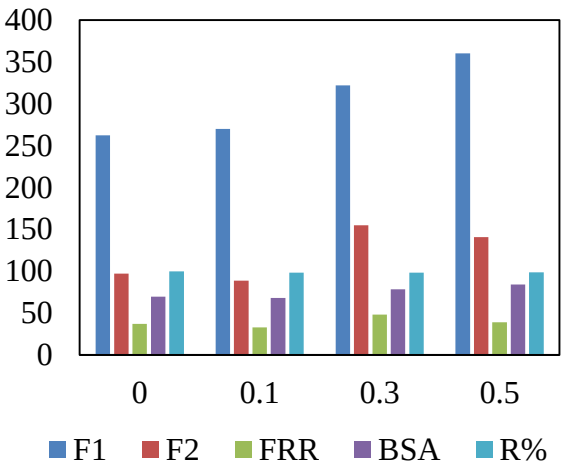


شکل 3- تصاویر FESEM مربوط به برش‌های عرضی از غشاهای میکروفیلتراسیون الف) بدون حضور نانو ذره ب) استفاده از نانو ذرات $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ با درصد وزنی 0/5 ج) تصویر EDX-mapping

شکل (4) فلاکس آب خالص (F1) غشاهای مختلف ساخته شده را در حالت بدون نانو ذرات و همچنین در غلظت‌های

متفاوت از نانو ذرات نشان می‌دهد. به طور کلی با افزودن نانو ذرات، فلاکس آب خالص غشاها افزایش یافته است. به دلیل آبدوست بودن نانو ذرات، میزان فلاکس آب خالص با افزایش مقدار نانوذره، از 262/29 به 360 لیتر بر مترمربع برساعت افزایش یافته است. روند تغییرات در درصد بازیابی فلاکس آب (FRR) برای غشاهای ساخته شده و میزان پس زنی پروتئین (%R) در شکل (4) ارائه شده است.

با توجه به شکل 4، در اثر حضور غلظت های مختلف از نانوکامپوزیت مقدار FRR بطور جزئی تغییر کرده است. بهترین خواص ضد گرفتگی غشاهای میکروفیلتراسیون PES به غلظت 0/3 درصد وزنی از نانو ذره که مقدار فلاکس FRR و F2 بیشتری را نیز داشته است مربوط می‌باشد.



شکل 4- تصاویر مربوط به فلاکس آب خالص (F1)، مقدار فلاکس آب پس از عبور پروتئین (F2)، میزان بازیابی فلاکس آب خالص (FRR)، فلاکس پروتئین (BSA) و میزان پس زنی پروتئین (R%) در غلظت‌های مختلف از نانو کامپوزیت در غشاهای میکروفیلتراسیون PES با درصد وزنی 14 و حلال DMSO

نتیجه‌گیری

حضور نانو کامپوزیت $Ag_3PO_4/g\text{-}C_3N_4$ عامل‌دار شده با گروه‌های NH_2 ، به دلیل برهمکنش‌های سطحی موجب افزایش فلاکس آب خالص گردید. با توجه به افزایش درصد بازیابی فلاکس آب و نیز افزایش فلاکس آب پس از عبور پروتئین در اثر حضور مقدار 0/3 درصد وزنی از نانو ذره، مقدار گرفتگی غشاهای میکروفیلتراسیون PES در این درصد از نانوذره بیشترین کاهش را داشت.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز و شرکت پژوهش فناوری پتروشیمی ایران به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی اعلام می‌دارند.

منابع

[1] Bae T.-H., Tak T.-M., Effect of TiO_2 nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, J. Membr. Sci., **2005**, 249: 1-8.

[2] Liang S., Xiao K., Mo Y., Huang X., A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling, J. Membr. Sci., **2012**, 394-395: 184-192.

[3] Balta S., Sotto A., Luis P., Benea L., Van der Bruggen B., Kim J., A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO, J. Membr. Sci., **2012**, 389: 155-161.

[4] Ahsani M., Yegani R., Study on the fouling behavior of silica nanocomposite modified polypropylene membrane in purification of collagen protein, Chem. Eng. Res. Des., **2015**, 102: 261-273.

[5] Xiu Z., Bo H., Wu Y., Hao X., Graphite-like C_3N_4 modified Ag_3PO_4 nanoparticles with highly enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation, Appl. Surf. Sci., **2014**, 289: 394-399.

Investigation of the effect of Ag_3PO_4/g-C_3N_4 nanoparticles on the performance of polyether sulfone microfiltration nanocomposite membranes

Soheil Aber[a]*, Leila Ghalamchi[a], Vahid Vatanpour[b], Mohsen Kian[c]

[a] *Research Laboratory of Environmental Protection, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

[b] *Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran*
[c] *Iran Petrochemical Technology Research Co., Karaj, Iran*

Abstract*:*

In the present research, Ag_3PO_4/g-C_3N_4 nanoparticles were synthesized using a combination of thermal pyrolysis and co-precipitation methods and their characteristics were investigated using XRD and FESEM analyses. In the next step, the effect of different amounts of synthesized nanoparticles on the performance of PES microfiltration membranes was investigated. Phase inversion method was used to prepare membranes and the prepared membranes were characterized using FESEM and EDX-Mapping techniques. In this study, the water flux of membranes was evaluated using the dead-end system. The results showed that distilled water flux was increased from 262.3 to 360 $L.m^{-2}h^{-1}$ by the addition of Ag_3PO_4/g-C_3N_4 nanoparticles into the membrane matrix. The results represented that the fouling of PES microfiltration membranes decreases by the addition of 0.3 wt. % of Ag_3PO_4/g-C_3N_4 nanoparticles as membrane hydrophilic filler agent.

Keywords: Microfiltration membrane; Ag_3PO_4/g-C_3N_4 nanoparticles; Polyether sulfone

*Corresponding author: s_aber@tabrizu.ac.ir

تصفیه پساب صنعتی به روش اسمز مستقیم

علیرضا رحیمی*[۱]، صبا پاک‌طینت[۲]،مریم سادات آل‌احمدی[۳]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران: alirezarahimi686@email.com
۲- پردیس شهید باهنر، دانشگاه فرهنگیان، همدان، ایران: sabapak74@gmail.com
۳- پردیس شهید باهنر، دانشگاه فرهنگیان، همدان، ایران: maryamsa_sam@yahoo.com

چکیده:

یکی از بهترین روش‌های تصفیه استفاده از سیستم اسمز مستقیم است. این روش نسبت به سایر روش‌های رایج در این زمینه دارای عملکرد بهتر در حذف آلاینده‌ها و نیز مصرف انرژی بسیار پایین‌تر می‌باشد. هم‌چنین آب تولید شده از این روش نیازی به افزایش یون‌های مورد نیاز بدن مانند سیستم RO را ندارد و در نتیجه محصول تولیدی دارای کیفیت مناسب خواهد بود. در این پروژه نیز از FO برای تصفیه‌ی پساب صنعتی استفاده شد. در مرحله‌ی اول پساب صنعتی با اضافه کردن ۷۰ گرم ملاس به ۲۰۰ لیتر آب شهری ساخته شد. پارامترهای مد نظر اندازه‌گیری شد: $COD = 350, TDS = 1450, pH = 6.7$ در مرحله‌ی بعدی پساب ساخته شده با بازده ۹۶٪ به مدت ۳۰ ساعت و با سرعت ۲۲۷٫۵ میلی‌لیتر بر دقیقه تصفیه شد. محلول کشنده‌ی استفاده شده، محلول منیزیم کلرید ۲ مولار بوده است. چرا که برای غلیظ شدن مجدد به انرژی کمی نیاز دارد، به سادگی از آب شیرین جدا می‌شود و مسمویتی تولید نمی‌کند. هم‌چنین از نظر شیمیایی با غشاهای پلیمری واکنش نمی‌دهد.

واژه های کلیدی: *پساب صنعتی، اسمز مستقیم، تصفیه، COD، TDS، pH*

مقدمه

اسمز یک پدیده فیزیکی است که از روزهای اولیه بشریت توسط انسان‌ها استفاده می‌شود. فرهنگ‌های اولیه تشخیص دادند که نمک را می‌توان برای خشک کردن غذاها به منظور نگهداری برای مدت طولانی بکار برد. در محیط های شور بیشتر باکتری‌ها و قارچ‌ها و بقیه ارگانیسم‌های بالقوه و پاتوژتیک دی هیدراته شده و می‌میرند و بعلت اسمز به طور موقت غیر فعال می‌شوند. به طور متعارف، اسمز بعنوان حرکت شبکه‌ای آب در غشای قابل نفوذ انتخابی، تعریف می‌شود که به علت تفاوت در فشار اسمزی در غشا ایجاد می‌گردد. یک غشای قابل نفوذ به طور انتخاب عبور آب را ممکن می سازد، اما مولکول های محلول یا یون‌ها را عبور نمی‌دهد.

کابردهای حال حاضر پدیده اسمز از انجام عملیات روی آب و فرآوری غذا تا تولید برق و روش های جدید برای رها سازی داروی کنترل شده گسترش یافته است. این بررسی روی اسمز از طریق غشاهای پلیمری تمرکز دارد و در اصل به حوزه انجام عملیات روی آب و شیرین کردن آن می پردازد.

درباره کاربرد اسمز (FO) برای کاربردهای مهندسی، عملیات روی آب آثار کمی وجود دارد. به هر حال، FO برای

انجام عملیات روی فاضلاب‌های صنعتی (در مقیاس بنچ)، متمرکز کردن شیرابه زباله (درمقیاس پایلوت و کامل)، انجام عملیات روی غذاهای مایع در صنعت غذا (در مقیاس بنچ) استفاده شده است. FO همچنین برای تصفیه فاضلاب برای استفاده مجدد آشامیدن در سیستم‌های پشتیبانی حیات (در مقیاس نمونه)، شیرین سازی آب دریا، و تصفیه آب در موقعیت‌های فوق العاده فوریتی در حال ارزیابی است. پیشرفت-های اخیر در علم مواد نیز، استفاده از FO در رها سازی کنترل-شده دارو در بدن را مجاز کرده است.

مزیت های اصلی استفاده از FO، عمل کردن آن در فشارهای پایین هیدرولیکی و همچنین در نبود آن‌هاست، این روش دامنه گسترده‌ای از آلاینده‌ها را عبور نمی‌دهند و نسبت به فرآیندهای غشای متحرک با فشار، تمایل کمتر پرکننده غشا دارد. از آنجا که تنها فشار وارده در فرآیند FO ناشی از مقاومت جریان در قسمت غشا است، تجهیزات بکار رفته بسیار ساده بوده و پشتیبانی غشا کمتر به مشکل تبدیل می‌شود. علاوه بر این، برای فرآوری دارویی و غذایی، FO از مزیت متمرکز کردن جریان غذا بدون نیاز به فشار یا دمای بالا که برای محلول غذا مضر است، برخوردار می‌باشد. FO در کاربردهای پزشکی می-تواند به رها سازی کند و دقیق داروهایی کمک کند که به علت قابلیت انحلال یا نفوذ محدود، از طریق مصرف خوراکی در دسترس بودن زیستی کمتری دارند.

بخش تجربی

۱. دستگاه استفاده شده:

Aquaporin Inside™ membrane, 110µm (±15µm), temp. range: 5-50°C , pH-range: 2-11

۲. مواد شیمیایی مورد استفاده: منیزیم کلرید ۲ مولار، ملاس

۳.طرز تهیه پساب: به ۲۰۰ لیتر آب شهری ۷۰ گرم ملاس، جهت رساندن COD به ۳۵۰، اضافه شد.

۴. تصفیه پساب: ابتدا ممبران را وسط آکواریوم ۵۰ لیتری قرار داده شد. برای جلوگیری از پاره شدن، ممبران درون دو توری پلاستیکی قرار گرفت. ۲۵ لیتر پساب ساخته شده با $COD = 350, \mathrm{TDS} = 1450, pH = 6.7$ در یک طرف ممبران درون آکواریوم ریخته شد. و در طرف دیگر ۶,۵ لیتر محلول کشنده‌ی منیزیم کلرید ۲ مولار ریخته شد.

از مطلوب ترین محلول های کشنده آنهایی هستندکه برای تولید یاغلیظ شدن مجدد به انرژی کمی نیاز داشته باشند ،به سادگی ازآب شیرین حاصل جداشوند ومسمومیت زایی کم داشته یا اصلاًمسمومیت زا نباشند و ازنظر شیمیایی باغشاهای پلیمری واکنش ندهند. منیزیم کلرید با دارا بودن این مشخصه‌ها گزینه‌ی مناسبی برای این پروژه بود.

۵. پارامترهای اندازه‌گیری شده: برای اندازه‌گیری پارامترهای pH، TDSو COD هر نیم ساعت نمونه برداری شد.

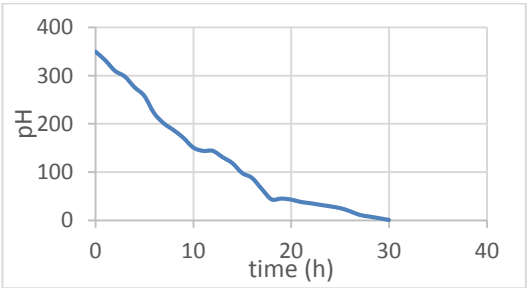
پس از ۳۰ ساعت پساب صنعتی با سرعت ۲۲۷,۵ میلی لیتر بر دقیقه به میزان ۹۶٪ تصفیه شد. پارامترهای نهایی به صورت زیر به دست آمد:

$$COD = 0.7 \ , TDS = 58 \ , pH = 6$$

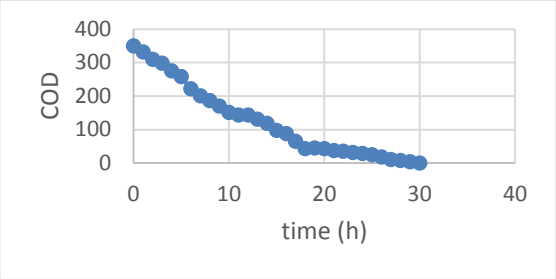
نتایج و بحث

هدف از انجام این پروژه تصفیه پساب‌های صنعتی به روشی ساده‌تر و کاراتر، اسمز مستقیم، بوده است. برای اثبات این امر، پارامترهای مختلف بررسی شده‌اند.

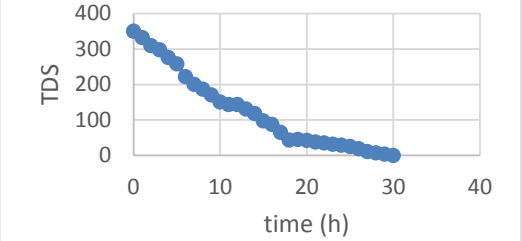
نمودار ۱. تغییرات pH بر حسب زمان



نمودار۲. تغییرات COD بر حسب زمان



نمودار۳. تغییرات TDS بر حسب زمان



جدول ۱ – بررسی پارامترهای pH، COD، TDS

hour	pH	cod	tds	hour	pH	cod	Tds	hour	pH	cod	tds	hour	pH	cod	tds
0	6.7	350	1450	**8**	6.38	186.9	950	**15.5**	6.19	71	619.9	**23**	6.07	32	195
0.5	6.66	344	1420	**8.5**	6.36	176.5	893	**16**	6.18	88	602.4	**23.5**	6.07	31	183
1	6.64	332	1400	**9**	6.35	170.9	882	**16.5**	6.16	80.3	589.6	**24**	6.065	28.9	175
1.5	6.625	320	1374	**9.5**	6.34	159	877	**17**	6.15	65	556	**24.5**	6.064	26	162
2	6.2	310	1360	**10**	6.3	151	814.6	**17.5**	6.14	56.9	503.8	**25**	6.06	25.3	145
2.5	6.61	303.3	1336	**10.5**	6.3	149	793	**18**	6.12	43.4	446	**25.5**	6.05	21	137.6
3	6.58	298.3	1280	**11**	6.27	144	764.2	**18.5**	6.12	44	430.2	**26**	6.049	19	130
3.5	6.58	290	1274	**11.5**	6.26	144	700.1	**19**	6.12	45	398	**26.5**	6.03	17	112
4	6.54	276	1210	**12**	6.25	144	678	**19.5**	6.11	43.2	355	**27**	6.033	11.2	98
4.5	6.51	266	1186	**12.5**	6.24	137	670.6	**20**	6.1	43	339	**27.5**	6.03	10	80.5
5	6.5	258	1150	**13**	6.24	130.9	665	**20.5**	6.09	41	307	**28**	6.02	7.8	78
5.5	6.48	243	1100.6	**13.5**	6.23	124	661	**21**	6.09	38	285	**28.5**	6.01	5.2	71
6	6.46	222.2	986	**14**	6.21	118.6	650	**21.5**	6.08	36.6	252	**29**	6.001	4.3	64
6.5	6.45	221.6	981.2	**14.5**	6.2	111.1	646.3	**22**	6.08	35.3	219	**29.5**	6	3.4	60
7	6.44	220.9	975	**15**	6.2	98	640	**22.5**	6.07	33	207	**30**	6	0.7	58
7.5	6.4	211.1	972												

W1						W2	
Neuron	Variable				Bias	Neuron	Weight
	electrolysis time	initial pH	applied current	initial dye concentration			
1	-3.8607	4.3236	-0.87818	-1.3669	-0.70158	1	-0.70158
2	3.6657	4.7705	-3.9625	0.35354	-1.1538	2	-1.1538
3	-4.0755	-5.1392	-0.46521	-0.69019	-1.2068	3	-1.2068
4	-4.0283	3.9849	2.5207	2.6795	0.58355	4	0.58355
5	6.9422	-0.03848	4.0517	1.7617	-0.3592	5	-0.3592
6	-6.1287	3.4788	4.3283	0.94734	1.2335	6	1.2335

نتیجه‌گیری

یکی از بهترین روش‌های تصفیه و استفاده از آب‌های شور و لب‌شور استفاده از فرایندهای غشایی است که به دلیل مزایای متعدد در سال‌های اخیر بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از این روش‌ها که امروزه برای تصفیه و بهبود کیفیت آب-ها مورد توجه و استفاده قرار گرفته است، استفاده از سیستم اسمز مستقیم است. این روش نسبت به سایر روش‌های رایج در این زمینه دارای عملکرد بهتر در حذف آلاینده‌ها و نیز مصرف انرژی بسیار پایین‌تر می‌باشد. هم‌چنین آب تولید شده از این روش نیای به افزایش یون‌های مورد نیاز بدن مانند سیستم RO را ندارد و در نتیجه محصول تولیدی دارای کیفیت مناسب خواهد بود.

منابع

[1] S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Academic Press, Inc., New York, NY, 1970.
[2] F. Votta, S.M. Barnett, D.K. Anderson, Concentration of industrial waste by direct osmosis: completion report, Providence, RI, 1974.
[3] D.K. Anderson, Concentration of Dilute Industrial Wastes by Direct Osmosis, University of Rhode Island, Providence, 1977.
[4] R.W. Holloway, T.Y. Cath, K.E. Dennett, A.E. Childress, Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate, in: Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference and Exposition, Phoenix, AZ, 2005.
[5] E.G. Beaudry, J.R. Herron, Direct osmosis for concentrating wastewater, in: Proceedings of the 27th International Conference on Environmental Systems, Lake Tahoe, NV, July 14–17, 1997.

Industrial wastewater treatment using forward osmosis

Alireza Rahimi[a*], Saba Paktinat[b], Maryam Sadat Alahmadi[c]

[a] *Islamic Azad University, Arak, Iran*

[b] *Shahid Bahonar Branch, Farhangian University, Hamedan, Iran*

[c] *Shahid Bahonar Branch, Farhangian University, Hamedan, Iran*

Abstract*:*

Forward osmosis is one of the best methods of wastewater treatment. This method compared to other methods common in this field have a better performance in the removal of pollutants and energy consumption. The water produced by this method does not need to increase ions, such as the RO system and thus the product quality will be good. Also in this project FO system was used for industrial wastewater treatment. In the first stage, industrial wastewater was made by adding 70g molasses to 200 liters of water. Parameters measured included: $COD = 350, TDS = 1450, pH = 6.7$ In the next stage, the wastewar was eliminated with efficiency of 96% for 30 hours at a speed of 227.5 mL/min. Magnesium chloride was used as draw solution.because, it requires less energy to become concentrate; can be removed from fresh water easily; doesn't produce poisoning; and also doesn't react chemicaly with polymeric membranes.

Keywords: industrial wastewater; forward Osmosis; purification; cod; tds; pH

*Alireza Rahimi: alirezarahimi686@email.com

بررسی جذب سطحی رنگ کنگوقرمز به وسیله جاذب $CuBi_2O_4$ سنتز شده

معصومه برزگر [۱*]، رقیه حسینخانی [۱]، محمد حسین رسولی فرد [۱]، میر سعید سید دراجی [۱]

۱ـ دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی

چکیده: *در این پژوهش ترکیب $CuBi_2O_4$ به عنوان جاذب با روش همرسوبی سنتز شده است. ترکیب سنتز شده به عنوان جاذب برای جذب سطحی رنگ آنیونی کنگوقرمز و حذف آن از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت. عوامل موثر در فرآیند جذب سطحی از جمله اثر pH ـ مقدار جاذب ـ زمان تماس جاذب با محلول رنگ و غلظت اولیه آلاینده ، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها نشان داد که جاذب $CuBi_2O_4$ می تواند رنگ کنگوقرمز را از محلول آبی به میزان ٪ ۹۲/۳۹ حذف کند. بیشترین مقدار جذب سطحی جاذب مورد نظر زمانی خواهد شد که pH محلول اسیدی و مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم و مدت زمان تماس بین آلاینده و جاذب ۲۴۰ دقیقه باشد، ظرفیت جذب در شرایط (mg/g) ۴۴۵/۱ خواهد بود.*

واژه های کلیدی: *: بیسموتات مس، رنگ کنگورد، فرآیند جذب سطحی*

مقدمه

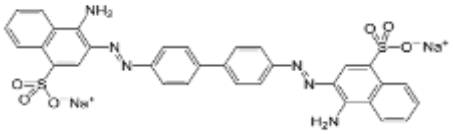
فاضلاب‌های تخلیه شده از صنایع حاوی مواد مضر بسیاری می‌باشند که می‌تواند مشکلات جدی را به محیط زیست وارد کند. این آلاینده‌های آب شامل مواد معدنی و آلی و آفت‌کش‌ها و یا رنگ‌ها می‌باشند. افزایش میزان استفاده از مواد رنگزای آلی در صنایع مختلف از جمله رنگرزی ـ نساجی و چاپ باعث شده است که آلودگی آب‌های سطحی افزایش یابد. تعداد زیادی از تکنیک‌های جداسازی شامل اکسیداسیون، تخریب میکروبی، انعقاد و فیلتراسیون به منظور حذف آلاینده‌های مختلف از فاضلاب‌ها انجام شده است که در میان این تکنیک‌ها، جذب سطحی روشی ساده و موثر و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده است [۱]. با این وجود بسیاری از جاذب‌ها یا مقدار قابل توجهی از آلاینده را جذب نمی‌کنند و یا نیاز به مدت زمان تماس طولانی‌تری برای جذب دارند که این زمان می‌تواند از چند ساعت تا حتی چند روز متغییر باشد[۲]. در حالی که در پژوهش حاضر ترکیب $CuBi_2O_4$ در مدت ۲۴۰ دقیقه آلاینده کنگورد را به میزان ٪ ۹۲/۳۹ از محلول آبی حذف نموده است.

* نویسنده مسئول: mbarzegarznu@gmail.com

بخش تجربی

۱) مواد شیمیایی

ماده رنگزای کنگوقرمز دارای گروه آزو بوده و به عنوان نمک سدیمی از بنزیدین دی آزو ـ بیس ـ۱ـ نفتیل آمین ـ ۴ـ سولفونیک اسید می‌باشد. این ماده رنگی که به عنوان جوهر بیولوژیکی و شناساگر اسید و باز به کار می‌رود، در محلول های بازی سرخ و در محلول های اسیدی آبی رنگ بوده و دارای فرمول مولکولی $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ و جرم مولکولی ۶۹۶/۶۶۵ (gr/mol) می‌باشد. ساختار شیمیایی کنگوقرمز در شکل (۱) آوردشده است.



شکل ۱ـ ساختار شیمیایی رنگ کنگوقرمز

تمامی مواد مورد نیاز براس سنتز $CuBi_2O_4$ و تمامی مواد مصرفی در آزمایشات از شرکت مرک آلمان خریداری شده است . برای تنظیم pH از محلول هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ۱ مولار استفاده شده است.

۲) سنتز جاذب

به منظور سنتز $CuBi_2O_4$ به روش همرسوبی، ۰/۰۰۴ مول از نمک $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ به درون بشر حاوی ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۲ میلی لیتر اسید نیتریک طی همزدن مغناطیسی حل گردید. سپس ۰/۰۰۲ مول نمک $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ طی همزدن به محلول بالا اضافه شد . سپس مقدار مشخصی سدیم هیدروکسید در ۷۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به آرامی طی همزدن به محلول بالا اضافه گردید. سپس محلول به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد همزده شد. پس از ۱۲ ساعت رسوب قهوه ای رنگ بدست آمده ، چندین بار با آب مقطر و اتانول شست و شو داده شد. و در نهایت رسوب قهوه ای رنگ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت درون آون خشک گردید[۳].

نتایج و بحث

بررسی خاصیت جذب سطحی جاذب

در این پژوهش میزان جذب سطحی رنگ کنگوقرمز بر سطح جاذب $CuBi_2O_4$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آزمایش‌ها برای بررسی و مطالعه اثر pH و مقدار جاذب و مدت زمان تماس جاذب با محلول رنگ و غلظت اولیه محلول رنگی، طراحی و انجام شد. به منظور بررسی خاصیت جذب سطحی جاذب به ۵۰ میلی لیتر رنگ کنگوقرمز با غلظت‌های گوناگون و در pH های متفاوت، مقدارهای مختلفی از جاذب اضافه شده و مخلوط شدن جاذب و محلول آبی آلاینده با کمک همزن مغناطیسی انجام شد. هر ۳۰ دقیقه از مخلوط نمونه برداری شده و سپس فاز جامد که همان جاذب می‌باشد از فاز مایع محلول رنگی توسط دستگاه سانتریفیوژ از یکدیگر جدا شدند. در نهایت مقدارجذب نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۵۰۰ nm در pH های بالاتر از ۳ و طول موج بیشینه ۵۷۰ nm اندازه‌گیری شد. چون کنگوقرمز به عنوان معرف اسید و باز بوده، این رنگ در pH پایین‌تر تغییر رنگ داده و از رنگ قرمز به آبی تغییر رنگ می‌دهد و لزوما باید طول موج بیشینه محلول رنگی را در pH مختلف مورد توجه قرار داد. مقدار جذب سطحی رنگ q_e توسط جاذب از رابطه زیر بدست می‌آید:

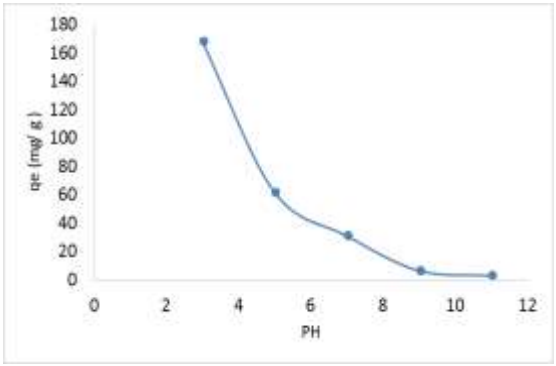
$$q_e=[(C_0-C_e)V]/W$$

که C_0 غلظت اولیه رنگ درون محلول آبی و C_e غلظت رنگ باقی مانده در محلول پس از جذب سطحی در مدت زمان تعیین شده و v حجم محلول بر حسب لیتر و w جرم جاذب بر حسب گرم می باشد.

۱) بررسی اثر pH در فرآیند جذب سطحی

pH یکی از پارامترای موثر در فرآیند جذب سطحی می باشد. به منظور تعیین اثر pH بر میزان جذب سطحی محلول رنگی

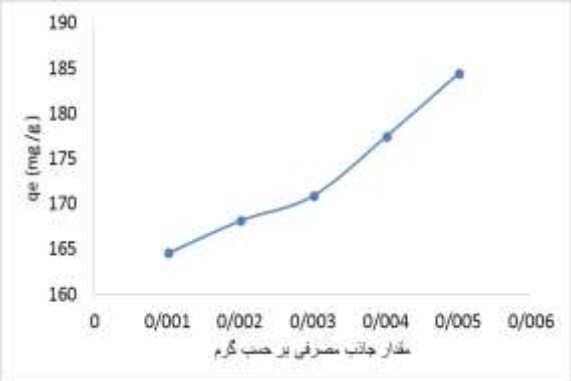
محدوده pH ۳،۵،۷،۹،۱۱ مورد بررسی قرار گرفت . جهت کنترل pH از سدیم هیدروکسید و هیدرو کلریک اسید ۱ مولار استفاده شده است. همانطور که در نمودار شماره (۱) مشاهده می‌شود در شرایطی که pH محیط اسیدی بوده، بازده جذب افزایش می‌یابد .علت افزایش میزان جذب در pH پایین برای رنگ های آنیونی را می‌توان به پروتونه شدن سطح جاذب و مثبت شدن بار آن دانست که قابلیت جاذب را در جذب رنگ‌های آنیونی مانند کنگوقرمز را افزایش می دهد [۴].



نمودار۱ – تاثیر pH محلول بر مقدار جذب سطحی رنگ کنگوقرمز، مقدار جاذب ۰/۰۰۲ گرم ، غلظت اولیه آلاینده ۲۰ppm ومدت زمان تماس ۱۵۰ دقیقه

۲) بررسی اثر مقدار جاذب مصرفی

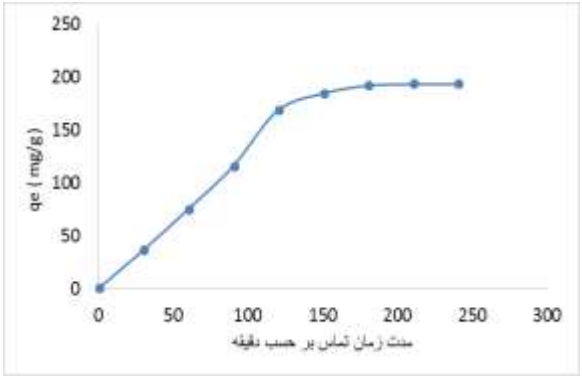
مقدار جاذب نیز به عنوان یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر در جذب رنگ می باشد. اثر مقدار جاذب بر جذب سطحی محلول رنگی کنگوقرمز در pH برابر با ۳ با مقادیر مختلف از جمله ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۵ گرم از جاذب بررسی شد. با توجه به نمودار شماره (۲) و نتایج بدست آمده از آزمایشات می توان دریافت که با افزایش مقدار جاذب میزان جذب سطحی نیز افزایش می‌یابد. هر چه مقدار جاذب بیشتر باشد مسلما تعداد سایت‌های فعال سطح جاذب و همچنین مساحت سطح تماس بین آلاینده و جاذب نیز بیشتر شده و باعث افزایش میزان جذب سطحی محلول رنگی کنگوقرمز بر روی $CuBi_2O_4$ می شود.



نمودار ۲- تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر حسب گرم بر روی جذب سطحی رنگ کنگوقرمز، مقدار pH برابر۳ ، غلظت اولیه آلاینده ۲۰ppmو مدت زمان تماس ۱۵۰ دقیقه

۳) بررسی اثر زمان تماس بین جاذب و محلول رنگی

با توجه به نمودار زیر می‌توان دریافت که هر چه مدت زمان تماس بیشتر باشد مقدار رنگ باقی مانده در محلول کاهش می‌یابد ودر این پژوهش میزان جذب در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه به بالاترین میزان خود رسیده است و پس از آن راندمان فرآیند تقریبا به حالت تعادل فرآیند می‌رسد.

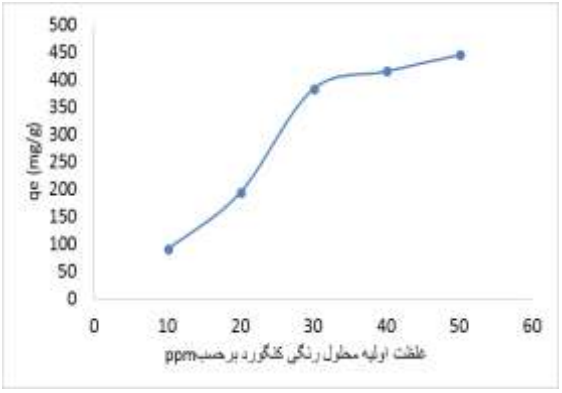


نمودار ۳- بررسی اثر مدت زمان تماس جاذب و محلول رنگی، pH محلول برابر ۳، غلظت اولیه آلاینده ppm ۲۰و مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم

۴) بررسی اثر غلظت اولیه محلول رنگی کنگوقرمز

نمودار شماره (۴) تغییرات مقدار جذب سطحی را نسبت به

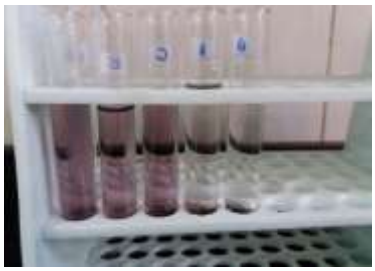
تغییرات غلظت ابتدایی محلول رنگی کنگوقرمز را نشان می‌دهد. نتایج مشاهده شده در نمودار بیانگر این می‌باشد که با افزایش غلظت ابتدایی محلول رنگی کنگوقرمز، مقدار جذب سطحی آن بر روی جاذب افزایش یافته است، این امر به دلیل افزایش برخورد رنگ با جاذب می‌باشد که در غلظت های بالا شیب نمودار که به صورت صعودی بوده و به مرور زمان شیب آن کاهش یافته است. به طور کلی علت را می‌توان به اشباع شدن سایت های فعال ماده جاذب در غلظت های بالاتر و دافعه الکترواستاتیکی مولکول های رنگ جذب شده با مولکول های رنگ محلول دانست [۵].



نمودار ۴- بررسی اثر غلظت اولیه محلول رنگی کنگوقرمز، pH محلول برابر ۳ و مدت زمان تماس جاذب و محلول رنگی ۲۴۰ دقیقه و مقدار جاذب مصرفی ۰/۰۰۵ گرم

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر ترکیب مورد نظر به روش ساده همرسوبی سنتز شد. مرحله اول پارامتر pH مورد بررسی قرارگرفت. با کاهش میزان pH مشاهده می‌شود که میزان جذب سطحی جاذب بیشترین مقدار خود را نسبت به pH قلیایی دارد و گویای این می‌باشد که جذب سطحی محلول رنگی کنگورد تحت تاثیر pH می‌باشد که در pH اسیدی بیشترین میزان جذب را دارد. بهترین شرایط برای حذف رنگ کنگوقرمز با توجه به محدوده های در نظر گرفته شده و حجم محلول رنگی ۵۰ میلی لیتری ، pH محیط اسیدی و مقدار جاذب در حد ۰/۰۰۵ گرم و مدت زمان ۲۴۰ دقیقه و غلظت اولیه محلول رنگی ppm ۵۰ می‌باشد. همچنین شکل شماره (۲) نیز این موضوع را تایید می کند،که با افزایش غلظت آلاینده رنگی و مقدار جاذب و مدت زمان تماس و کاهش مقدارpH جذب سطحی افزایش یافته و محلول آلاینده کمرنگ‌تر شده است.



شکل ۲-تصویر نهایی از جذب سطحی محلول رنگی کنگوقرمز توسط بیسموتات مس سنتز شده در pH برابر۳ ومقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم و در مدت زمان تماس ۲۴۰ دقیقه. غلظت آلاینده در محلول مطابق شکل بالا به ترتیب از چپ به راست ۱۰ و ۲۰ و ۳۰و ۴۰ و۵۰ (ppm) می‌باشد. در این پژوهش به مرور زمان با اضافه شدن جاذب و طی فرآیند جذب سطحی رنگ محلول در pHبرابر با ۳از رنگ آبی به صورتی ملایم و سپس بی رنگ شدن، تغییر رنگ داد.

منابع

[1] Li, Y., Meas, A., Shan, S., Yang, R., Gai, X. Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol, *Bioresource technology*., 2016, 207: 379-386.

[2] Kohno, Y., Haga, E., Yoda, K., Shibata, M., Fukuhara, C., Tomita, Y., Kobayashi, K. Adsorption behavior of natural anthocyanin dye on mesoporous silica, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*., 2014, 75(1): 48-51.

[3] Zhang, Y. C., Yang, H., Wang, W. P., Zhang, H. M., Li, R. S., Wang, X. X., Yu, R. C. A promising supercapacitor electrode material of $CuBi_2O_4$ hierarchical microspheres synthesized via a coprecipitation route, *Journal of Alloys and Compounds*., 2016, 684 : 707-713.

[4] Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of colloid and interface science*, 2004, 270(2), 255-261.

[5] Karaoğlu, M. H., Doğan, M., Alkan, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*., 2010, 256(1): 154-165.

Investigation of adsorption of congo red dye by CuBi2O4 adsorbent

Masoume Barzegar [a *], Roghaiie Hosseinkhany [a], Mohmmad Hossein Rasoulifard [a], Mir Saeed Seyyid Dorraji [a]

Applied Chemistry research laboratory, Department of chemistry, Factualy of science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract*:*

In the present research $CuBi_2O_4$ was synthesized via co-precipitation method as absorbent. The synthesized compound was used as an adsorbent for removal of anionic congo red dye from aqueous solution. Effective factors in the adsorption process, including pH, absorbent dosage, contact time and initial concentration of contaminants were examined. The obtained results showed that $CuBi_2O_4$ can remove 93.39% of Congo red from the aqueous solution. The adsorption efficiency reaches its maximum amount when the solution pH is acidic, the amount of adsorbent is 0.005 gr and the contact time between the contaminant and the adsorbent is 240 minutes. The adsorption capacity with these conditions will be 445.1 mg/g.

Keywords: Copper Bismuthate; Congo Red dye; Adsorption process

*Corresponding author: mbarzegarznu@gmail.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تهیه نانو کاتالیست جدید $SBA\text{-}15@Triazine/H_5PW_{10}V_2O_{40}$ و کاربرد آن در سنتز تک ظرف پیریدین‌های پر استخلاف تحت امواج ریز موج

محمد قنبری*، سعید یزدان ستا، ندا ملاکریمی دستجردی

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

چکیده: *$SBA\text{-}15@Triazine/H_5PW_{10}V_2O_{40}$ به عنوان یک نانو کاتالیست جدید توسط تثبیت هتروپلی‌اسید روی سطح مزوپور SBA-15 عامل‌دار شده با تری‌آزین تهیه شد و با استفاده از طیف‌بینی زیرقرمز (IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تفرق انرژی اشعه‌ی ایکس (XRD) و گرما-وزن‌سنجی (TGA) شناسایی گردید. کاربرد این نانو کاتالیست در سنتز چندجزئی پیریدین‌های پر استخلاف با استفاده از واکنش‌های تک ظرف و چهارجزئی آلدهیدهای آروماتیک، کتون‌های حلقوی، مالونونیتریل و آمونیوم استات تحت تابش امواج ریز موج با بازده بالا توسعه پیدا کرده است. این روش دارای مزایایی مانند زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، و سازگار با محیط زیست می‌باشد. کاتالیست جدید می‌تواند به آسانی پس از واکنش بازیافت شده و بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزگری خود مورد استفاده مجدد قرار گیرد. این کار به عنوان یک روش جایگزین امن، مقرون به صرفه و آسان برای سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانوپیریدین با استفاده از نانو کاتالیست دوست‌دار محیط زیست توسعه یافته است.*

واژه های کلیدی: *۲-آمینو-۳-سیانوپیریدین ، امواج ریز موج، مزوپور SBA-15، شیمی سبز، کاتالیست ناهمگن.*

مقدمه

در میان ترکیبات هتروسیکل شامل نیتروژن، حلقه پیریدین یکی از رایج‌ترین هتروسیکل‌های پیدا شده در محصولات طبیعی، دارویی و مواد کاربردی است. درمیان مشتق‌های پیریدین، مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانوپیریدین بخش جدایی ناپذیر در بسیاری از ساختارهای مولکولی انواع ترکیب‌های فعال بیولوژیکی است [۱]. بر حسب استخلاف‌های آنها، این ترکیب‌ها فعالیت ضد ویروسی، ضد باکتری و قارچ کش از خود نشان داده‌اند [۲]. به همین دلیل سنتز آنها در سال‌های اخیر توجه زیادی جلب کرده است و تلاش‌های بسیاری برای توسعه روش سنتز آنها انجام شده است. با این وجود، بسیاری از این روش‌ها از مشکلاتی مانند شرایط سخت واکنش، زمان طولانی واکنش، استفاده از حلال‌های سمی، و بازده کم رنج می‌برند [۳].

امروزه سنتز کاتالیست‌های اسیدی بر پایه هتروپلی‌اسیدها (HPA) به عنوان کاتالیست‌های سبز، زمینه مهم، جدید و قابل توسعه در زمینه تکنولوژی و صنایع دارویی می‌باشد. هتروپلی‌اسیدها دارای ثبات گرمایی بالا، خاصیت اسیدی بسیار قوی و غیرخورنده می‌باشند [۴]. معایب اصلی هتروپلی‌اسیدها که کاربرد آنها را محدود می‌کند،

* نویسنده مسئول: ghanbari-m@kashanu.ac.ir

میزان انحلال‌پذیری بالا، سطح کاتالیزگری کم و قابلیت بازیافت آنها می‌باشد. برای غلبه بر این معایب، تثبیت هتروپلی اسیدها بر روی بستر پیشنهاد شده است. به طور کلی، کاتالیست‌های ناهمگن دارای سطح کاتالیزگری بالاتر، بازده اتمی بالا، خالص‌سازی آسان محصولات و قابلیت بازیافت آسان هستند [۵]. در این پژوهش ابتدا نانو کاتالیست جدید SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ تهیه شد، و سپس کاربرد آن در سنتز مشتق‌های پر استخلاف پیریدین تحت امواج ریز موج بررسی گردید. کاتالیست جدید می‌تواند به آسانی پس از واکنش بازیافت شده و بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزگری خود مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

بخش تجربی

تهیه SBA-15@Triazine

۳-آمینوپروپیل‌اتوکسی‌سیلان-۲،۴-بیس(۳،۵-دی متیل پیرازول)-تری‌آزین (Triazine) مطابق گزارش قبلی ما تهیه گردید [۶]. سپس به مخلوطی حاوی ۰/۵ گرم SBA-15 در ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک، ۱/۴۶ گرم Triazine اضافه شد. مخلوط به مدت ۴۸ ساعت رفلاکس گردید. SBA-15 عامل‌دارشده با Triazine توسط اتانول و آب مقطر شسته و پس از آن در دمای اتاق خشک شد.

تهیه کاتالیست SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$

ابتدا ۰/۳ گرم از $H_5PW_{10}V_2O_{40}$ در ۵۰ میلی‌لیتر متانول حل گردید و ۰/۷ گرم از SBA-15@Triazine به آن اضافه شد و به مدت ۳ ساعت رفلاکس انجام شد. سپس مخلوط ۱۲ ساعت با حلال متانول سوکسوله گردید و پس از خشک کردن در دمای ۱۰۰ درجه‌ی نانو کاتالیست SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ به صورت پودر سفید رنگ بدست آمد.

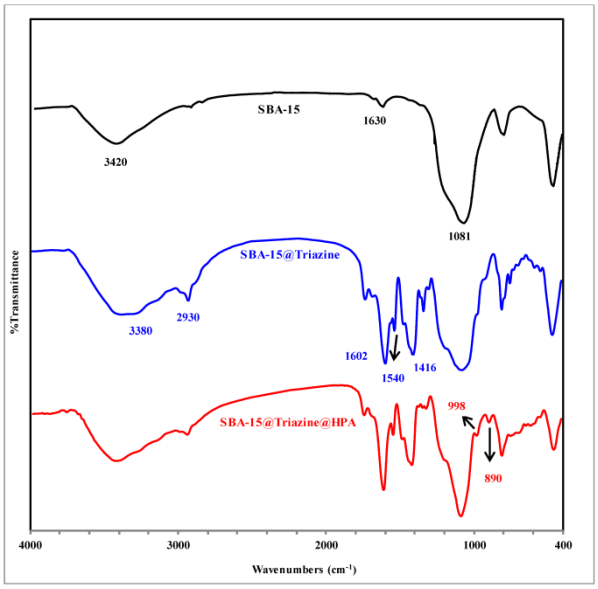
تهیه‌ی مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانوپیریدین در حضور کاتالیزگر تحت امواج ریز موج

ابتدا مقدار ۱ میلی‌مول مشتق‌های آلدهید آروماتیک، ۱ میلی‌مول کتون حلقوی، ۱ میلی‌مول مالونونیتریل (۰/۰۶۶ گرم)، ۱/۵ میلی‌مول آمونیوم استات (۱/۱ گرم) و ۰/۰۲ گرم کاتالیست در ۵ میلی‌لیتر اتانول کاملا مخلوط شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۱۰-۴ دقیقه در دستگاه ریز موج با قدرت ۴۵۰ وات تحت تابش قرار گرفت. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه‌ی نازک بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش صاف گردید و با دی‌کلرومتان روی صافی شسته شد تا کاتالیست از مخلوط واکنش جدا گردد. در پایان محصول به‌دست آمده در اتانول نوبلور گردید.

نتایج و بحث

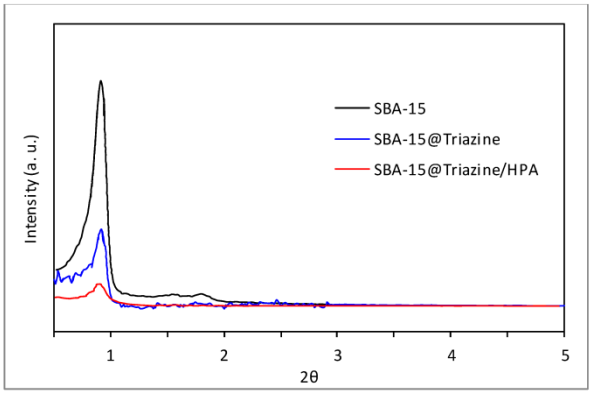
شناسایی SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$

ابتدا مزوپور SBA-15 با استفاده از Triazine عامل‌دار گردید. که در آن گروه‌های سیلانول از مزوپور SBA-15 با گروه‌های متوکسی از Triazine به یکدیگر متصل شدند. اتصال آنها از طریق طیف FT-IR تایید شد (شکل ۱). ارتعاش‌های کششی پیوندهای تری‌آزین در ناحیه‌ی ۱۵۴۰، ۱۶۰۲، و ۲۹۳۰ در طیف FT-IR ترکیب SBA-15@Triazine، اتصال Triazine را بر روی سطح SBA-15 تایید کرد. در طیف FT-IR جذب‌های $H_5PW_{10}V_2O_{40}$ در ناحیه‌ی ۱۱۰۰-۵۰۰ ظاهر می‌شوند. در طیف FT-IR نانو کاتالیست SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ مشاهده می‌شود که در آن طیف پهن موجود در ناحیه ۱۲۰۰-۱۰۰۰ مربوط به برهمکنش سیلیکا و هتروپلی‌اسید است، که در اثر همپوشانی ارتعاش‌های W-O-W و P-O با ارتعاش‌های کششی پیوندهای Si-O-Si سطح مزوپور فقط پیوندهای مربوط به W-O-W (۸۹۰) و W-O (۹۹۸) قابل تشخیص هستند [۷].



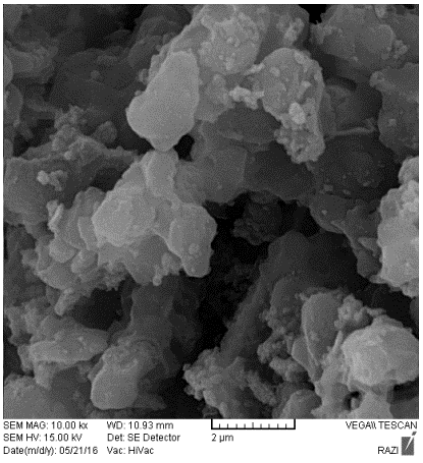
شکل ۱- طیف FT-IR

الگوی پراش اشعه‌ی X زاویه پایین در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید تمام الگوها یک انعکاس شدید (۱۰۰) در 2θ=۰/۹۸ را نشان می‌دهد که ثابت می‌کند ساختار مزوپور SBA-15 پس از عامل‌دار شدن با Triazine و تثبیت $H_5PW_{10}V_2O_{40}$ دست نخورده باقی مانده است [۸]. تغییر جزیی در الگوی پراش اشعه‌ی ایکس SBA-15 نشان می‌دهد که $H_5PW_{10}V_2O_{40}$ بیشتر کانال‌های مزوپور را اشغال کرده‌اند.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس

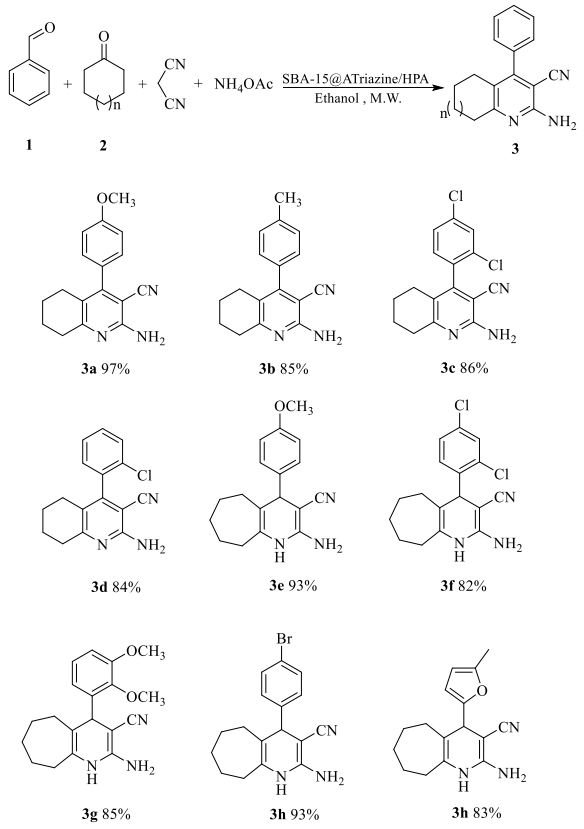
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کاتالیست SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر نمایان است، ساختار مزوپور SBA-15 پس از تثبیت هتروپلی‌اسید دست نخورده باقی مانده است.



شکل ۳- تصویر SEM از SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$

تهیه‌ی پیریدین‌های پر استخلاف با استفاده از نانو کاتالیست SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$

پس از بهینه کردن شرایط واکنش، اثبات کلی بودن این روش با استفاده از ۱ میلی‌مول از مشتق‌های گوناگون بنزآلدهید، ۱/۵ میلی-مول آمونیوم استات، ۱ میلی‌مول از کتون‌های حلقوی و ۱ میلی‌مول مالونونیتریل در حضور ۰/۰۲ گرم کاتالیزگر در حلال اتانول و تحت تابش ریز موج موردبررسی قرار گرفت (شکل ۴).

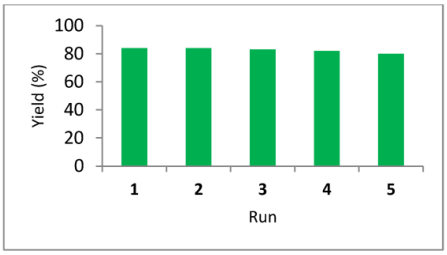


شکل ٤- تهیه‌ی مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانوپیریدین

قابلیت بازیافت کاتالیزگر

اشکال عمده هتروپلی‌اسیدهای آزاد به عنوان کاتالیزور جداسازی سخت آنها از محیط واکنش می‌باشد. با توجه به اینکه بازیابی کاتالیست یکی از اهداف مهم در واکنش‌های آلی است و باعث کاهش ضایعات و جلوگیری از تولید مواد بی‌فایده و مضر برای محیط زیست است، اتصال هتروپلی‌اسید بر روی بستر SBA-15@Triazine جداسازی آسان کاتالیست از مخلوط واکنش را امکان‌پذیر می‌سازد. نانوکاتالیست فوق پس از انجام

واکنش به راحتی به وسیله‌ی صاف کردن جدا می‌شود و پس از شستشو با دی‌کلرومتان و خشک شدن در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قابل استفاده مجدد است.



نمودار ۱- بازده واکنش 3b در استفاده‌های مجدد از کاتالیزگر

دست‌یابی به کاتالیزگر مناسب

استفاده از کاتالیست مناسب برای تسریع و افزایش بازده واکنش‌های آلی بسیار مهم است. برای سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو پیریدین، کاتالیست‌های مختلفی گزارش شده است. مقایسه کاتالیست‌های گزارش شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که نانو کاتالیست SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ در تهیه‌ی ۴-متیل-۲-آمینو-۳-سیانوپیریدین (**3b**) کارایی بهتری را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقایسه کاتالیزگرهای گزارش شده برای تهیه‌ی مشتق 3b

کاتالیزگر	حلال	دما (°C)	زمان (h)	بازده	Ref
بدون کاتالیزگر	بنزن	رفلاکس	۴	۷۴	۹
Fe_3O_4/cellulose	اتانول	دمای اتاق	۳	۸۰	۱۰
[bmim] OH	[bmim] OH	۸۰	۴	۸۳	۱۱
SBA-15 @Triazine/ $H_5PW_{10}V_2O_{40}$	اتانول	دمای اتاق	۲	۸۴	–

نتیجه‌گیری

SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ به‌عنوان یک نانو کاتالیست جدید طراحی و تهیه گردید و کاربرد آن در سنتز مشتق‌های ۲-آمینو۳-سیانوپیریدین تحت امواج ریز موج بررسی گردید. نانوکاتالیست ساخته شد با روش‌های متداول شناسایی گردید، و پس از اتمام واکنش به طور موفقیت آمیزی بدون تغییر قابل توجه در فعالیت کاتالیزوری جداسازی شد و مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه کاشان برای حمایت از این کار سپاسگزار هستند.

منابع

[1] Kianmehr E., et al., Novel One-Pot Three Component Reaction for the Synthesis of [2-(Alkylsulfanyl)imidazo[1,2-a]pyridin-3-yl](aryl)metha, *J. Comb. Chem*., **2009**, 12: 41-44.
[2] May B. C., et al., Structure activity relationship study of prion inhibition by 2-aminopyridine-3, 5-dicarbonitrile-based compounds: parallel synthesis, bioactivity, and in vitro pharmacokinetics, *J. Med. Chem*., **2007**, 50: 65-73.
[3] Tang J., et al., One-pot synthesis of 2-amino-3-cyanopyridine derivatives catalyzed by ytterbium perfluorooctanoate [Yb $(PFO)_3$], *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*: 509-511.
[4] Heravi M., et al., Recent developments in use of heteropolyacids, their salts and polyoxometalates in organic synthesis, *J. Iran. Chem. Soci*. **2009**, 6: 1-54.
[5] Marcì G., et al., Heteropolyacid- Based Materials as Heterogeneous Photocatalyst, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2014**, 2014: 21-35.
[6] Karimi Behzad S., et al., Triazine-modified magnetite nanoparticles as a novel sorbent for preconcentration of lead ions, *Microchim. Acta*., **2014**, 181: 1781-1788.
[7] Kim H.-J., et al., Synthesis of heteropolyacid $(H_3PW_{12}O_{40})/SiO_2$ nanoparticles their catalytic properties, *Appl. Catal., A*, **2006**, 299: 46-51.
[8]. Zhao D., et al., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, **1998**, 279: 548-552.
[9] Kambe S., et al., A simple method for the preparation of 2-amino-4-aryl-3-cyanopyridines by the condensation of malononitrile with aromatic aldehydes and alkyl ketones in the presence of ammonium acetate, *Synthesis*, **1980**, 366-368.
[10] Maleki A., et al., An efficient protocol for the one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted pyridines by using a biopolymer-based magnetic nanocomposite, *C. R. Chimie*. **2015**, 18: 1307-1312.
[11] Wan Y., et al., One-pot synthesis of N_2-substituted 2-amino-4-aryl-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-3-carbonitr in basic ionic liquid [bmim]OH, *Synth. Commun*. **2011**, 41: 2997-3015.

Preparation of novel nanocatalyst SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ and its application in the one-pot synthesis of polysubstituted pyridines under microwave irradiation

Mohammad Ghanbari*, Saeed Yazdanseta, Neda Mollakarimi Dastjerdi

[a] *Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran*

Abstract*:*

The SBA-15@Triazine/$H_5PW_{10}V_2O_{40}$ as a novel nanocatalyst was prepared by the immobilization of the heteropolyacid onto the surface of functionalized SBA-15 mesoporous silica with triazine linker and characterized by using infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electron dispersive X-ray (EDX), and heat-gravimetric (TGA). Its application for the multi-component synthesis of polysubstituted pyridines has been developed by using the one-pot, four-component coupling reactions of aromatic aldehydes, cyclic ketones, malononitrile, and ammonium acetate under microwave irradiation in high yields. This procedure has the advantages of short reaction time, high yields, and environmentally friendly. The novel catalyst can be readily recovered after the reaction and reused without any loss of its catalytic activity. This protocol is developed as a safe, cost-effective and convenient alternate method for the synthesis of 2-amino-3-cyanopyridine derivatives utilizing an ecofriendly, and a highly reusable catalyst.

Keywords: 2-Amino-3-cyanopyridine; Microwave irradiation; SBA-15 mesoporous; Green chemistry; Heterogeneous catalyst.

*Corresponding author: ghanbari-m@kashanu.ac.ir

بررسی خواص نوری گروه جدیدی از ترکیبات کئوردیناسیونی قلع به وسیله تغییر در طول پیوند دوگانه لیگاندهای کمکی

عزت اله نجفی*، **مریم غلامی**
دانشگاه پیام نور مرکز زنجان، دانشکده علوم

چکیده: *آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید (HL) با یک سیستم پیوند دوگانه مزدوج و خواص نوری بالا به عنوان یک لیگاند اولیه برای تهیه کمپلکس های قلع(IV) با خواص نوری بالا استفاده شده است. برای کنترل وتغییر خواص نوری ترکیبات تهیه شده لیگاندهای برپایه بای پیریدیل با طول پیوند دوگانه متفاوت به عنوان لیگاندهای کمکی در ساختار ترکیبات تهیه شده به کار برده شده است.نتیجه داده های اسپکتروسکوپی و آنالیز ساختاری نشان داد که همه ترکیبات تهیه شده ساختار مشابه دارند. در حالت جامد آنها حاوی دو قسمت اصلی، یک کمپلکس آنیون* $[(SnCl_3)_2(L^1)(OCH_3)_2]^-$ *که در همه ترکیبات مشابه است ویک کاتیون که به اتم های قلع کعوردینه نشده است وبه عنوان یک پذیرنده پروتون برای تعادل بار عمل می کند تنها فاکتور قابل تغییر در ساختار ترکیبات تغییر طول پیوند دوگانه لیگاندهای بای پیریدیل است. بررسی خواص نوری ترکیبات تهیه شده نشان داد که ماهیت و طول پیوند دوگانه لیگاندهای کمکی یک تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی خواص نوری این گروه کمپلکس ها دارد.*

کلید واژه ها: *کمپلکس قلع (IV) ، آنتراسن-۹-کربوکسیلات، فتولومینسانس، لیگاند کمکی*

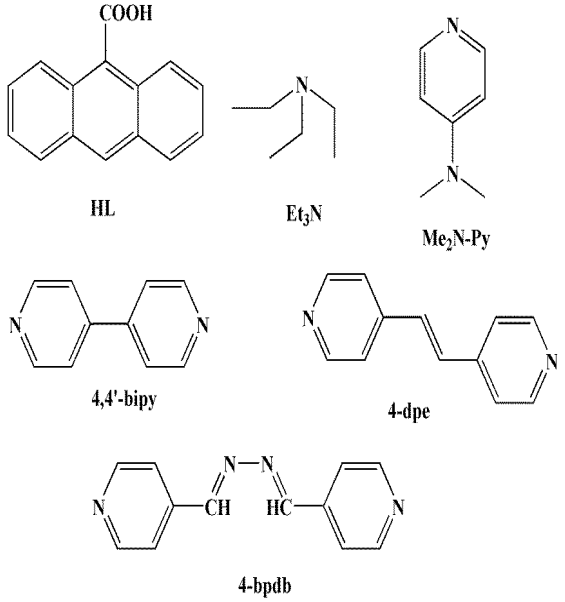
مقدمه:

در طول دو دهه گذشته، با توجه به افزایش تقاضای جامعه بشری به نور وابزار آلات نوری واستفاده گسترده از این ترکیبات در زمینه های متنوعی مثل ترانزیستورها، لیزرها، ارتباطات از راه دور وسنسورهای فلورسانسی برای پروبهای مخصوص و بیوآنالیزورها، سنتز وتهیه ترکیبات با خاصیت نوری بالا یکی از مهم ترین نگرانیهای شیمیدانان ودانشمندان می باشد [۸-۱] . نشر در یک ناحیه طول موج مخصوص یک عامل مهم در استفاده از این ترکیبات در ساخت ابزارآلات نوری می باشد.

زیرا ساخت یک نمایشگر تمام رنگی نیاز به استفاده از ترکیباتی دارد که در تمام طول موجهای ناحیه مرئی نشر کند. تلاشهای زیادی برای حل این.مشکل ودستیابی به ترکیبات کئوردیناسیونی با خاصیت نوری بالا مثل معرفی جایگزین های متفاوت برای لیگاندها در تهیه ترکیبات کئوردیناسییونی، تغییر فلز مرکزی و استفاده از لیگاندهای کمکی انجام گرفته است [۱۷-۹]. ظاهرا یکی از مهم ترین فاکتورها در تهیه ترکیبات نوری با استفاده بالا انتخاب لیگاند

*نویسنده مسئول: ezzat.najafi@gmail.com

وفلز مناسب می باشد. تابه حال، تلاشهای مهمی برای ترکیب یک لیگاندآلی مناسب ویون فلزی برای تهیه ترکیبات کئوردیناسیونی با خواص مناسب انجام گرفته است[۲۰-۱۸]. آنیون آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید (L^-)، به عنوان یک لیگاند دارای یک حلقه مرکزی با سیستم پیوند دوگانه مزدوج معرفی می شود که بر رفتار کئوردیناسیونی کربوکسیلات های فلزی تاثیر می گذارد. مهم تر اینکه سیستم پیوند دوگانه مزدوج یک ساختار چهار وجهی است که می تواند برای استفاده در سیگنال های فلورسانسی، زمینه مورد علاقه در پیشرفت مواد فلورسانسی برای کاربرد در الکترو لومینسانسها عمل کند [۲۴-۲۱]. خاصیت لومینسانسی به وسیله یک گروه اصلی مشتق شده کادمیم بیس (آنتراسن - ۹-کربوسیلیک اسید) نمایش داده می شود [۲۶و۲۵]. بنابراین آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید می تواند یک لیگاند مناسب در تهیه ترکیبات کئوردیناسونی با خاصیت نوری بالا باشد.ترکیبات کئوردیناسیونی تهیه شده از لیگاند آنتراسن - ۹-کربوکسیلیک اسید می تواند نشرهای مهمی را ایجاد کند اگرچه طول موج نشری آن غیرقابل تغییر است. در این کار برای تهیه ترکیبات نوری پنج کمپلکس [(anthracene-9-carboxylto)bis(trichlorido-methoxystannates)] μ_2- از واکنش لیگاندهای پایه بای پیریدیل و آمین، قلع کلرید و آنتراسن -۹-کربوکسیلیک اسید با استفاده از روش لوله جانبی سنتز شدند.[۲۷] آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید با خاصیت نوری بالا به عنوان یک لیگاند اولیه برای کنترل وتغییر خاصیت نوری ترکیبات قلع تهیه شده و تری اتیل آمین ولیگاندهای پایه بای پیریدیل (طرح ۱) با طول پیوند دوگانه مزدوج متفاوت در ساختار ترکیبات به عنوان لیگاندهای کمکی استفاده شده است.



طرح ۱ .ساختار لیگاندهای استفاده شده در این کار، آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید (HL) به عنوان لیگاند اولیه و به عنوان Et_3N, Me_2N-py, 4,4-bipy, 4-dpe ,4-bpdb لیگاندهای کمکی.

بخش تجربی

۲۰۱. مواد وروش های فیزیکی

به غیر از لیگاند 1.4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-2,3-diaz-1,3-butadiene(4-bpdb) که بر طبق دستورکار گزارش شده بدست آمدند [۲۸] . همه مواد دیگر از شرکت مرک تهیه شده بودند. توجه شود که تمام ترکیبات تهیه شده بدون خالص سازی اضافی استفاده شدند.

تمام حلال ها قبل از مصرف طبق روش های ذکر شده در منابع [۲۹] خشک و تقطیر شده و بلافاصله مورد استفاده قرار گرفته اند. آنالیز C,Hو N ترکیبات ، به وسیله میکروآنالیزور Thermo Finnigan Flash-1112E به دست آمده است.

برای ثبت طیف IR از دستگاه Bomen MB-series استفاده شد. طیف NMR به وسیله مرورگر AVANCE 300در ۳۰۰

مگاهرتز ثبت شد. لومینسانس حالت جامد وطیف جذبی ترکیبات تهیه شده به وسیله اسپکترومترهای به ترتیب USB2000و Shimadzu 2,100 بدست آمدند.طول موج نشری برای ثبت طیف نشری ترکیبات ۵-۱ به ترتیب ۳۷۹، ۳۸۸، ۳۹۶، ۴۱۲ و ۴۲۱ نانومتر بودند.

الگوی پراش اشعه X به وسیله آشکارساز STOE با تابش Cu- ka در ۶۰ keV و ۱۵ mA با سرعت پردازش ° ۳ min^{-1} . آنالیز گرمایی (TGA) به وسیله دستگاه Bahr STA503 در درجه حرارت $^{-1}$ ۱۰ °C min .

اندازه گیریهای کریستالوگرافی به وسیله آشکارساز Bruker SMART APEX با مونوکروماتور گرافیتی با تابش Mo-Ka در ۱۰۰ K برای ترکیبات ۲ و۵ و k ۲۹۵ برای ترکیب ۳ بدست آمدند.جزییات ساختارهای کریستالوگرافی ترکیبات ۲و۳و۵ در جدول ۱ خلاصه شدند.

۲,۲. سنتز کمپلکس های ۱-۵

برای تهیه همه ترکیبات از یک روش جدید و یک مرحله ای به نام روش لوله جانبی استفاده شد. یکی از مزیتهای اصلی این روش برای تهیه کمپلکس ۱، $[(C_6H_{16}N)^+[Sn_2Cl_6(CH_3O)_2(C_{15}H_9O_2)]^-$ یک مخلوطی از قلع کلرید پنج آبه (0.1 mmol)و ۹-آنتراسن کربوکسیلیک اسید (۰,۵ mmol) و تری اتیل آمین (۱ mmol) به بازوی لوله ریخته شد و بعد با دقت با متانول خشک پر شد و سرآن بسته شد. بازوی دراز لوله در حمام روغن در دمای ۶۰ غوطه ور شد. بعد از یک هفته کریستالهای زرد رنگی از شاخه افقی لوله که در دمای محیط بود جمع آوری شد.

(yield 75%, m.p: 201-203 °C). Anal. Calc. for $C_{23}H_{31}Cl_6NO_4Sn_2$: C, 33.06; H, 3.74; N, 1.68%. Found; C, 33.04; H, 3.72; N, 1.70%. IR (KBr, cm^{-1}): ν(Sn–O–Sn), 658; ν_{as}(COO), 1530; ν_s(COO), 1395; $\nu(NH^+)$, 2821.^{1}H NMR (DMSO-d6): δ 1.44 (CH_3), 3.06 (CH_2), 3.18 (-OCH_3), 7.21, 7.25, 7.51, 8.05, 8.22 (H-Ar).

ترکیب ۲ $(C_7H_{11}N_2)^+[Sn_2Cl_6(CH_3O)_2(C_{15}H_9O_2)]^-$ با همان روش سنتز شد فقط به جای تر اتیل آمین 4-(dimethylamino)pyridine جایگزین شد.

(yield 80%, m.p: 216-218 °C). Anal. Calc. for $C_{24}H_{26}Cl_6N_2O_4Sn_2$: C 33.65, H 3.06, N 3.27%. Found: C 33.68, H 3.10, N 3.28%. IR (cm^{-1}): ν(Sn–O–Sn) 652, ν_{as}(COO) 1529, ν_s(COO) 1384, $\nu(NH^+)$ 2826. ^{1}H NMR: δ 3.09 (CH_3), 3.18 (-OCH_3), 6.82, 6.91, 7.52, 8.08, 8.16, 8.20, 8.33, 8.40, 8.62 (H-Ar).

ترکیب ۳ $0.5(C_{10}H_{10}N_2)^{2+}[Sn_2Cl_6(CH_3O)_2(C_{15}H_9O_2)]^-$ ·CH_3OH با همان روش با ترکیب 4,4´-bipyridine **سنتز شد.**

(yield 80%, m.p: 274-276 °C).
Anal. Calc. for $C_{23}H_{24}C_{l6}NO_5Sn_2$: C 32.71, H 2.86, N 1.66%. Found: C 32.54, H 2.46, N 1.70%. IR (cm^{-1}): ν(Sn–O–Sn) 637, ν_{as}(COO) 1529, ν_s(COO) 1398, $\nu(NH^+)$ 2822. ^{1}H NMR: δ 3.19 (-OCH_3), 7.60, 7.82, 8.03, 8.14, 8.73 (H-Ar).

ترکیب ۴ $0.5(C_{12}H_{12}N_2)^{2+}[Sn_2Cl_6(CH_3O)_2(C_{15}H_9O_2)]^-$ ·CH_3OH **با همان روش با** 1,2-di-4-pyridylethene **سنتز شد.**

(yield 80%, m.p: 198-200°C). Anal. Calc. for $C_{23}H_{21}Cl_6NO_4Sn_2$: C 33.46, H 2.56, N 1.7%. Found: C 33.41, H 2.58, N 1.75%. IR (cm^{-1}): ν(Sn–O–Sn) 644, ν_{as}(COO) 1537, ν_s(COO) 1384, $\nu(NH^+)$ 2828. ^{1}H NMR: δ 3.18 (-OCH_3), 6.85 (CH), 7.44, 7.62, 7.91, 8.21, 8.61, 9.35 (H-Ar).

ترکیب ۵ $0.5(C_{12}H_{12}N_4)^{2+}[Sn_2Cl_6(CH_3O)_2(C_{15}H_9O_2)]^-$ ·CH_3OH با همان روش با 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3diaza-1,3-butadiene سنتز شد.

(yield 80%, m.p: 190-192 °C). Anal. Calc. for $C_{23}H_{21}Cl_6N_2O_4Sn_2$: C 32.91, H 2.52, N 3.34%. Found: C 32.98, H 2.64, N 3.40%. IR (cm^{-1}): ν(Sn–O–Sn) 647, ν_{as}(COO) 1537, ν_s(COO) 1392, $\nu(NH^+)$ 2824. ^{1}H NMR: δ 3.22 (-OCH_3), 7.56, 7.51, 7.92, 8.09, 8.61 (H-Ar).

۳. بحث و نتیجه گیری

پنج کمپلکس [(anthracene-9-carboxylato) bis (trichlorido-μ_2-methoxystannates)] که کاتیونهای آنها در ترکیبات triethylamine-1-ium (**1**), 4-(dimethylamino)pyridine-1-ium (2) 4-yl)pyridine1-ium (**3**), 4-(2-(pyridin-4-yl) vinyl)pyridine-1-ium (**4**) and 4-[2-(pyridine-4-met hylidene)hydrazine-1-ylidene]methy lenepy ridin -1

(5) (ium - می باشد ، از واکنش آمین ها، قلع کلرید و آنتراسن ۹ کربوکسیلیک اسید با استفاده از روش لوله جانبی سنتز شده اند. این روش به طور ویژه مفید است وقتی که نمک فلزی واکنشگر، خودش در حلال ها نامحلول است.بایستی توجه شود که ترکیبات ۳،۲ و۵ با توجه به کیفیت بالای کریستالی آنها به عنوان نمونه های جایگزین برای توصیف بهتر ساختار کریستالی ترکیبات تهیه شده با پراش اشعه X تک بلور انتخاب شده اند. ساختار خطی کمپلکس های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است . بر طبق آنالیز عنصری، ترکیبات این کمپلکس ها با نتایج آنالیز عنصری سازگاری خوبی دارند.

۳،۱. ویژگیهای کلی

تمامی کمپلکس های تهیه شده طیف IR مشابه دارند که این می تواند دلیلی بر ساختار مشابه ترکیبات باشد. نوار جذبی نسبتا ضعیف باندهای C-H آروماتیکی وآلیفاتیکی به ترتیب در ناحیه cm^{-1} ۳۰۵۰-۳۰۰۰ و cm^{-1} ۲۹۳۰-۳۰۰۰ در طیف IR ترکیبات دیده می شود. همچنین نوار پهن مشاهده شده در محدوده ی cm^{-1} ۲۸۵۰-۲۸۰۰ مربوط به ارتعاش کششی NH نشانگر گروههای پیریدیلی می باشد.و ظاهرا نشان می دهد که ترکیبات تهیه شده متشکل از دو قسمت آنیونی و کاتیونی و لیگاندهای کمکی پروتونه شده اند وبه عنوان یک کاتیون برای تعادل بار آنیون گونه های آنیونی قلع عمل می کنند[۳۰]

ساختار پل شده Sn-O-Sn با وجود ارتعاش کششی قوی در محدوده ی cm^{-1} ۶۵۵ -۶۳۰ که به ν(Sn-O-Sn) نسبت داده می شود .طیف IR اطلاعات کاملی را درباره گروههای کربوکسیلات فراهم میکند. جدول۲ میزان ارتعاش کششی نامتقارن (ν_{as}) ، ارتعاش کششی متقارن (ν_s) و همه ترکیبات تهیه شده را نشان می دهد.حالت کئوردیناسونی گروه کربوکسیل آنتراسن -۹-کربوکسیلیک اسید در ساختار کمپلکس های تهیه شده می تواند به وسیله میزان $\Delta\nu(\nu_{as}(CO_2)-\nu_s(CO_2))$ مشخص شود[۳۲و۳۱] .در ترکیبات تهیه شده میزان $\Delta\nu$ در ناحیه مورد انتظار (زیر cm^{-1} ۲۰۰[1]) و می تواند به پل شدن کئوردیناسیونی bis-monodentate گروههای کربوکسیلات نسبت داده شود (طرح۳). تشکیل کربوکسیلات های قلع می تواند نشان داده شود با جابه جایی قرمز رنگ ν_{as} و ν_s تمامی کمپلکس ها در مقایسه با تغییرات آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید. نتایج بدست آمده از طیف IR و آنالیز ساختاری با x-ray تطابق خوبی دارند.برای تعیین ویژگی های ساختاری کمپلکس های تهیه شده در محلول، طیف NMR این ترکیبات ثبت شد. طیف های ^1H NMR این ترکیبات پیک های آلیفاتیک و آروماتیک را با انتگرال و چندگانگی درست نشان دادند. در طیف ^1H-NMR همه ی ترکیبات سیگنال های لیگاندها از موقعیت اصلیشان در طیف لیگاندهای دهنده آزاد (به مقدار کمی جابه جا شدند که می توان به کئوردیناسیون لیگاندها به قلع نسبت داد. این جابه جایی نتیجه ی انتقال غلظتی از الکترون از لیگاند به پذیرنده می باشد.

طیف های جذبی کلیه ترکیبات تهیه شده ولیگاند HL^1 آزاد در حالت جامد ودر دمای اتاق ثبت شد.طیف جذبی لیگاند آزاد، پیک هایی را در ۲۵۸ و ۳۶۸ نانومتر، به علت نوارهای K و B نشان می دهد. این نوارها می تواند به انتقالات $\pi \longrightarrow \pi^*$ و $n \longrightarrow \pi^*$ نسبت داده شود. [۳۳] طیف های جذبی کلیه کمپلکس ها با مقداری جابجایی شکل مشابهی به طیف جذبی لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید دارند. با توجه به شکل و ظاهر مشابه طیف های جذبی ترکیبات تهیه شده با لیگاند مربوط می توان نتیجه گرفت که منشاء انتقالات در طیف جذبی کمپلکس ها هم انتقالات مربوط به لیگاند یعنی انتقالات $\pi \longrightarrow \pi^*$ و $n \longrightarrow \pi^*$ می باشد. باتوجه به این نکته که ساختار

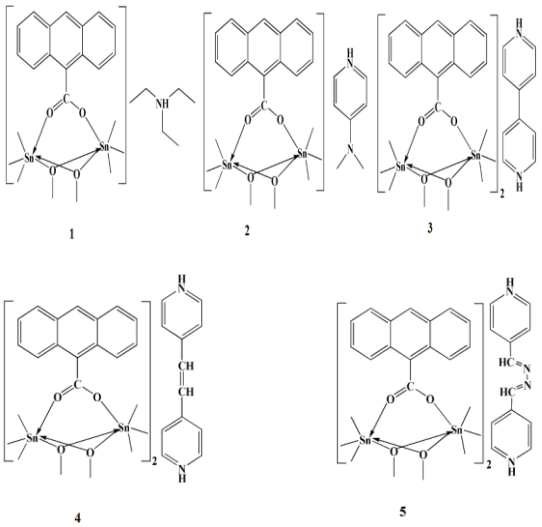
کلیه ترکیبات تهیه شده یکسان می باشد و تنها فاکتور متفاوت طول پیوند دوگانه لیگاندهای بای پیریدیل می باشد. می توان نتیجه گرفت فاکتوری که موجب جابجایی های قرمز یا آبی طول موج جذبی ترکیبات می باشد نیز باید همان طول پیوند دوگانه لیگاندهای کمکی باشد.

جدول ۱.اطلاعات بلوری کمپلکس های۲،۳و ۵

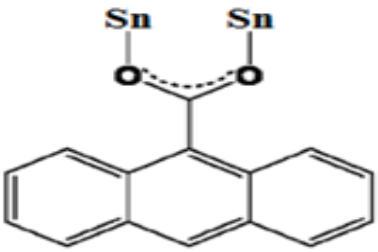
Complex	**2**	**3**	**5**
Molecular Formula	$C_{24}H_{26}Cl_6N_2O_4Sn_2$	$C_{46}H_{48}Cl_{12}N_2O_{10}Sn_4$	$C_{24}H_{25}Cl_6N_2O_5Sn_2$
Formula weight	856.55	1689.02	871.54
Crystal dimensions (mm)	0.30×0.25×0.20	0.35×0.35×0.35	0.30×0.20×0.10
Crystal color	yellow	brown	brown
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*C2/c*	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	21.4954(9)	10.9753(6)	18.3068(8)
b (Å)	12.6878(3)	19.0590(11)	12.6196(4)
c(Å)	14.3095(6)	14.5149(8)	14.4169(5)
α(°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	118.996(6)	99.890(1)	94.336(4)
γ(°)	90.00	90.00	90.00
V (Å^3)	3413.4(2)	2991.1(3)	3321.1(2)
Z	4	2	4
F (000)	1672	1644	1700
Limiting indices	$-27 \le h \le 27$, $-16 \le k \le 16$, $-18 \le l \le 18$	$-13 \le h \le 14$, $-24 \le k \le 24$, $-17 \le l \le 18$	$-21 \le h \le 23$, $-16 \le k \le 15$, $-18 \le l \le 18$
Unique reflections	3948	6873	7676
Calculated density (g cm^{-3})	1.667	1.875	1.743
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.963	2.240	2.021
θ range (°)	2.85-27.56	1.78-27.50	3.02-27.56
Goodness of fit on F^2	1.056	1.040	1.043
restraints/parameters	0/217	13/338	222/405
R, WR_2	R = 0.0300 WR_2 = 0.0937	R1 = 0.0304 WR_2 = 0.0788	R = 0.0607 WR_2 = 0.1788

جدول۲. میزان ارتعاشات کشش متقارن ونامتقارن

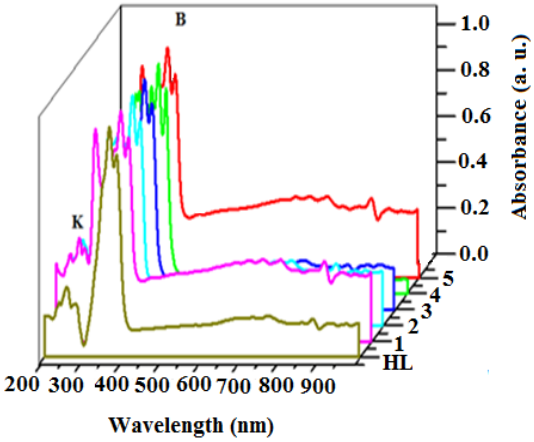
Complex	1	2	3	4	5
$\nu_{as}(CO_2)$	1530	1529	1529	1537	1537
$\nu_s(CO_2)$	1395	1384	1398	1384	1392
$\Delta\nu$	135	145	131	153	145



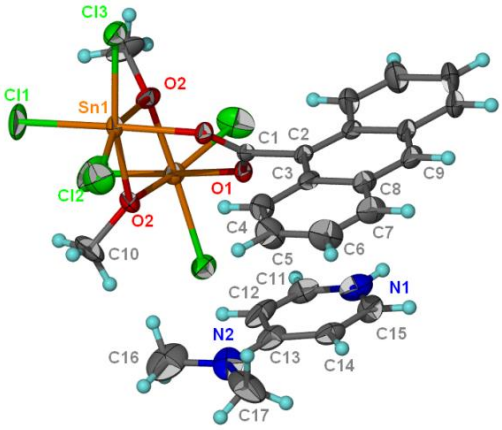
طرح۲. ساختار خطی کمپلکس ها



طرح۳. ساختار کئوردیناسیونی پل شده آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید



شکل ۱. طیف UV-Vib ترکیبات ۱-۵



شکل۲- ساختار مولکولی کمپلکس (Me$_2$N-Py-H) [(SnCl$_3$)$_2$(C$_{14}$H$_9$-COO)(OCH$_3$)$_2$] (۲)

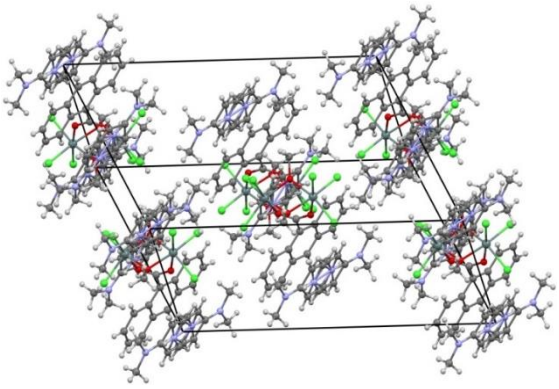
۳,۲. ساختاربلوری کمپلکس (Me$_2$N-Py-H)[(SnCl$_3$)$_2$(L)(OCH$_3$)$_2$] (2)

ساختار مولکولی و سلول واحد این ترکیب به ترتیب در شکل های ۳-۴ و ۳-۵ نشان داده شده است. تعیین ساختار به وسیله پراش اشعه X نشان داد که این ترکیب در حالت جامد از دو جزء تشکیل شده است: یک کمپلکس آنیونی $[(SnCl_3)_2(C_{14}H_9\text{-}COO)(OCH_3)_2]^-$، که از واحدهای دی مری تشکیل شده است و یک جزءکاتیونی، ۴- دی متیل آمینوپیریدینیم، که این اجزاء به وسیله نیروهای الکتروستاتیک و پیوندهای هیدروژنی به هم کوئوردینه شده اند. اطلاعات کریستالوگرافی نشان می دهد که واحد بی تقارن این ترکیب فقط نصف جزء آنیونی را شامل می شود. هر واحد دی مری در این ترکیب از دو اتم قلع، شش اتم کلر، یک لیگاند آنتراسن-۹- کربوکسیلات و دو گروه متوکسی تشکیل شده است. هر اتم قلع (IV) به سه اتم کلر و سه اتم اکسیژن کوئوردینه شده است. یکی از سه اتم اکسیژن از طرف لیگاند آنتراسن-۹- کربوکسیلات و دو تای دیگر از طرف گروه های متوکسی می باشد. سه اتم اکسیژن که به همراه سه اتم کلر با اتم قلع پیوند دارند، نسبت به هم سیس بوده و یک ایزومر وجهی را برای این ترکیب به وجود آورده اند.فاصله Sn…Sn1 به وسیله لیگاند ۴,۶۵۵ ° A L^{-1} ۳,۳۰۶ A°، (Table S1, Electronic Supporting Information) که توسط CSD 2015 آنالیز شد.این داده ها در تطابق با دیگر کمپلکس های اکسیژن دهنده می باشد. [۳۵ و۳۴]. در ساختار کمپلکس های تهیه شده توجه به برهمکنش های داخلی و بین مولکولی ، عامل کنترل کننده اصلی در شکل گیری پک کریستالی می باشد. اتصال بین واحد های بی هسته با برهمکنش های پیوند هیدروژنی (جدول ۳) و برهمکنش های مرکز به مرکز حلقه ها از A° ۳,۵۵۳ (۶) تا A° (۵) ۳,۸۳۶ (جدول S2 و شکل ۴) تشکیل شبکه سوپرامولکولی سه بعدی را می دهد.

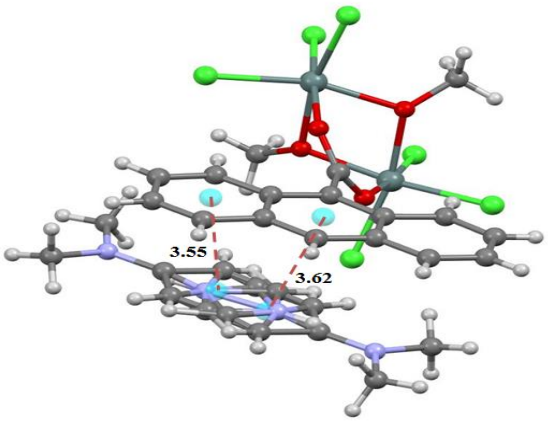
جدول۳. برهمکنشهای بین مولکولی و بین اتمی

D-H…A	D-H	H…A	D…A	D-H…A
C4-H4...O1	0.95	2.39	2.949(4)	117
C5-H5...Cl2$^{\#1}$	0.95	2.76	3.641(4)	154
C11-H11...Cl3$^{\#2}$	0.95	2.74	3.506(17)	138

Symmetry codes; #1: 1/2-x, 3/2-y, 1-z; #2: 1-x, y, 3/2-z



شکل۳. شبکه بلوری در ساختار۲



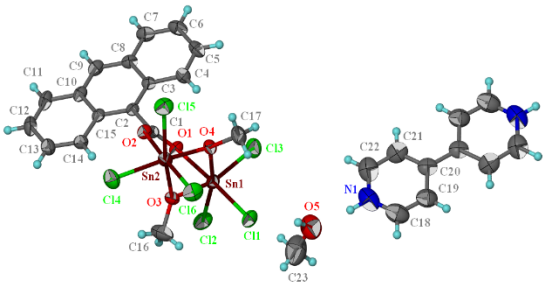
شکل۳.برهمکنش های π ⟶ π در ساختار۲

۳،۳. ساختاربلوری کمپلکس (4,4-bipy-2H) [(4,4-bipy-2H)[(SnCl3)2(L)(OCH3)2]2.CH3OH (3) and (4-bpdb-2H) (SnCl3)2(L)(OCH3)2]2. 2CH3OH (5)

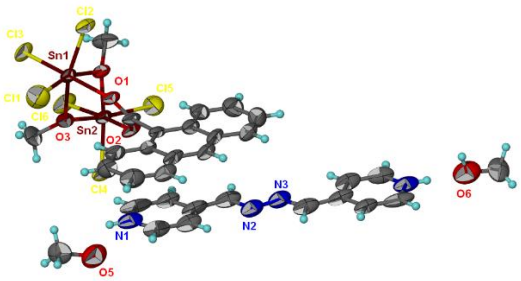
نفوذ گرادیان دماییی لوله جانبی برای تولید بلورهای (4,4-bipy-)[(SnCl3)2(L)(OCH3)2]2.CH3 OH(3) (4-bpdb-2H) SnCl3)2(L)(OCH3)2]2. 2CH3OH (5) در بازده خوبی استفاده گردید. ساختار مولکولی ترکیبات ۳ و ۵ با پراش اشعه X از تک بلور تعیین شد و نتیجه در شکل .۵ و شکل.۶ نشان داده شده است. فواصل پیوندی و زوایای پیوندی انتخاب شده برای ترکیبات ۳ و ۵ در جدول S3 و S4 لیست شده اند.

ترکیب ۳ با گروه فضایی مونوکلینیک P21/c متبلور شده است و این ترکیب ساختار مشابه به ساختار ترکیب **۲** را دارد. تنها تفاوت در جزء کاتیونی آنها می باشد. وسیله پراش اشعه X نشان داد که واحد بی تقارن این ترکیب از دو اتم قلع، شش اتم کلر، یک لیگاند آنتراسن-۹- کربوکسیلات و دو گروه متوکسی ، یک مولکول متانول آزاد و نصف جزء کاتیونی ، ۴ و۴- باپیریدینیم تشکیل شده است. این کمپلکس دارای دو واحد مستقل قلع IV با واحدهای کئوردیناسیونی مشابه که از طریق گروه کربوکسیلات لیگاند L1 و دو اتم اکسیژن از دو گروه متوکسی به یکدیگر متصل شده اند. گروه هندسی اطراف هر اتم قلع می تواند به صورت یک واحد هشت وجهی هر اتم قلع به یک اتم اکسیژن گروه کربوکسیلات L^1 و دو اتم اکسیژن از دو گروه متوکسی و سه اتم کلر کئوردینه شده است. علاوه بر این مشابه ترکیب ۲ ، L^- در ترکیب ۳ یک حالت کئوردیناسیونی دودندانه ای پل شده را با استفاده از دو اتم اکسیژن گروه کربوکسیلات ایجاد می کند.(الگوی ۳)

مشابه ترکیب ۲، کمپلکس ۳ و ۵ نیز یک شبکه ۳ بعدی را از طریق برهم کنش های هیدروژنی(جدول ۴ و ۵) و برهم کنش های π-π (شکل۷ و۸ و جدول S2) به وجود می آورد. کمپلکس ۵ با سیستم مونوکلینیک در گروه فضایی P21/C متبلور شده است .همانطور که در شکل ۶ دیده می شود ساختار کریستالی ۵ مشابه به ترکیب ۳ می باشد. اگرچه بسیاری از کمپلکس های فلزات عناصر اصلی و واسطه از لیگاند بای پیریدیل وجود دارد فبا توجه به اطلاعات بدست آمده، ترکیب ۱ اولین کمپلکس آلی قلع با لیگاند ۱و۴- بیس (۴- بای پیریدیل)- ۲و۳- دی آزا- ۱و۳- بوتا دی ان می باشد.



شکل ٥. ساختارمولکولی شکل۳.



شکل ٦. ساختارمولکولی شکل ٥

جدول٤. برهمکنش های بین مولکولی در ترکیب ۳

D-H…A	D-H	H…A	D…A	D-H…A
N1-H1…O5	0.88	1.74	2.612(6)	172
O5-H5...Cl1	0.84	2.51	3.333(4)	165
C4-H4...O1	0.93	2.47	3.000(4)	116
C14-H14...O2	0.93	2.52	3.049(4)	116
C16-H(16A)...Cl4	0.96	2.81	3.457(6)	125
C21-H21...Cl5	0.93	2.81	3.720(4)	166

Symmetry codes; #1: x, 3/2-y, -1/2+z; #2: x,-1+y, z

جدول٥. برهمکنش های بین مولکولی در ترکیب ٥

D-H…A	D-H	H…A	D…A	D-H…A
N4-H4…O6	0.88	1.78	2.655(19)	173
O5-H5...Nl1	0.84	2.62	3.393(19)	153
C4-H4...O1	0.95	2.49	3.038(6)	116
C5-H5…Cl1$^{\#1}$	0.95	2.79	3.638(6)	150
C12-H12...Cl5$^{\#2}$	0.95	2.82	3.539(8)	133
C14-H14...O2	0.95	2.33	2.930(8)	121
C22-H22...Cl2$^{\#3}$	0.95	2.56	3.363(9)	143
C29-H29...Cl2$^{\#2}$	0.95	2.83	3.759(10)	167

Symmetry codes; #1: -x, 1-y, 1-z; #2: 1-x, -1/2+y, 3/2-z -; #3: x, 1/2-y, -1/2+z

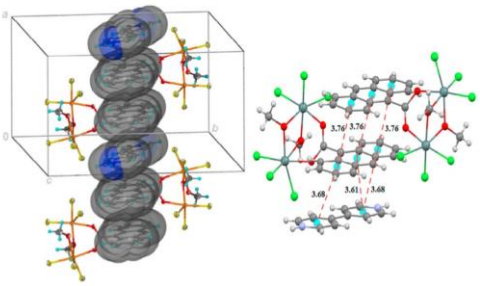
۳,٤. نقش لیگاندهای کمکی و سیستم π مزدوج لیگاند آنتراسن -۹-کربوکسیلیک اسید) درخود تجمعی ترکیبات ٥-١

تعیین ساختار کریستالی ترکیبات ۳،۲ و ٥ با پراش اشعه X نشان داد که لیگاندهای کمکی یک نقش مهمی در تشکیل کمپلکس های ٥-١ دارند. تشکیل بارمنفی کمپلکس آنیون در ساختار همه ترکیبات به هیدرولیز قلع کلرید نسبت داده می شود، که به وسیله لیگاندهای کمکی به عنوان یک باز ، هدایت می شود. درک ماهیت برهمکنش های بین مولکولی جهت تهیه و طراحی بهتر شبکه سوپرا مولکولی یک امر ضروی به نظر می رسد. . برهمکنش های بین مولکولی از نوع برهمکنش های ، C-H-π ، π-π ، C-H یقینا نقش مهمی در در تعیین ساختارکریستالی و خود تجمعی مولکول ها دارد [۳۹ -۳۶].

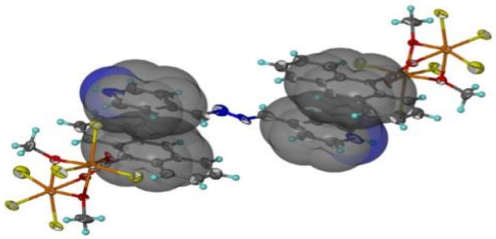
لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید با اسکلت حجیم حلقه های آروماتیکی وسیستم π مزدوج بزرگتر شرایط مناسبی را برای برهمکنش های π-π درون وبین مولکولی وبرهمکنش های C-H...π در ساختار کریستالی همه ترکیبات تهیه شده این برهمکنش ها تاثیر عمیقی را روی اتصالات واحدهای مولکولی به یکدیگر جهت تهیه شبکه های سوپرامولکولی دارند. تعیین ساختار بلوری ترکیبات تهیه شده ساختار کئوردیناسیونی پل شده گرو ه کربوکسیلا ت لیگاند آنتراسن-۹- کربوکسیلیک اسید را نشان می دهد . نتایج نشان می دهد استفاده از سیستم پیوند π مزدوج و لیگاندهای کمکی می تواند برای شیمیدانان یک روش جدیدی را برای پیشرفت ترکیبات کئوردیناسیونی با ساختار ویژه و استفاده بالا ایجاد کنند .

۳,۵ .پراش اشعه X نمونه پودری و تجزیه گرما وزن سنجی (TGA)

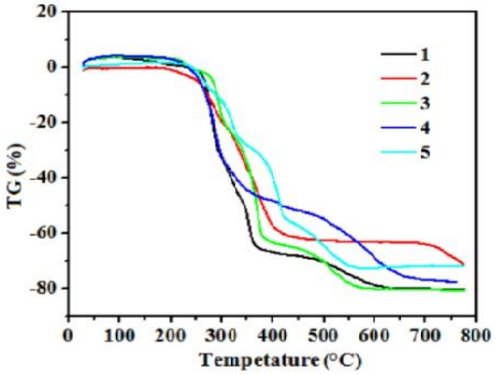
الگوی پراش اشعه X کمپلکس های تهیه شده ثبت گردیدو با الگوی XRD داده های تک بلور برای بهبود خلوص بالای ترکیبات تهیه شده مقایسه گردید. همانطور که در شکل S1 دیده می شود، یک ارتباط خوبی بین الگوی XRD داده های بلوری و الگوی XRD تجربی ترکیبات تهیه شده وجود دارد . ازآنجا که داده های تجربی در تطابق خوبی با الگوی XRD نمونه پودری بر طبق داده های تک بلور می باشند، بنابراین می تواند ترکیبات تهیه شده با خلوص بالا ایجاد کند. آنالیز گرمایی تمامی کمپلکس های تهیه شده تحت اتمسفر هوا از دمای اتاق تادمای ۸۰۰ $^{\circ}$ C انجام شد تا پایداری گرمایی را طی رفتار گرمایی نشان دهد.(شکل.۹).همانطور که در منحنی TGAدیده می شود تمامی کمپلکس های تهیه شده تقریبا تا دمای ۲۷۰ $^{\circ}$ مقاومت کردند. از دست رفتن وزن در منحنی TGA نمامی ترکیبات در دو مرحله اتفاق می افتد که می توان به از هم پاشی چهارچوب ترکیب و از دست رفتن اجزای اصلی کمپلکس های قلع (IV) نسبت داد. اولین مرحله مربوط به از دست رفتن لیگانهای کمکی می باشد ، در حالی که مرحله دوم کاهش وزن به از دست رفتن لیگاند اصلی مربوط می شود. جامد تشکیل شده در ۶۵۰$^{\circ}$ درجه احتمالا مربوط به SnO_2 می باشد . پایداری گرمایی و حلالیت کمپلکس های تهیه شده آنها را به عنوان یک کاندیدای خوب در تهیه فیلم نازک به وسیله اسپین کوتینگ و روسوب گذاری به وسیله خلاء در ساخت دیودهای نورگسیل آلی می سازد.



شکل۷.برهمکنش های بین مولکولی در ترکیب ۳



شکل۸ .برهمکنش های بین مولکولی در ترکیب ۵



شکل ۹. منحنی دیاگرام ترکیبات ۵-۱

۳,٦.خواص فوتوفیزیکالی

تحقیقات نشان می دهد که کنترل خواص شیمیایی و فیزیکی مواد ، یکی از مهم ترین تلاشهای دانشمندان می باشد. در دو دهه گذشته با توجه به نیازهای روز افزون جامعه بشری به نور و ادوات نوری، سنتز و تهیه کمپلکس هایی با خواص نوری بالا جهت استفاده از آنها در ساخت ادوات نوری امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

کنترل وتغییر خواص نوری ترکیبات لومینسانس برای تهیه ادوات نوری با کیفیت بالا با توجه به نیاز بشر می تواند ضروری و لازم باشد.تاکنون تلاشهای قابل توجهی در این زمینه انجام شده است. در این کار پژوهشی به منظور تهیه کمپلکس هایی با خاصیت نوری بالا از لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید با توجه به پیشینه خوبی که در راستای تهیه ترکیبات نوری نشان داده است، استفاده شد. ۹-آنتراسن کربوکسیلیک اسید، جامدی سبز رنگ و دارای سه حلقه آروماتیکی می باشد. گروه اسیدی در این ترکیب به صورت متقارن در راس حلقه آروماتیک مرکزی قرار گرفته است. رزونانس موجود در حلقه، ساختار فضایی و خصلت اسیدی مناسب، از ویژگی های این ترکیب می باشد.

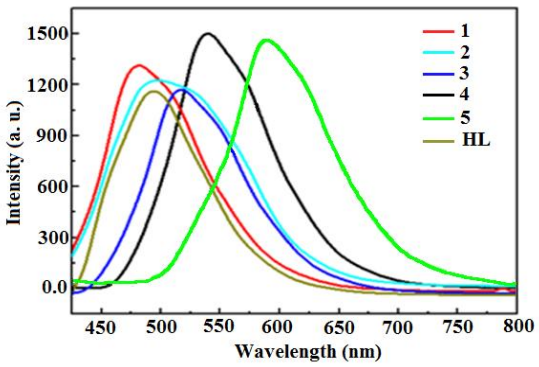
لیگاندهای کمکی ، تری اتیل آمین ، ۴-دای متیل آمینوپیریدین، ۴و۴ بای پیریدین و ۱و۴ بیس ،۴ پیریدیل - ۲و۳ دی آزا -۱و۳ بوتادی ان برای کنترل خواص نوری آنها در ساختار ترکیبات کئوردیناسیونی استفاده شد.

خواص فوتوفیزیکالی حالت جامد تمامی ترکیبات قلع با لیگاند حجیم آنتراسن با پایه کربوکسیلیک و تاثیر لیگاندهای کمکی مختلف روی خواص فوتوفیزیکالی آنها در حالت جامد در دمای اتاق بررسی شده است و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. برطبق نتایج گزارش شده از پلیمرهای کعوردیناسیونی با پایه آنتراسن پیک های نشری در محدوده تقریبا ۴۷۰-۴۲۵ نانومتر برای همه کمپلکس ها از انتقالات داخلی $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه های آروماتیک لیگاندها (LLCT) نشات می گیرد.[۴۴-۴۰]

در مقایسه با لیگاند HL آزاد افزایش شدت لومینسانسی در طیف نشری کمپلکس های تهیه شده احتمالا به کئوردینه شدن لیگاند HL به فلز مرکزی مربوط می شود.که استحکام و تقارن لیگاند را به طور موثری افزایش و واپاشی غیر تابشی داخلی $\pi \rightarrow \pi^*$ حالت برانگیخته را کاهش می دهد. [۴۶و۴۵].

کمپلکس ۴ و ۵ بالاترین شدت لومینسانسی را نسبت به دیگر ترکیبات می دهد. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است ماکزیمم پیک نشری یک ارتباط خوب بین ماهیت لیگاند کمکی در ساختار کمپلکس قلع و طول موج نشری نشان می دهد. گستره تغییر رنگ های نشری فوتولومینسانسی از طریق لیگاندهای کمکی مختلف در کمپلکس های قلع تغییر می کند. پیک نشری فوتولومینسانسی ترکیبات ۱ و ۲ به ترتیب در نواحی ۴۸۱ و ۴۹۸ نانومتر پیک می دهند، در حالی که پیک نشری فوتولومینسانسی ترکیبات ۳، ۴و ۵ در نواحی ۵۲۰، ۵۴۵و ۵۸۲ نانومتر می باشد. بیشتر جابه جایی طول موج قرمز رنگ از ترکیب ۵ حاصل می شود.تغییر ماکزیمم پیک نشری در طیف فوتولومینسانسی کمپلکس های تهیه شده ،نقش طول پیوند دوگانه مزدوج π لیگاندهای کمکی را در تغییر رنگ ادوات نوری ونمایشگرهای رنگی نشان می دهد. تغییر ماهیت لیگاندهای کمکی درساختار کمپلکس های قلع می تواند بر روی جابه جایی های قرمز یا آبی رنگ کمپلکس های قلع تاثیر گذار باشد، زیرا ماهیت کمپلکس آنیونی در ساختار همه ی کمپلکس مشابه می باشد. بنابراین یکی از مهم ترین عوامل برای بهبود خاصیت فوتولومینسانسی کمپلکس های قلع معرفی لیگاند کمکی به ساختار فلزی کمپلکس می باشد. بازده کوانتومی ترکیبات ۱-۵ ، در حالت جامد به ترتیب ۰/۷ ، ۰/۷۸ ، ۰/۸۵ ،۰/۸۹ و ۰/۹۲ تعیین شده است..[۴۷]. تاثیر یک لیگاند کمکی مشخص مشاهده می شود.

بازده کوانتومی کمپلکس ها با لیگاندهای کمکی مختلف نشان می دهد که لیگاند کمکی یکسان بر روی خاصیت فوتولو مینسانسی کمپلکس های قلع تاثیر می گذارد. نتیجه کلی اینکه انتخاب لیگاند فاکتور مهمی در تغییر و کنترل خواص نوری ترکیبات کئوردیناسیونی به عنوان مواد جدید در تهیه ادوات نوری با کیفیت بالا می گذارد. بر طبق بازده کوانتومی و طیف فلورسانسی کمپلکس های تهیه شده ، همه کمپلکس ها خواص فلورسانسی نسبتا خوبی دارند.



شکل۱۰. طیف فوتولومینسانس ترکیبات ۵-۱

۳.۷. محاسبه DFT

نظریه تابع چگالی (DFT) برای ترکیبات ۲،۳و۵ با استفاده سطح B3LYP/Lanl2DZ باروش G03 محاسبه شد. بالاترین سطح اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین سطح اوربیتال مولکولی اشغال شده (LUMO) وگاف انرژی محاسبه گردید.(شکل.۱۱ وجدول ۶). محاسبات DFT نشان می دهد که گاف انرژی برای کمپلکس ۲ ، eV ۲,۵ که ضریب اوربیتال مولکولی در موقعیت هومو روی حلقه پیریدین و ضریب اوربیتال مولکولی در موقعیت لومو روی حلقه آنتراسن بزرگ می باشد. به طور قابل توجهی در ترکیب ۳، ضریب اوربیتال مولکولی در موقعیت هومو روی حلقه آنتراسن بزرگ می باشد، در حالی که ضریب اوربیتال مولکولی در موقعیت لومو روی موقعیت پیریدین که گاف انرژی تا eV ۲,۰۴ کاهش می یابد. گپ انرژی برای کمپلکس ۵ ، ۱,۳۲eV بدست آمد که ضریب اوربیتال مولکولی در موقعیت هومو روی نیمی از دی آزو ، در حالی که ضریب اوربیتال مولکولی در موقعیت لومو روی حلقه پیریدین می باشد. محاسبات DFT نشان می دهد نتایج نظری سازگاری خوبی با داده های تجربی بدست آمده دارد.

٤. نتیجه گیری

پنج ترکیب قلع با لیگاندهای کمکی مختلف با استفاده از روش لوله جانبی بدست آمد. مطالعات پراش اشعه X روی تک بلور نشان می دهد که ترکیبات تهیه شده ساختار مشابه دارند واز دو نیمه اصلی تشکیل شده اند.یک کمپلکس آنیون $[(SnCl_3)_2(L)(OCH_3)_2]$ ، واحد دوهسته ای که در تمامی کمپلکس ها مشابه می باشد ویک کاتیون که به اتم قلع کئوردینه نشده و به عنوان یک پذیرنده برای تعادل بار عمل می کند. علاوه براین ، این کار نشان می دهد که سیستم پیوند دوگانه مزدوج لیگاند آنتراسن -۹- کربوکسیلیک اسید در ساختار ریخت شناسی و خواص آن کمپلکس ها و تاثیر عمیقی روی اتصالات واحدهای مولکولی به یکدیگر جهت تهیه شبکه های سوپرامولکولی دارند. به علاوه لیگاندهای کمکی برای تعادل بار کمپلکس های تهیه شده طراحی شده اند برهمکنش های غیروالانسی مثل پیوندهای ضعیف بین مولکولی ، C-H...π ، π-π ، در تعیین ساختارکریستالی و خود تجمعی مولکول ها نقش بسزایی دارند. خواص فوتولومینسانسی همه کمپلکس های قلع درحالت جامد ودر دمای اتاق بررسی شد ونتایج نشان داد که تغییر در خواص نوری کمپلکس ها را به طول سیستم پیوند دوگانه مزوج با لیگاندهای کمکی مختلف نسبت داد. طول موج نشری مواد تهیه شده در حالت جامد می تواند در یک ناحیه وسیع از طول موجهای لیگاندهای کمکی مناسب تغییر می کند. این یافته می تواند راه جدیدی را برای طراحی مواد لومینسانس آلی –معدنی با تغییر ساختار لیگاندهای کمکی آنها ایجاد کند.

منابع:

[1] L.Koh, J.J.Vittal, Chem.Commun. (2008) 441.
[2] P. Hayati, A. R. Rezvani, A. Morsali, P. Retailleau, S. G.-Granda, Ultrason. Sonochem. 34 (2017) 968.
[3] P. Hayati, A.R. Rezvani, A. Morsali, P. Retailleau, Ultrason. Sonochem. 34 (2017) 195.
[4] Q. Zhou, J. Qian, C.Zhang, J. Mole. Struct. 1119 (2016) 340.
[5] Q. Zhou, J. Qian, C. Zhang, J. Mol. Struct. 11 (2016) 345.
[6] S.S. Sreejith, N. Mohan, N. Aiswarya, M.R.P. Kurup, Polyhedron. 115 (2016) 180.
[7] J.H. Lee, S.Y. Im, S.W. Lee, Polyhedron. 118 (2016) 125.
[8] Y. Hanifehpour, A. Morsali, B. Soltani, B. Mirtamizdoust, S.W. Joo, Ultrason. Sonochem. 34 (2017) 519.
[9] Y. Fazaeli, M.M. Amini, E. Najafi, E. Mohajerani, M. Janghouri, A.Jalilian, S.W.NgJ, Fluoresc. 22 (2012)1263.
[10] M. Janghouri, E. Mohajerani, M.M. Amini, E. Najafi, J. Electron. Mater. 42 (2013)2915
[11] H. Shahroosvand, F. Nasouti, E. Mohajerani, A. Khabbazi, Optical Materials. 35 (2012) 79.
[12] L.Y. Xu, H.X. Chen, X.J. Sun, P.Y. Gu, J.F. Ge, N.J.Li, Q.F. Xu, J.M. Lu, Polyhedron. 35 (2012)7.
[13] L.Croitor, E. B. Coropceanu, A. V. Siminel, M. M. Botoshansky , M. S. Fonari, Inorg. Chim. Act. 370 (2011) 411.
[14] A. Maroń, J.E. Nycz, B. Machur, Chemistr . Select. 1 (2016) 798.
[15] R. Decadt, K. V. Hecke, D. Depla, K. Leus, D. Weinberger, I. V. Driessche, P. V. D. Voort, R. V. Deun, Inorg. Chem.51 (2012) 11623.
[16] M. Barsukova, T. Goncharova , D. Samsonenko, D. Dybtsev, A. Potapov , Crystals.6 (2016) 132.
[17] T.T. Li, Y. Zheng, Q.Y. Chen, S. R. Zheng, J. Coord. Chem. 69 (2016) 966.
[18] J. Ngoune, J.J. Anguile, J. Nenwa, G. Djimassinga, C. Pettinari, E. Álvarez, L. Pandolfo, Inorg. Chim. Acta. 453 (2016) 263.
[19] H.J. Im, S.W. Lee, Polyhedron. 110 (2016) 24.
[20] R. Tatikonda, E. Kalenius, M. Haukka, Inorg. Chim. Acta. 453 (2016) 298.
[21] J.J. Wang, C.S. Liu, T.L. Hu, Z.Chang, C.Y. Li, L.F. Yan, P.Q. Chen, X.H. Bu, Q. Wu, L.J. Zhao, Z. Wang, X.Z. Zhang, CrystEngComm. 10 (2008) 681.
.
[22] C.S. Liu, J.J.Wang, L.F. Yan, Z. Chang, X.H. Bu, E. C. S. udo, J. Ribas, Inorg. Chem. 46 (2007) 6299
[23] U. Herrmann, B. Tiimmler, G. Maass, P. K. T. Mew, F.Vogtle, Biochemistry 23 (1984) 4059.
[24] M.J. Byrnes, M.H. Chisholm, D.F. Dye, C. M. Hadad, B. D. Pate, P. J. Wilson, J. M. Zaleski, Dalton Trans. (2004) 523.
[25] C.S. Liu, J.J. Wang, Z. Chang, L.F. Yana, X.H. Bu, CrystEngComm. 12 (2010) 1833.
[26] J.J. Wang, T.L. Hu, X.H. Bu, CrystEngComm. 13 (2011) 5152.
[27] E. Najafi, M. M. Amini, A.A. Salarian, H.R. Khavasi, J. Inorg. Organomet. Polym. 23 (2013) 1318.
[28] E. Najafi, M. M. Amini, M.Janghouri , E. Mohajerani , S.W. Ng, Inorg. Chim. Acta. 415 (2014) 52.
[29] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, 2nd Ed. (1980) 20.
[30] E. Najafi, M.M. Amini, H.R. Khavasi, S.W.Ng, J. Organomet. Chem. 749 (2014) 370.
[31] T. Dudev,C. Lim , Acc. Chem. Res. 40 (2007) 85.
[32] A. Karthikeyan , P. T. Muthiah, F. Perdih, Act. Cryst. C. Struct. Chem. 72 (2016) 442.
[33] Y. Kubota, T. Niwa, J.Jin, K. Funabiki, M. Matsui, Org. Lett. 17 (2015) 3174.
[34] M. M. Amini, E. Najafi, P. H. Poor, P. Karami, B. Mohammadi, A. Olyaei,S. W. Ng, J. Inorg. Organomet. Polym. 25 (2015) 1137.
[35] S.S.A. Shah, M.Ashfaq, A. Waseem, A.M. Mehboob, T. Najam, S. Shaheen, G.Rivera, Mini Reviews in Medicinal Chemistry. 15 (2015) 406.
[36] H. R. Khavasi, M. A. Fard, Crystal Growth & Design. 10 (2010) 1892.
[37] V. Sivasakthi , A. Anbarasu , S. Ramaiah . Cell. Biochem. Biophys. 67 (2013) 853.
[38] M.J. Plevin, D.L. Bryce, J. Boisbouvier, Nat. Chem.2 (2010) 466.
[39] W.H. Pirkle, C.J. Welch, M.H. Hyun, Journal of Chromatography A. 607 (1992) 126.
[40] G.R. Choppin, D.R. Peterman, Coord. Chem. Rev.174 (1998) 283.
[41] X. Pang, H. Sun, Y. Zhang, Q. Shen, H. Zhang, Eur. J. Inorg. Chem (2005) 1487.
[42] V.W.W. Yam, K.K.W. Lo, Chem. Soc. Rev.28 (1999) 323.
[43] S.L. Zheng, J.H. Yang, X.L. Yu, X.M. Chen, W.T. Wong, Inorg. Chem.43 (2004) 830.

[44] X.L. Wang, C. Qin, E.B. Wang, Z.M. Su, Chem. Eur. J. 12 (2006) 2680.
[45] B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Wiley-VCH :Weinheim, (2002)
[46] S.L. Zheng, J.H. Yang, X.L. Yu, X.M. Chen, W.T. Wong, Inorg. Chem.43 (2004) 830.

Tuning of optical properties of a new class of tin coordination compounds by changing in the π-conjugation length of ancillary ligands

Maryam Gholami , Ezzatollah Najafi*

Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran 19395-3697, Iran

Abstract.

To prepare tin (IV) complexes with high optical properties, anthracene-9-carboxylic acid (HL) with a large conjugated π-system and rich optical properties has been used as a primary ligand. In order to control and modify the optical properties of prepared compounds, bipyridyl-based ligands with different π-conjugation lengths as ancillary ligands has been used in the structure of prepared compounds. The results of spectroscopic data and structural analyses showed that all prepared complexes have similar structures, and in solid-state consist mainly of two components, a complex anion, $[(SnCl_3)_2(L)(OCH_3)_2]^-$, which is alike in all complexes and a cation, that has not been coordinated to the tin atoms and act as counter ions and protonated for charge balance. The only variable factor in the structure of compounds is the length of conjugated π-system of bipyridyl ligands. The investigation of the optical properties of prepared compounds showed that the nature and the length of conjugated π-system of ancillary ligands has a pronounce effect on the optical properties of this class of complexes.

Keywords: Tin(IV) complex; 9-Anthracenecarboxylate; Photoluminescence; Ancillary ligand

*Corresponding author: ezzat.najafi@gmail.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

مطالعه برهم کنش داروی های جدید ضد سرطان با DNA

فاطمه آبیار*، محمدرضا الهی فرد

۱- فاطمه آبیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اردکان
۲- محمدرضا الهی فرد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اردکان

چکیده: *در این کار برهم کنش دو داروی ضد سرطان جدید که اخیرا ساخته شده است، با DNA به صورت محاسباتی انجام شده است. امروزه بسیاری از داروهای ضدسرطان را کمپلکس های معدنی شامل می‌شوند به این منظور به بررسی میزان تاثیر فلز مرکزی در چگونگی اتصال به DNA پرداخته شده است. برای انجام این کار از دو نرم افزار اتوداک و اتوداک وینا در شرایط شبیه سازی یکسان استفاده شده است. مشخص شد که انرژی اتصال کمپلکس نیکل به مقدار جزئی بیشتر از کمپلکس کبالت با لیگاند و شرایط شبیه سازی یکسان است. نتایج حاصل از محاسبات نظری در تطابق بسیار خوبی با داده های تجربی حاصل از برهم کنش با DNA است. به طور کلی می توان بیان کرد نوع فلز در میزان و انرژی اتصال تاثیر چندانی ندارد.*

واژه های کلیدی: *DNA، انرژی آزاد اتصال ، کمپلکس، داکینگ مولکولی.*

مقدمه

برهمکنش ماکرومولکولهای زیستی با لیگاندها از دیرباز اساس طراحی داروهای مختلف بوده است. بررسی این برهمکنشها در آغاز توسعه علم شیمی دارویی همواره به صورت آزمایشات تجربی در محیط آزمایشگاه انجام گرفته است که علاوه بر صرف زمان زیاد، هزینه های بالایی دربرداشته است. در دهه های اخیر روشهایی برای شبیه سازی انواع مولکول ها، پیش بینی نوع و مقدار انرژی برهمکنش بین آن ها کشف شده است. روش های داکینگ مولکولی و مکانیک کوانتومی /مکانیک مولکولی QM/MM از جمله مهمترین روش ها هستند که برای هر یک از آن ها نرم افزارهای مناسبی طراحی شده است که سرعت و دقت محاسبات را چندین برابر می کنند. مزیت این روشها نسبت به روشهای آزمایشگاهی، علاوه بر کاهش زمان و هزینه، غربالگری داروها می باشد. به این معنا که با انجام روش های محاسباتی و شبیه سازی قبل از انجام ه این معنا که با انجام روش های محاسباتی و شبیه سازی قبل از انجام آزمایش تجربی، برهمکنش داروها با ماکرومولکولهای هدف بررسی شده و آن دسته از داروهایی که احتمال برهمکنش بیشتری با هدف مورد نظر ما

* نویسنده مسئول: فاطمه آبیار، عضو هیات علمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اردکان Email:f.abyar@ardakan.ac.ir

دارند انتخاب می شـوند و سـپس تحت آزمایش تجربی قرار می گیرنـد. DNA پس از کشـف در سـلول های بدن، همواره به عنوان یکی از مهمترین زیسـت مولکولها در درمان بیماری های مختلف مورد توجـه پژوهشـگران بوده اسـت. بـه عنوان حامل اطلاعـات ژنتیکی در موجودات زنـده، یکی از هـدف های مهم برای مولکولهای مختلف دارو(به ویژه داروهای ضدسرطان) می باشـد. درک چگونگی برهمکنش بین داروها و DNA از اهمیت بسـیار بالایی برخوردار اسـت. به گونه ای که محققان در حال تلاش برای طراحی داروهای جدید و کارآمدتر کردن داروهای فعلی با اثرات جانبی کمتر هسـتند. این ترکیبات به طور کلی به دو دسـته ترکیبات آلی و کمپلکس های فلزی تقسـیم بندی می شـوند .در کمپلکس های فلزی، تنوع زیادی در شـکل هندسـی، نوع فلز و همچنین تعـداد فلز مرکزی میبـاشـد کـه این تنوع مجموعهای از ساختارها را پدید می آورد که برای مولکول های آلی قابل دسـتیابی نیسـت . از آنجایی که انواع DNA سـایتهای فعال بالقوه ای برای اتصال کمپلکسهای فلزی دارند، ترکیبات به صـورت دو دسـته کلی باDNA ها برهمکنش دارند: برگشـت ناپذیر(اتصـال کووالانسـی) و برگشـت پذیر(اتصـالات بین مولکولی). اتصـال برگشـت پـذیر بـه سـه دسـته اتصـال الکترواستاتیکی، اتصال از طریق شیار و اینترکلیشن تقسیم بندی می شـود.[۱و۲]. در این تحقیق به منظور بررسـی برهم کنش دو داروی جدید ضـد سـرطان از شبیه سازی رایانه به کمک دو نرم افزار اتوداک[۱] و اتوداک وینا[۲] اسـتفاده شـده است. این دو دارو کمپلکس های معدنی هسـتند با لیگاند دای سیانآمید لیدوکایین[۳] که اخیرا توسط تبریزی و همکاران [۳] سنتز شده است و خواص ضد سرطانی از طریق آزمایش مشخص شده است.

بخش نظری

نرم افزار پیشـرفتـه اتوداک [۴].یکی از معتبرترین نرم افزارهـای شـبیه سـازی داکینگ در سطح بین المللی است که کاربرد بسیار زیادی در طراحی و توسـعه منطقی مولکولهای دارویی دارد. این نـرم افـزار قـادر اسـت تـا بـا اسـتـفـاده از تـوابـع مـیـدان نیرو، میزان برهمکنش هـای شـیمیـایی بین لیگـانـد و گیرنـده ماکرومولکولی (انرژی آزاد اتصـال) را محاسـبه نماید. به این منظور از نرم افزار اتوداک وینانسـخه ۱,۱,۲ [۵] برای بررسـی مکـان و انرژی برهم کنش این ترکیـب به مولکول DNA، به عنوان گیرنده هدف، اسـتفاده شـده اسـت برای شـروع فرآیند داکینگ مولکولی، شناسایی جایگاه مناسب بر روی DNA برای برهمکنش با کمپلکس دارویی، گام نخست محسوب می‌شود. از این رو ابتـدا بـا انجـام داکینـگ کور [۴] [۶] بر روی کـل سـطح مولکول اقدام به شـناسـایی جایگاه فعال گیرنده کردیم. پس از شـنـاسـایی جایگاه‌های فعال برای کمپلکس‌ها، برای هر یک از آن‌ها داکینگ متمرکز شده در جایگاه فعال[۵] مربوط به کمپلکس انجام گرفت. سـاختار DNA با شـماره ۴۲۳D ، دارای توالی d (ACCGACGTCGGT) 2از سـایت RSCB گرفته شـد و برای داکینگ مولکولی مورد اسـتفاده قرار گرفت[۷].داروهای مورد اسـتفاده در این پژوهش کمپلکس های نیکل و کبالت با لیگاند های کاملا یکسان هستند و تنها در فلز مرکزی تفاوت دارند. ابتدا سـاختـار کمپلکس [Ni(LC)2(X)2][۶] و [Co(LC)2(X)2] از سـایت CCDC [۷] گرفته شـد [۸] و سـپس با اسـتفاده از نرم افزار

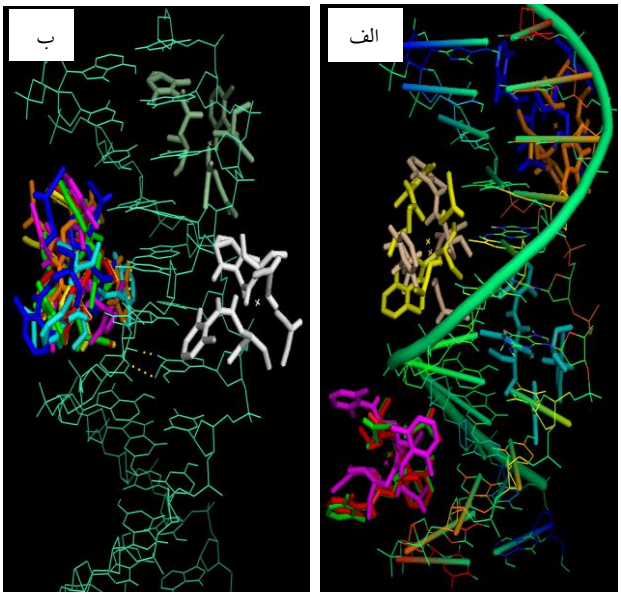
۱ Autodock
۲ Autodock Vina
۳ Dicyanamide Lidocaine

4- Blind docking
5- Focus Docking
۶ (LC:lidocaine,X = dca (dicyanamide)
۷ Cambridge Crystallographic Data Centre

گوسین در سطح محاسباتی M062X/LanL2DZ بهینه شد و برای بررسی برهم کنش استفاده شد.

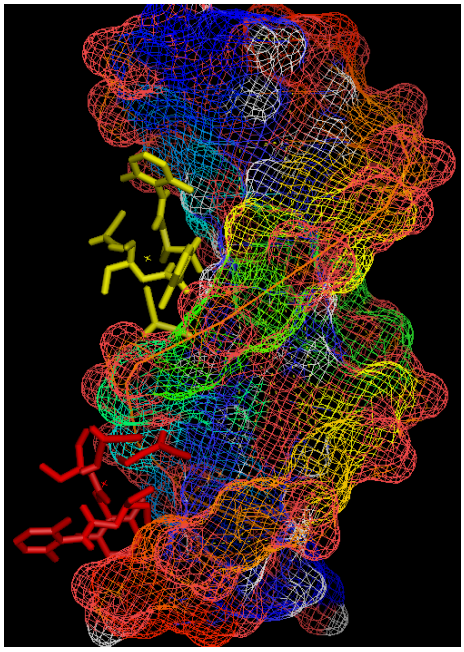
نتایج و بحث

ابتدا داکینگ کور با استفاده نرم افزار اتوداک وینا با شرایط جعبه شبیه سازی با ابعاد ۱۱۸*۴۴*۱۲۶ به ترتیب برای x,y,z . و یافتن نه مکان با بیشترین تمایل اتصال به DNA، برای هر دو کمپلکس نیکل و کبالت انجام شد. شکل ۱-الف و ۱-ب تمامی نه مکان با کمترین انرژی اتصال، به ترتیب برای داروی نیکل و کبالت نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشخص است بیشترین تمایل به اتصال نیکل در یک مکان در شیار مولکول DNA است. مکان اتصال حاصل از شبیه سازی بخوبی نتایج تجربی را تایید می کند.



شکل ۱. تعدادنه مکان برهمکنش کمپلکس های الف) نیکل ب) کبالت با DNA.

به منظور بررسی بیشتر داکینگ متمرکز در جعبه شبیه سازی با ابعاد ۷۸*۶۰*۵۲ به ترتیب برای x,y,z، با دو نرم افزار اتوداک وینا و اتوداک انجام شده است. جدول ۱ مقایسه انرژی‌های آزاد اتصال بدست آمده[1] (ΔG) حاصل از داکینگ متمرکز داروها بر روی جایگاه فعال را، با نتایج تجربی نشان می‌دهد. همچنین مکان با منفی ترین انرژی اتصال یا بیشترین تمایل اتصال به DNA برای دو کمپلکس نیکل (قرمز) و کبالت (زرد) در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. بهترین مکان اتصال کمپلکس نیکل (قرمز) و کبالت (زرد) در شیار DNA.

همانگونه که در جدول ۱ مشخص است تطابق خوبی در انرژی اتصال نظری و تجربی وجود دارد. انرژی اتصال تجربی نشان می دهد که اتصال کمپلکس نیکل به DNA کمی مطلوبتر از کمپلکس مشابه کبالت آن است. اما لازم به ذکر است که این تفاوت بسیار ناچیز است و می توان بیان کرد نوع فلز مرکزی اثری در میزان برهم کنش آن با DNA نداشته است. نتایج حاصل از داکینگ متمرکز با دو نرم افزار اتوداک وینا و اتوداک در شرایط جعبه شبیه سازی مشابه نیز این مطلب را تایید می کند.

[1] Binding free energy

جدول۱. انرژی‌های آزاد اتصال برحسب کیلوکالری بر مول؛ تجربی و محاسباتی، با استفاده از نرم افزار اتوداک وینا (۱) و اتوداک (۲).

ترکیب	ΔGتجربی	ΔGتئوری (۱)	ΔG تئوری (۲)
[Co(LC)2(X)2]	-۵/۱۱	-۵/۴	-۵/۷۴
[Ni(LC)2(X)2]	-۵/۲۶	-۵/۹	-۶/۱۶

نوع و تعداد برهم کنش های بین داروها و DNA در بهترین مکان اتصال برای دو کمپلکس نیکل و کبالت بررسی شد و مشخص شد که عمده برهم کنش ها به صورت هیدروفوبیک می‌باشند.

نتیجه‌گیری

در این کار، برهم کنش دو کمپلکس جدید ساخته شده به عنوان داروی ضد سرطان با DNA بررسی شد. در شرایط شبیه سازی کاملا یکسان مشخص شد که انرژی اتصال دو دارو به DNA تقریبا یکسان است و تفاوت کمی باهم دارند. نتایج داکینگ مولکولی با نتایج تجربی توافق خوبی دارند و این نشان دهنده صحت نتایج بدست آمده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه اردکان برای حمایت از تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارد.

منابع

[1] Pray. L., “Discovery of DNA structure and function: Watson and Crick”, Nature Education, **2008,** 1, 100.

. [2] García-Ramos. J. C., Galindo-Murillo. R., Cortés-Guzmán. F., Ruiz-Azuara., “Metal-based drug-DNA interactions”, J.Mex. Chem. Soc, **2013,** 57, 245-259.

[3] Tabrizi, L. McArdle, P. Erxleben,A. Chiniforoshan H., Nickel(II) and cobalt(II) complexes of lidocaine: Synthesis, structure and comparative in vitro evaluations of biological perspectives, Eur. J. Med. Chem, **2015**, 103, 516-529.

[4] Huey.R., Morris, G. M., Using AutoDock 4 with AutoDock Tools: A Tutorial, **2008**.

[5]. Trott, O., Olson, A. J., Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading, J. Comput. Chem., **2010**, 31, 455–461.

[6] Hetényi, C., Spoel , v., Blind docking of drug-sized compounds to proteins with up to a thousand residues, FEBS Lett, **2006**, 580, 1447-1450.

[7 http://www.rcsb.org.

[8] https://www.ccdc.cam

Study of interaction of new anticancer drugs with DNA

F. Abyar*, M.R. Elahifard

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ardakan University, Ardakan, Iran, 89518-95491

Abstract*:*
In this work, the interaction of two new anticancer drugs were performed with DNA, theoretically. Today, many anticancer drugs are included in mineral complexes, so that, the main aim of this study is to investigate the effect of central metal (such Ni (II) and Co (II)) on the interaction of the metal complexes with DNA. Auto dock Vina 1.1.2 and Autodock 4.2 have used for the docking calculations in the same simulation conditions. It found that the binding free energy (ΔG) of the Ni (II) complex is slightly greater than of the Co (II) complex with the same docking conditions. The calculation results have a good agreement with experimental data. In general, the docking calculations show that the central metal has no effect on the interaction energy with DNA.

Keywords: Molecular docking, Binding free energy, DNA. Complex.

*Corresponding author: *F.abyar@ardakan.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تعیین پارامترهای موثر بر فرآیند حذف بیولوژیکی آلاینده رنگزای Direct black 38 از آب‌های آلوده با استفاده از جلبک سبز اسپیروژیر

پریسا نجفی[1]، کامبیز سیدی[1*]

۱-گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده

در این پروژه کارایی جلبک در فرایند رنگزدایی ماده رنگزای Direct black 38 موجود در آب‌های آلوده برخی صنایع رنگرزی بررسی شده و تاثیر عوامل مختلف اعم از مقدار اولیه جلبک غلظت اولیه ماده رنگزا جریان سیال مقدار شوری و pH در فرایند رنگزدایی مورد بررسی قرار گرفته است. و بهینه سازی فرآیند با استفاده از طراحی مرکب مرکزی(روش رویه پاسخ)مورد مطالعه قرار گرفته است.بررسی‌های اسپکتروفوتومتر نشان دادند که در شرایط بهینه مربوط به مقدار اولیه جلبک ۱۰ گرم pH=2, زمان ۶۰ دقیقه, جریان سیال ۱,۱۹, مقدار شوری ۲۵ میلی‌گرم برای 10ppm از ماده رنگی Direct black 38 راندمان حذف ۷۰% تعیین گردید.

کلمات کلیدی: *جلبک اسپیروژیر, Direct black 38، روش رویه پاسخ*

مقدمه

امروزه پر واضح است که مشکلات مرتبط با آلودگی، از دغدغه اصلی جامعه می‌باشند. قوانین محیطی، قابلیت اجرای کلی داشته و اجرای آنها روزبه روز دقیق‌تر شده است. بنابراین از لحاظ سلامت، محیط و اقتصاد، تلاش و مبارزه با آلودگی، یک موضوع عمده محسوب می شود. امروزه، اگرچه اهمیت استراتژیکی آب شیرین، بطور جهانی بیش از قبل، نمایان شده است و اگرچه مباحث مربوط به مدیریت و کنترل آب پایدار می‌تواند تقریباً در هر برنامه و دستور کار علمی، اجتماعی یا سیاسی در سرتاسر جهان به چشم بخورند، منابع آبی با تهدیدات کیفی و کمی شدیدی مواجه هستند. افزایش آلودگی، توسعه اقتصادی سریع و صنعتی‌سازی، ریسک‌های جدی در خصوص موجودیت و کیفیت منابع آبی در بیشتر مناطق در سرتاسر جهان ایجاد کرده است [۱]. مواد طبیعی و غیرطبیعی که در نتیجه فعالیتهای آبی خانگی، صنعتی و کشاورزی وارد محیط زیست می شود منجر به آلودگی می‌شود. هنوز مواردی مورد وجود دارد که فاضلاب خانگی رو ستایی و شهری مستقیماً وارد مجاری آب اغلب بدون تصفیه می‌شوند. فضولات سال به سال بواسطه طرح موجود تا سیسات شبکه‌های تامین آب در بیشتر رو ستاها، رو به افزایش می‌باشند. همچنین، گسترش فعلی شبکه‌های آب در چندین شهر بدون ساختار متقارن سیستم‌های فاضلاب جدید یا تعمیر سیستم های موجود، مشکلات را وخیم‌تر کرده و خطرات بهداشت عمومی را افزایش داده است [۲].

روش کار

با توجه به مشخصات ظاهری و مورفولوژیکی وآنوتومیکی نمونه جلبک که که با استفاده از میکروسکوپ نوری بدست آمد جنس جلبک شناسایی شد. آزمایش‌ها در یک راکتور با جریان برگشتی حاوی محلول رنگی بیومس جلبک مورد نظر انجام گرفت مشخص کردن اثرات عوامل محیطی و عملیاتی بر کارای حذف رنگ در راکتور سیستم جریان برگشتی با تغییر دادن عوامل مورد نظر اعم از غلظت ابتدای ماده رنگزا ppm (۱۰-۵۰) با تغییر دادن pH (۲-۸) مقدار جلبک gr (۱-۱۰) مقدار نمک mgr (۲۵-۱۰۰)

* Email:K.seyyedi@iaut.com

و تغییر دبی (۱,۱۹-۱,۵۴) انجام پذیرفت. برای انجام آزمایش از نرم افزار minitab استفاده می‌شود که به این منظور در مرحله اول آزمایش غربالگری انجام می‌گیرد. در روش طراحی آزمایش Design of perimant آزمایش به گونه‌ای طرح‌ریزی می‌شود که به منظور رسیدن به پاسخ فاکتورها به صورت هم زمان با هم آزمایش می‌شود چارچوب اصلی طراحی آزمایش بر اساس یک سری طرح‌های استاندارد است که بر هم کنش بین فاکتورها را به منظور اثری که ممکن است روی یک دیگر داشته باشند در نظر گرفته شده همچنین با تعداد آزمایشات کمتری می‌توان به نقطه بهینه نهایی رسید.

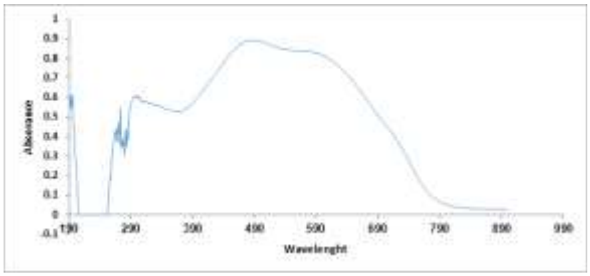
روش تهیه محلول مورد استفاده

تهیه محلول مادر Direct balck 38

۰/۱ گرم از Direct black 38 را وزن کرده و در یک بالن دو لیتری با آب مقطر به حجم می‌رسانیم تا محلولی از Direct black 38 با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان محلول مادر حاصل شود سایر محلول‌های با غلظت‌های مختلف از آلاینده با استفاده از رقیق سازی از محلول مادر تهیه گردید لازم به ذکر است که در هر بار دو لیتر از محلول Direct black 38 تهیه کرده و از راکتور عبور داده می‌شود.

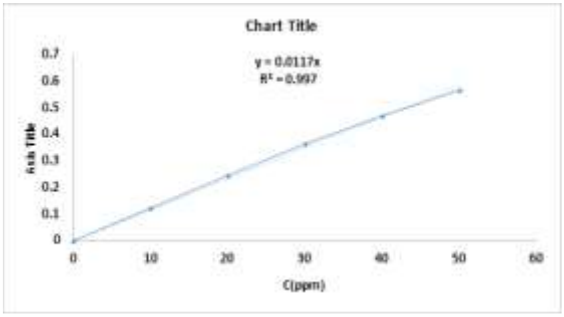
روش اندازه گیری غلظت ماده رنگزای

Direct black 38 در این پژوهش به منظور اندازه‌گیری غلظت Direct black 38 از مشخصات جذب آن در ناحیه UV-VIS استفاده شد. برای این کار ابتدا جهت تعیین طول موج ماکزیمم طیف جذبی Direct black 38 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در محدوده ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر به وسیله اسپکتروفتومتر دو شعاعی رسم شد.



نمودار (۱) طیف جذبی محلول DB38 در محدوده ۱۹۰-۸۹۰nm |DB38|15nm

همچنین پس از تعیین طول موج ماکزیمم Direct black 38 محلول‌های با غلظت‌های متفاوت از آن تهیه و جذب آنها در طول موج ۴۹۰ نانومتر اندازه‌گیری شد و منحنی کالیبراسیون آن رسم گردید. در تمامی آزمایشات جهت تعیین غلظت باقی مانده DB 38 در طول فرایند در زمان‌های مختلف از محلول نمونه‌برداری شد و پس از تعیین جذب نمونه‌ها توسط نمودار کالیبراسیون غلظت آنها مشخص گشت وبرای راندمان حذف در هر لحظه از فرایند مورد استفاده قرار گرفت.



نمودار (۲) منحنی کالیبراسیون جهت اندازه‌گیری غلظت محلول رنگی DB38 در غلظت‌های مختلف

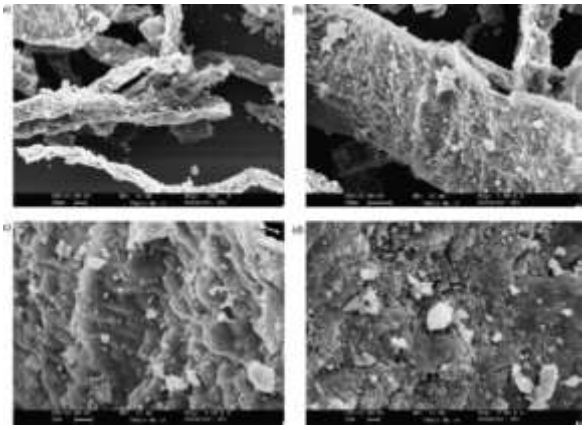
تعریف درصد کسر تبدیل

برای رسم نمودارهای لازم در این کار پژوهشی از R (٪) استفاده خواهد شد R(٪) در واقع بیانگر میزان درصد حذف آلاینده بود و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد.

که $$CR\% = \frac{Co-C}{Co} \times 100$$

در این رابطه C_0 غلظت اولیه آلاینده در هر لحظه می‌باشد و R٪ نیز درصد کسر تبدیل (راندمان)در آن لحظه است

تصاویر SEM از سطح جلبک‌های اسپیروژیر



تصاویر SEM تصویر (۱) از سطح جلبک اسپیروژیر

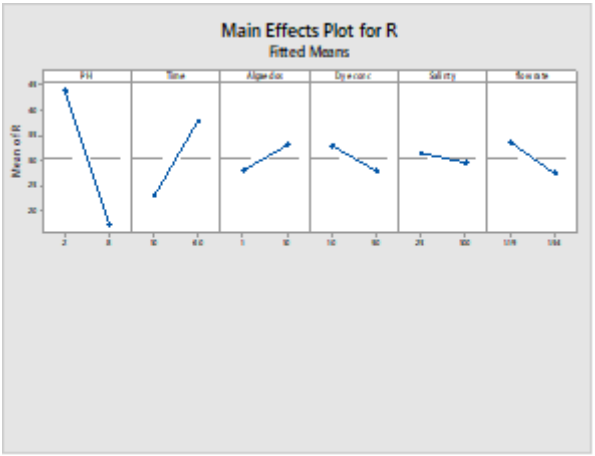
تعیین متغیرها و سطوح آنها و غربالگری داده‌ها

در پژوهش حاضر بهینه سازی فرایند حذف ماده رنگزای DB 38 از آب‌های آلوده با بکارگیری روش رویه پاسخ و بررسی ۶ فاکتور pH محلول مقدار شوری, دبی ,جریان غلظت اولیه , DB 38 مقدار جلبک, زمان تماس, موررد بررسی قرار گرفت با توجه به متغیرها طراحی این آزمایش به روش رویه پاسخ با استفاده از نرم‌افزار minitab انجام شد که شامل ۱۶ آزمایش مطابق جدول زیر می‌باشد.

جدول (۱) تعیین متغیرها و سطوح آنها در حذف ماده رنگزای DB 38 برای غربالگری پارامترهای موثر بر فرآیند به روش تخریب زیستی با استفاده از جلبک سبز اسپیروژیر

pH	Time	Algae dos	Dye conc	Salinty	flow rate	R
2	10	10	10	100	1.54	32.0
2	60	1	50	100	1.19	50.6
2	60	10	10	25	1.19	70.0
8	60	10	50	100	1.54	16.0
2	60	1	10	100	1.54	47.0
2	10	10	50	100	1.19	35.0
8	10	1	10	100	1.19	13.0
8	10	10	10	25	1.54	17.0
2	60	10	50	25	1.54	50.0
2	10	1	10	25	1.19	35.0
2	10	1	50	25	1.54	30.0
8	60	1	50	25	1.19	20.0
8	60	1	10	25	1.54	17.0
8	10	10	50	25	1.19	12.0
8	60	10	10	100	1.19	32.0
8	10	1	50	100	1.54	10.0

با توجه به نمودارهر چه خطوط شیبدار باشد آن پارامتر موثرتر است و نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان با کاهش غلظت DB38 با کاهش pH و افزایش مقدار جلبک و کاهش دبی راندمان حذف افزایش می‌یابد و مشاهده شد که مقدار شوری تأثیر چندانی در راندمان حذف نداشته است.



نمودار (۳) تاثیرات اصلی فاکتورها بر حذف ماده رنگزا DB38 در غربالگری پارامترهای موثر بر فرایند به روش تخریب زیستی با استفاده از جلبک سبز اسپیروژیر

اثر pH بر فرآیند رنگزدایی

یک فاکتور بسیار مهم در قابلیت جذب سطحی و بیولوژیکی pH می‌باشد. تغییر در مقدار اولیه pH مقدار جذب رنگ DB38 را تحت تأثیر قرار می‌دهد. فرایندهای بیولوژیکی وابستگی بالایی به pH دارد [۳]. فرایندهای بیولوژیکی وابستگی بالایی به pH دارد. با توجه به نتایج به دست آمده از نمودار (۳) با افزایش زمان فرایند در pHهای اسیدی راندمان حذف بیشتر می‌باشد با توجه به اینکه در عملکرد جلبک زنده مکانیسم حذف تجزیه زیستی می‌باشد و تخریب رنگ توسط آنزیم‌های برون سلولی و درون سلولی جلبک

صورت می‌گیرد به نظر می‌رسد که عملکرد این آنزیم‌ها در pHهای اسیدی بهتر بوده و در نتیجه تخریب بیشتری مشاهده می‌گردد [۴]. در حذف رنگ با جلبک نتایج نشان می‌دهد که در پایین‌ترین pH (حدود ۲) بالاترین میزان جذب رنگ DB 38 توسط گیاه دیده می‌شود. با افزایش pH و قلیایی شدن محلول میزان حذف رنگ به تدریج کاهش پیدا می‌کند. این به آن معنی است که رنگزای مستقیم در pH اسیدی با راندمان بالاتری از محلول‌های آبی حذف می‌شود. مکانیسم جذب را می‌توان با توجه به نقطه pH ایزوالکتریک (pH pzc) توجیه کرد. در pHi <pHpzc سطح جاذب بار مثبت را جذب می‌کند. جذب کردن بیشتر مولکول‌های رنگ به واسطه جذب الکترواستاتیکی می‌باشد. با توجه به مطالعات قبلی محدودیت ظرفیت جذب مولکول‌های رنگ با افزایش دافعه الکترواستاتیکی در pH بالاتر افزایش می‌یابد. در نتیجه گروه‌های فعال باردار می‌توانند جاذبه قوی الکترواستاتیکی را روی مولکول‌های آنیونی رنگ اعمال کنند [۵].

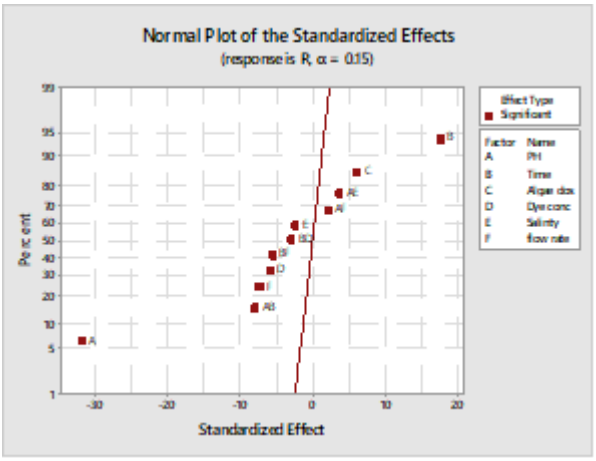
اثر وزن جلبک بر فرآیند رنگزدایی

باتوجه به نمودار(۳) با افزایش وزن جلبک درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد که این موضوع در ارتباط با افزایش سطح جلبک و افزایش مکان‌های پیوندی می‌باشد که عامل اصلی تجزیه زیستی هستند. در تجزیه زیستی با افزایش مقدار جلبک زنده تعداد سلول‌های تجزیه کننده و به عبارت دیگر میزان آنزیم‌های تخریبی بیشتر می‌شود. از طرفی با افزایش وزن جلبک مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جلبک کاهش می‌یابد [۶] که این موضوع در ارتباط با افزایش جایگاه‌های پیوندی در دیواره جلبک و کاهش تعداد مولکول‌های ماده رنگزا می‌باشد. با توجه به نمودار (۳) وزن مطلوب نمونه جلبکی ۱۲ گرم بدست آمد. همان‌طور که در نمودار (۳) مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب تا ۱۲ گرم کارایی جذب افزایش می‌یابد زیرا مکان‌های در دسترس برای جذب با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر افزایش مقدار جاذب سطح بیشتری را برای جذب مولکول‌های رنگ روی سطح جلبک ایجاد می‌کند [۷].

اثر غلظت رنگ بر فرآیند رنگزدایی

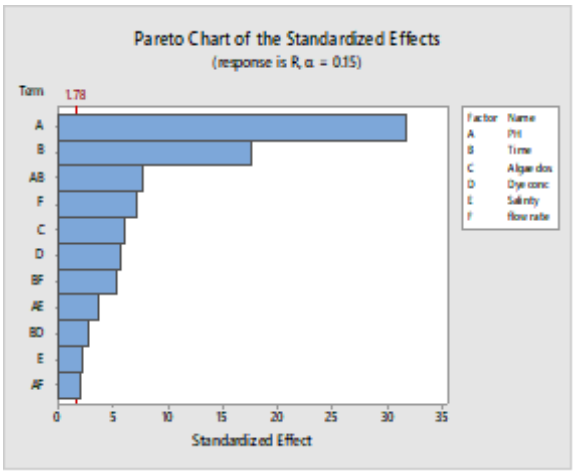
همانطور که در نمودار (۳) مشاهده می‌شود حذف رنگ در غلظت‌های بالا کاهش یافته است. دلیل این رفتار به این حقیقت وابسته است که غلظت اولیه رنگ نیروی محرکه مهمی را برای چیره شدن به تمام مقاومت‌های انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایجاد می‌کند. بنابراین بالا بودن غلظت ابتدایی رنگ می‌تواند کارایی فرایند را تا اندازه‌ای بالا ببرد. چون میزان جاذب ثابت می‌باشد بنابراین میزان آنزیم‌های درون سلولی و برون سلولی ثابت است، پس با افزایش غلظت رنگ به دلیل محدود بودن میزان آنزیم، راندمان حذف به تدریج کاهش می‌یابد. دلیل دیگر این است که بالا بودن غلظت ابتدایی رنگ احتمال برخورد بین مولکول‌ها رنگ و گونه جلبک را افزایش می‌دهد [۸].

در نمودار نرمال پلات یک خط پایه داریم هر چه این پارامترها به این خط نزدیکتر باشد اثر آنها در فرایند حذف کمتر است و هر چه این پارامترها از این خط دورتر باشند اثر آنها در فرایند حذف بیشتر می‌باشد و پارامتر هایی که با مربع قرمز نشان داده شده اند این پارامترها موثر هستند و پارامترهای که با دایره آبی نشان داده شده‌اند غیر موثر می‌باشد که تمامی پارامترها موثر بوده و با مربع قرمز نشان داده شده‌اند.



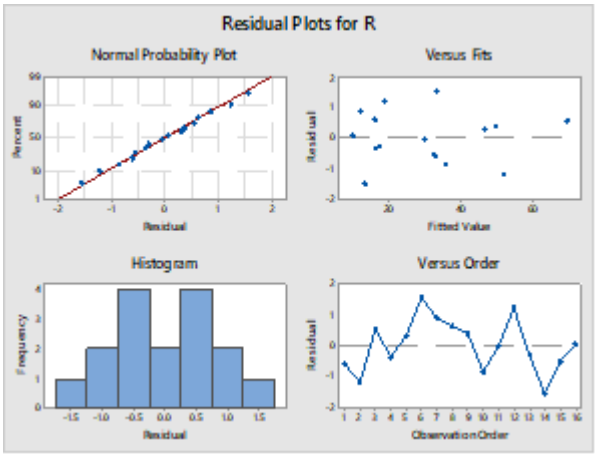
نمودار (٤) نرمال پلات فاکتورها در حذف آلاینده مورد نظر

در نمودار پرتو یک خط پایه و نشان می‌دهد که اثر گذاری فاکتورها به چه میزان بوده و از طرفی هم یک خط را رسم کرده و فاکتورهایی که از این خط قرمز عبور کنند به عنوان فاکتور موثر در نظر گرفته می‌شوند.



نمودار (٥) پرتو پلات تاثیرات استاندارد روی حذف ماده رنگزا DB38 در غربالگری پارامترهای موثر بر فرایند به روش تخریب زیستی با استفاده از جلبک سبز اسپیروژیر

در این نمودارها همگی را یکجا بررسی می‌کنیم در نمودار هیستوگرام هر چه که در واقع بخش باقی مانده‌ها یک حالت قوسین داشته باشند نشان دهنده این است که جمعت از یک جمعیت نرمال تبعیت می‌کند.



شکل (٦) نتایج کلی بررسی‌های آزمایش غربالگری متغیرهای موثر بر فرایند در حذف ماده رنگزا DB38

با توجه به آزمایش غربالگری اولیه مشخص گردید مقدار شوری تاثیر چندانی در فرایند حذف نداشته بنابراین در بهینه‌سازی فرایند مد نظر قرار نگرفت و pH محلول شدت جریان سیال مقدار جلبک زمان و غلظت به عنوان متغیرهای اصلی فرایند در بهینه سازی فرایند مد نظر قرار گرفت

معادله ریگراسیون به دست آمده

از این معادله می‌توان بدون اینکه آزمایشی انجام داددر کمترین زمان مقدار راندمان حذف را به دست آورد، فقط با دانستن pH نمونه آلاینده، شدت جریان محلول و زمان کاری راکتور می‌توان راندمان حذف را محاسبه کرد. این معادله با توجه به شرایط و نتایج آزمایش متفاوت می‌باشد.

Regression Equation in Uncoded Units
R = 49.08 - 6.15 PH + 1.302 Time + 0.5750 Algae dos
- 0.0382 Dye conc - 0.0962 Salinity
*- 7.75 flow rate - 0.04383 PH*Time*
*+ 0.01411 PH*Salinty + 1.738 PH*flow rate*
*- 0.002425 Time*Dye conc - 0.5229 Time*flow rate*

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1.67257	99.75%	99.05%	95.95%

تقدیر و تشکر

با تشکر از دانشگاه آزاد واحد تبریز و جناب آقای دکتر سیدی که در تهیه این مقاله من را یاری کردند.

منابع

[1] Sen, B.; Alp, M.T.; Sonmez, F.; Relationship of Algae to Water Pollution and Waste Water Treatment, Water treatment, INTECH, Chapter 14, 2013, 335-354.
[2] Abdel-Raouf, N.; Homaidan, A.B.; Review, Microalgae and wastewater treatment, N.saudi, Journal of Biological Sciences, 2012, 19: 257–275.
[3] Khataee, A.R.; Ayazloo M.; Pourhassan, M.; Biological decolorization of C.I.Basic Green 4 solution by Chlorella sp.: effect operational parameters, Chin. J. Appl. Environ. Biol., 2009a, 15: 110–114.
[4] Khataee, A.R.; Dehghan, G.; Zarei, M.; Ebadi E.; Pourhassan, M.; Neural network modeling of biotreatment of triphenylmethane dye solution by a green macroalgae, Chem. Eng., 2011, 89: 172-178.
[5] Khataee, A.R.; Dehghan, G.; Zarei, M.; Ebadi E.; Pourhassan, M.; Biological treatment of a dye solution by macroalgae Chara sp.: Effect of operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling, Bioresour. Technol., 2010, 101: 2252–2258.
[6] Daneshvar, N.; Ayazloo, M.; Khtaee A.R.; Pourhassan, M.; Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae Cosmarium sp., Bioresour. Technol., 2007a, 98: 1176–1182.
[7] Daneshvar, N.; Khataee, A.R.; Rasoulifard M.H.; Pourhassan, M.; Biodegradation of Dye Solution Containing Malachite Green: Optimization of Effective Parameters Using Taguchi Method, J. Hazard. Mater., 2007b, 143: 214-219.
[8] Kiran, B.; Kaushik , A.; Kaushik, C.P.; Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr (VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium. Chemical Engineering, Journal. 2007, 126 (2–3): 147-53.

تخریب علف کش آترازین با نانوکامپوزیت $Ag_3PO_4/BiPO_4$

محمدرضا الهی فرد *[۱] ، فاطمه آبیار[۲]

۱عضو هیات علمی گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه اردکان، بلوار آیت الله خاتمی اردکان ،یزد، ایران

۲عضو هیات علمی گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه اردکان، بلوار آیت الله خاتمی اردکان ،یزد، ایران

چکیده:

فعالیت نانوفوتوکاتالیزور تهیه شده در راستای تخریب آلاینده‌های زیست محیطی در شرایط مختلف پرتودهی و تاریکی در سیستم‌های فوتوکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. تخریب علف‌کش آترازین بعنوان یک آلاینده مقاوم در محیط زیست در شرایط پرتودهی با نورمرئی و فرابنفش مطالعه شد. نانوکامپوزیت $Ag_3PO_4/BiPO_4$ به روش همزمان رسوبی-هیدروترمال در دو مرحله ساخته شد. نتایج در تاریکی ، نور مرئی و تحت تابش فرابنفش فعالیت فوتوکاتالیزوری را تایید کرد به طوریکه نانوکامپوزیت هیچ اثر تخریبی روی علف کش در تاریکی از خود نشان نداد. همچنین فعالیت فوتوکاتالیزور در نور مرئی کمتر از فعالیت در ناحیه فرابنفش بود

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیزور، نانوکامپوزیت، علف کش، روش رسوبی-هیدروترمال*

مقدمه

در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی درباره ترکیبات فوتوکاتالیزور جایگزین TiO_2 برای تخریب آلاینده‌ها صورت گرفته است. از جمله راهکارهای مطرح شده، توسعه نسل جدیدی از کاتالیزورهای اکسی اسیدی است. نمک‌های اکسی اسید شامل گستره وسیعی از مواد با ویژگی‌ها و کاربردهای متنوع می‌باشند. فوتوکاتالیزورهای اکسی اسید مورد استفاده در این پروژه Ag_2CO_3، Ag_3PO_4و $BiPO_4$ می‌باشند، از این رو در این بخش خصوصیات ساختاری این فوتوکاتالیزورها مورد بررسی قرار می‌گیرد. در حال حاضر، مجموعه‌ای از این فوتوکاتالیزورها نظیر $AgSbO_3$، $AgMO_2$ (M =Al, Ga, In)، Ag_2CO_3و Ag_3PO_4 با استفاده از روش ذکر شده تهیه و گزارش شده‌اند [۱]. این دست از فوتوکاتالیزورها کارایی بالایی را در تخریب آلاینده‌های زیست محیطی تحت تابش نور مرئی نشان دادند.

فعالیت فوتوکاتالیزوری Ag_3PO_4 به پارامترهای متفاوتی نظیر اندازه و مورفولوژی ذرات و سرعت تجزیه به نقره فلزی بستگی دارد. از این رو در سال‌های اخیر، توجه بسیاری به اصلاح ذرات Ag_3PO_4 از طریق کنترل مورفولوژی ذرات و تهیه نانوکامپوزیت‌های آن شده است. در این راستا کامپوزیت‌هایی از Ag_3PO_4 مانند TiO_2/Ag_3PO_4 ، Fe_3O_4/Ag_3PO_4 ،

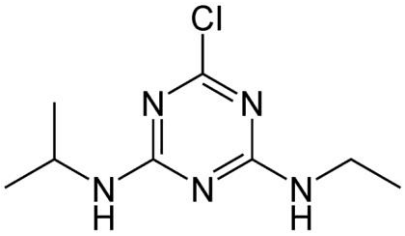
ZnO-، Ag_3PO_4/ SnO_2 و Ag_3PO_4/AgX و ... تهیه و گزارش شدند [۷-۲]. در رساله حاضر ساخت Ag_3PO_4، شکل کامپوزیت شده آن با $BiPO_4$ تهیه و جهت بررسی کارایی فوتوکاتالیزوری، فعالیت آن در تخریب آلاینده‌های زیست محیطی مطالعه شد.

بخش تجربی

نانوکامپوزیت Ag_3PO_4 $BiPO_4$ / (AB) به روش همزمان رسوبی-هیدروترمال در دو مرحله ساخته شد [۸]. در مرحله اول، ۰/۰۳ مول $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ در محلول کاملاً همگن شده‌ای از یک میلی‌لیتر HNO_3 و ۸ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر شده حل شد. سپس، محلول تهیه شده برای انحلال کامل به مدت ۱۵ دقیقه سونیکه گردید. در ادامه ۶ میلی‌لیتر از محلول آبی ۰/۰۰۶ مول $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ بصورت قطره قطره به محلول تهیه شده تحت هم زدن شدید اضافه شد. pH محلول نهایی با استفاده از محلول NH3 بر روی ۷ تنظیم و در مرحله دوم، مخلوط حاصل فوراً به یک بمب فشار استیل زنگ نزن با لایه درونی تفلونی منتقل و در دمای $160\ ^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت درون آون حرارت داده شد. بعد از کامل شدن مدت ساخت، محصول را فیلتر و با آب دو بار تقطیر شده چندین بار شستشو دادیم. رسوب حاصل در $80\ ^{\circ}C$ به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید

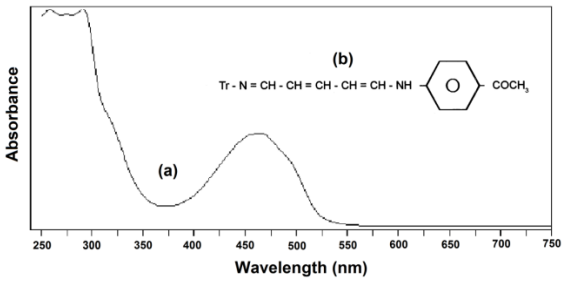
نتایج و بحث

در این مطالعه، ذرات AB با اتصال ناهمگن p-n به روش هیدروترمال تهیه شدند. برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه‌های ساخته شده، تخریب علف‌کش آترازین به عنوان شاخصی از آلاینده‌های خطرناک و مقاوم (شکل ۱)، در شرایط پرتودهی نورمرئی و فرابنفش بررسی شد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی علف‌کش آترازین.

غلظت آترازین در نمونه‌های تخریب شده در زمان‌های مشخص بر اساس واکنش کونیگ و با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری λmax=470nm تعیین شد. بر اساس واکنش کونیگ آترازین موجود در محلول تخریب شده، به رنگ پلی‌متین زرد مایل به نارنجی تبدیل و کاهش غلظت آن بررسی شد [۹]. شکل ۲ ساختار شیمیایی و طیف جذبی رنگ پلی‌متین را نشان می‌دهد.

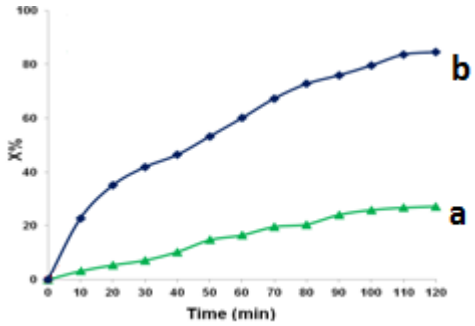


شکل ۲- (aطیف جذبی و (b ساختار شیمیایی رنگ پلی‌متین.

شکل ۳ نتایج تخریب علف‌کش آترازین را تحت تابش نور مرئی و فرابنفش در حضور نمونه‌های ساخته شده نشان می‌دهد. نتایج آزمایشات فوتوکاتالیزوری نشان دادند که فوتوکاتالیزور AB توانایی بالایی در حذف و تخریب آترازین در نور مرئی و فرابنفش دارد که به چندین دلیل منجر به بهبود تخریب فوتوکاتالیزوری می‌شود .

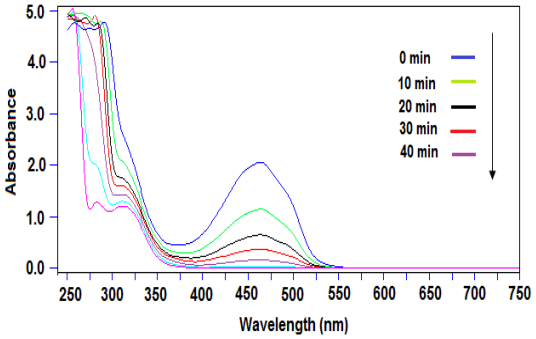
-کاهش مقاومت سطحی، بهبود انتقال حامل‌های بار و متعاقباً جلوگیری از بازترکیب الکترون/حفره. این توانایی، جداسازی حامل‌های بار در یک فرآیند فوتوکاتالیزوری را بهبود می‌بخشد و متعاقباً بازدهی تخریب آلاینده را افزایش می‌دهد.

- فراهم شدن مکان‌های فعال تخریب آترازین بطور همزمان بر روی ذرات AB .



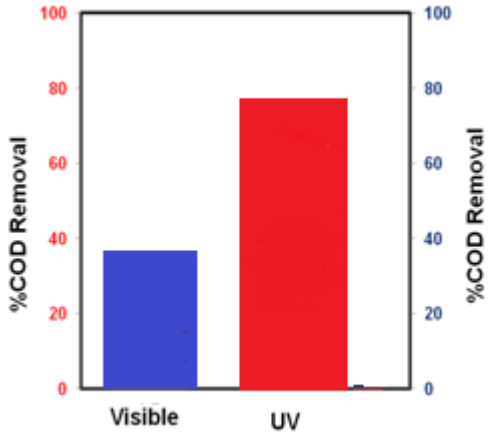
شکل ۳- تخریب علف‌کش آترازین با غلظت ppm10 تحت شرایط نور مرئی(a) و پرتو فرابنفش (b) در حضور ۰/۰۱ گرم فوتوکالیزور.

طیف جذبی تخریب محلول آترازین در شرایط پرتودهی با نور فرابنفش در زمان‌های مختلف در حضور نانوکامپوزیت AB در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ٤- طیف جذبی تخریب محلول آترازین در شرایط پرتودهی با نور فرابنفش.

به منظور اطمینان از تخریب کامل نمونه آلاینده، آنالیز *COD* انجام شد. فوتوکاتالیزور AB بازدهی بالایی را در تخریب آترازین تحت تابش نور مرئی و فرابنفش نشان داد (شکل۵). علاوه‌براین، نتایج آنالیز COD تاییدکننده کاهش غلظت آترازین در نمونه‌ها بود.



شکل ٥- نتایج آنالیز CODتخریب علف‌کش آترازین در حضور AB/Cu(tpa).GR.

نتیجه‌گیری

فوتوکاتالیزورهای جدید AB با پیوندگاه p-n با روش رسوبی-هیدروترمال ساخته شد. به‌منظور بررسی فعالیت نمونه‌های ساخته شده، تخریب علف‌کش آترازین بعنوان یک آلاینده مقاوم در محیط زیست در شرایط پرتودهی با نورمرئی و فرابنفش مطالعه شد. نهایتاً، تحقیقات نشان داد که اصلاح ذرات AB فعالیت بالای فوتوکاتالیزوری بطور عمده ناشی از کاهش مقاومت سطحی، بهبود انتقال حامل‌های بار و متعاقباً جلوگیری از بازترکیب الکترون/حفره از خود نشان می دهد. علاوه‌براین، فراهم شدن مکان‌های فعال تخریب آترازین بر روی ذرات AB از دیگر دلایل بهبود تخریب فوتوکاتالیزوری آترازین در حضور نمونه AB تحت تابش نور مرئی و فرابنفش است. همچنین، نتایج آنالیز COD نیز تاییدکننده کاهش غلظت آترازین در نمونه‌های تخریب شده بود.

منابع

[1] Gui-Fang, H.; Zhi-Li, M.; Wei-Qing, H.; Yong, T.; Chao, J.; Zheng-Mei, Y.; Zhuo, W.; Anlian, P. Ag_3PO_4 semiconductor photocatalyst: Possibilities

and challenges. *J. Nanomaterials*. **2013**, 2013, 371356.
[2] Zhang, L.; Zhang, H.; Huang, H.; Liu, Y.; Kang, Z. Ag_3PO_4/SnO_2 semiconductor nanocomposites with enhanced photocatalytic activity and stability. *New J. Chem.* **2012**, 36, 1541-1544.

[3] Li, G.; Mao, L. Magnetically separable Fe_3O_4–Ag_3PO_4 sub-micrometre composite: facile synthesis, high visible light-driven photocatalytic efficiency, and good recyclability. *RSC Adv*. **2012**, 2, 5108-5111.

[4] Li, J.; Yuan, H.; Zhu, Z. In situ growth of Ag_3PO_4 on N-$BiPO_4$ nanorod: A core–shell heterostructure for high performance photocatalyst. *J. Colloid Interface Sci*. **2016**, 462, 382-388.

[5] Wang, D.; Li, L.; Luo, Q.; An, J. Li, X.; Yin, R.; Zhao, M. Enhanced visible-light photocatalytic performances of Ag_3PO_4 surface-modified with small amounts of TiO_2 and Ag. *Appl. Surf. Sci*. **2014**, 321, 439-446.

[6] Hou, Y.; Zuo, F.; Ma, Q.; Wang, C.; Bartels, L.; Feng, P. Ag_3PO_4 oxygen evolution photocatalyst employing synergistic action of Ag/AgBr nanoparticles and graphene sheets. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 20132-20139.

[7] Dong, C.; Wu, K.L.; Li, M.R.; Liu, L.; Wei, X.W. Synthesis of Ag_3PO_4-ZnO nanorod composites with high visible-light photocatalytic activity. *Catal. Commun*. 2014, 46, 32-35.
[8] Lin, H.; Ye, H.; Xu, B.; Cao, J.; Chen, S. Ag_3PO_4 quantum dot sensitized $BiPO_4$: A novel p–n junction $Ag_3PO_4/BiPO_4$ with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catal. Commun.* **2013**, 37, 55-59.
[9] Kesari, R.; Gupta, V.K. A simple method for the spectrophotometric determination of atrazine using p-aminoacetophenone and its application in environmental and biological samples. *Talanta*. **1998**, 47, 1085-1092.

Atrazine removal by $Ag_3PO_4/BiPO_4$ nanocomposite

Mohammadreza Elahifard *[1], Fatemeh Abyar[2]

[1,2] Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ardakan University, ardakan, Yazd, Iran
Email: mrelahifard@ardakan.ac.ir

Abstract*:*

The activity of the prepared nano-photocatalyst in order to degrade environmental pollutants under different irradiation and dark conditions in photocatalysis systems was investigated. Destruction of atrazine herbicide was studied as an environmentally pollutant in irradiated conditions with visible and UV light. $Ag_3PO_4/BiPO_4$ nanocomposite was synthesized by hydrothermal sedimentation method in two steps. The results in darkness, visible light and ultraviolet radiation confirmed the photocatalytic activity, so that the nanocomposite exhibited no degradation effects on the herbicide in darkness. Also, photocatalytic activity in visible light was less than activity in the ultraviolet region.

Keywords: Photocatalyst, Nanocomposite, Herbicide, Hydrothermal sedimentation method

*Corresponding author: mrelahifard@ardakan.ac.ir

نانوذرات دو فلزی Pd/Co بر پایه کیتوسان به عنوان کاتالیزور ناهمگن برای احیا نیترو آروماتیک ها به آمین ها

سجّاد کشی‌پور*[۱]، سیّده صحرا میرمسعودی[۲]

گروه آموزشی نانو تکنولوژی نانوشیمی مرکز تحقیقات ارومیه

ایران-ارومیه- دانشگاه صندوق پستی ۱۶۵-۵۷۱۵۹۴۴۹۳۱

۱- ایمیل: S.kesipour@ urmia.ac.ir
۲- ایمیل: Mirmasoudisahra.sm@gmail.com

چکیده:

یک نانوکامپوزیت دو فلزی جدید از کیتوسان به عنوان یک پلیمر زیستی تهیه شد. نانوذرات پالادیم وکبالت به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن قابل بازیافت برای واکنش های احیای دو فلزی بر روی کیتوسان نشانده شد.کاتالیزور باروش‌های آنالیزی رایج برای نانوکامپوزیت‌ها شامل: طیف سنجی اشعه ایکس (EDS) ، الگوی آنالیز وزن سنجی حرارتی اشعه ایکس (TGA)، طیف سنجی جذب اتمی (FAAS) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و کاربردش در واکنش احیای نیتروآروماتیک‌ها با استفاده از $NaBH_4$ در دمای اتاق شناسایی شد. سیستم دو فلزی در مقایسه با هر کدام از فلزات استفاده شده نتایج بهتری داد. آمین‌های آروماتیک و دی آمین‌های متنوعی در واکنش احیا استفاده شدند . آمین‌های آروماتیک به عنوان تنها محصول واکنش احیا با ۱۵ درصد مولی Pd و ۱۲ درصد مولی Co در طول ۲ ساعت بدست آمد. این واکنش دارای برخی از مزایا مانند: شرایط ملایم واکنش ، حلال پر بازده سبز و کاتالیزور قابل بازیافت است . همچنین کاتالیزور بازیافت شده در واکنش احیا ۶ مرتبه بدون کاهش قابل توجه در عملکرد آن استفاده شد.

واژه های کلیدی: *احیا ; نیتروآروماتیک‌ها ; کیتوسان ; کاتالیزور ناهمگن ; دو فلزی*

مقدمه

احیای ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک نیترو یکی از پر اهمیت‌ترین واکنش‌ها در سنتزهای آلی جهت تهیه آمین هاست.[۱-۳] آمین‌های آروماتیک حدواسط‌های تهیه رنگ‌ها، آنتی اکسیدان‌ها، داروها و مواد شیمیایی کشاورزی هستند.[۴-۶] روش-های متنوعی برای احیای ترکیبات آروماتیک نیترو معرفی شده اند، [۷-۹] که همه آن‌ها از یک منبع هیدروژن مانند الکل-ها،هیدرات‌های هیدرازین، سیلان‌ها و فرمت‌ها استفاده می-کنند.[۱۰-۱۸] استفاده از $NaBH_4$ در ترکیب با نانوذرات فلز یک سیستم کاتالیزوری مهمی برای احیای ترکیبات آلی نیترو در شیمی آماده سازی مدرن نشان می‌دهد. احیای ترکیب آلی نیترو به آمین مربوطه با $NaBH_4$ در شرایط عادی انجام نمی‌شود،[۱۹] در عوض $NaBH_4$ در ترکیب با هالیدهای فلزات واسطه مانند Co، Ni، Cu مسیر موثر این واکنش است.[۲۰-۲۱] $NaBH_4$ در بخش‌های پروتئینی یون‌های فلزات واسطه را احیا می‌کند تا نانوذرات بورید فلزی تولید کند که باعث سریع احیای ترکیبت نیترو به آمین مربوطه میشود.[۲۲-۲۴] به تازگی برخی از فلزات واسطه مانند Pd و Au عملکرد کاتالیزوری خوبی در احیای ترکیبات نیترو نشان دادند.[۲۵] با این حال پیشرفت‌های چشمگیری در سرعت احیا در سیستم‌های دوفلزی مانند Pd-Ni، Pd-Cu و Pd-Ag

مشاهده شد.[۲۶] نانوذرات فلزی به دلیل بالا بودن مساحت سطح در مقایسه با همتایان حجیمشان منجر به بهبود فعالیت کاتالیزوری می‌شوند. سطوح بسیار فعال نانوذرات منجر به تجمع آن‌ها و کاهش فعالیت کاتالیزوری می‌شود. ترسیب نانوذرات فلز بر روی یک بستر روشی راحت برای اجتناب از تجمع است. امروزه اهمیت کاتالیزو ناهمگن برای هر یک از محققان کاتالیزور غیر قابل انکار است. نانو فلزات پشتیبانی شده یکی از مهمترین دسته-های کاتالیزورهای ناهمگن با کاربردهای وسیع در صنعت هستند. پایه های متنوعی مانند سیلیکا، زئولیت، آلومینا، تیتانیا، و نانولوله-های کربنی برای نانوذرات فلزی استفاده شد. از میان پایه‌های مختلف، پایه های سازگار با محیط زیست مانند سلولز و کیتوسان جالب هستند.[۲۷-۳۴] در ادامه‌ی تلاش ما برای توسعه سیستم کاتالیزوری ناهمگن جدید مبتنی بر پلیمرهای طبیعی مانند سلولز،[۲۹-۳۴] در اینجا یک سیستم کاتالیزوری دوفلزی جدید برای احیای نیتروآروماتیک ها توسط Pd(0) و Co(0) بر روی کیتوسان (کیتوسان Pd/Co@) به عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت ناهمگن با $NaBH_4$ به عنوان عامل کاهنده مورد بررسی قرار گرفت. (شکل ۱) کار ارائه شده معرف یک سیستم کاتالیزوری ناهمگن بر پایه سلولز به عنوان کاتالیزوری کارآمد برای احیای ترکیبات نیتروآروماتیک است. کاتالیزور به دلیل سازگاری زیستی سلولز جالب است.

شکل۱.واکنش احیای نیتروبنزن

$$Ar-NO_2 \xrightarrow[NaBH_4]{Pd/CoNPs@chitosan} Ar-NH_2$$

۲.مواد و روش ها

۱,۲. سنتز کیتوسان اصلاح شده با نانوذرات Pd/Co

برای تهیه کاتالیزو، ۱گرم کیتوسان با ۰,۰۳گرم ($CoCl_2.6H_2O$) در ۱۰میلی لیتر آب به مدت ۲۴ ساعت ، هم زده شد. ۵ میلی لیتر محلول۰,۱ گرم $NaBH_4$ در طول یک ساعت به ظرف واکنش اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شده و پس از آن ، کیتوسان اصلاح شده با کبالت پس از صاف شدن و ۳ مرتبه شست وشو با ۱۰ میلی لیتر آب و خشک کردن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون بدست آمد. ۱ گرم کیتوسان اصلاح شده با کبالت با ۰,۰۵ گرم $PdCl_2$ در ۱۰ میلی لیتر آب به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد و سپس با ۵ میلی لیتر محلول ۰,۲ گرم $NaBH_4$ به Pd(0) ، به منظور تولید ساختار هسته-پوسته نانوذرات Pd/Co بر روی کیتوسان کاهش میابد، ساختار نانوذرات هسته-پوسته Pd/Co بر روی کیتوسان پس از صاف شدن و ۳ مرتبه شست و شو با ۱۰ میلی لیتر آب و خشک کردن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون بصورت جامدی تیره بدست آمد.

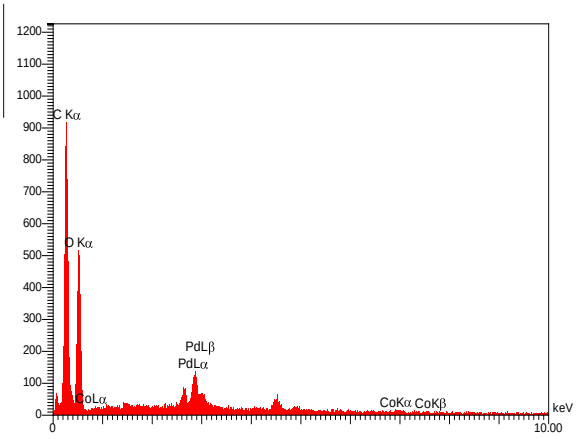
۲,۲.روش معمول برای احیای نیتروبنزن

(۰,۱۲گرم یا ۱میلی مول) نیتروبنزن به یک فلاسک دور دندانه حاوی ۰,۰۱گرم نانوذرات هسته-پوسته Pd/Co بر روی کیتوسان در ۲ میلی لیتر آب در دمای اتاق اضافه شد.۳ میلی لیتر از محلول ۱,۱ میلی مول $NaBH_4$ بصورت قطره ای به ظرف واکنش روی همزن در طول ۰,۵ ساعت اضافه شد. تکمیل واکنش توسط TLC کنترل شد. پس از ۱,۵ ساعت نانوذرات هسته-پوسته Pd/Co بر روی کیتوسان از طریق فیلتراسیون جدا شد و۲ مرتبه با ۵ میلی لیتر استون شسته شد. حلال فیلتراسیون تحت خلاء تبخیر شد و محصول با کروماتوگرافی ستون با با نسبت ۱:۴ ان-هگزان : اتیل استات خالص سازی شد. همچنین تبدیل با گاز کروماتوگرافی (GC) تعیین شد.

نتایج و بحث

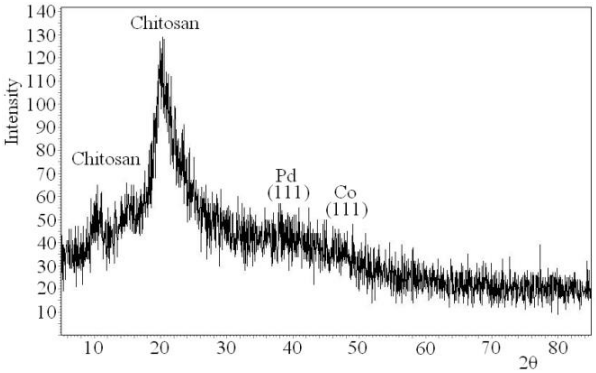
برای مطالعه سیستم دو فلزی از جمله Pd و Co، در واکنش احیا کاتالیزور جدید، نانوذرات هسته-پوسته Pd/Co بر روی کیتوسان تهیه شد، مشخص شد و در واکنش احیا مورد بررسی قرار گرفت. آماده سازی نانوذرات هسته-پوسته Pd/Co بر روی کیتوسان در دو مرحله شامل رسوبات Co(0) و Pd(0) انجام شد. هر مرحله شامل پراکندگی یک کاتیون Co(II) یا Pd(II) و کاهش شیمیایی آن به فلز مربوطه است. کاتالیزور با استفاده از طیف سنجی اشعه ایکس (EDS)، الگوی دیفرانسیل اشعه ایکس (XRD)، تجزیه گرما سنجی حرارتی (TGA)، طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص شد. EDS یک روش معمول برای تایید

بارگیری فلز روی بستر است. تجزیه و تحلیل EDS نشان داد که نانو ذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان بارگذاری شده اند. (شکل ۱). به عبارت دیگر، مقدار بارگذاری Pd و Co بر روی بستر از ۰,۱۵ میلی مول و ۰,۱۲ میلی مول در هر گرم نانو ذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان با طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) تعیین شد.



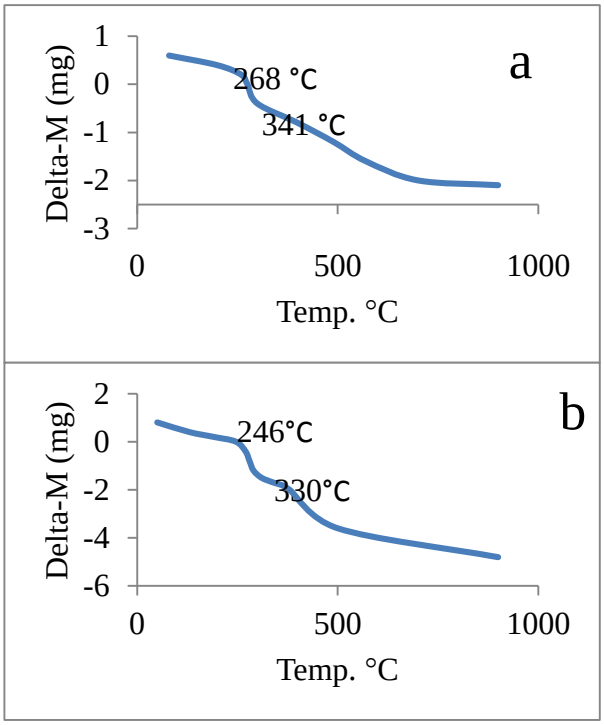
شکل ۱. آنالیز EDS نانو ذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان

ساختار نانو ذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان با پودر XRD تعیین شد. پیک های پراکندگی مشخصی برای کیتوسان Pd(III) و Co(III) رسوب Pd و Co را بر روی کاتالیزور نشان می دهد.



شکل ۲. الگوی XRD نانوذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان

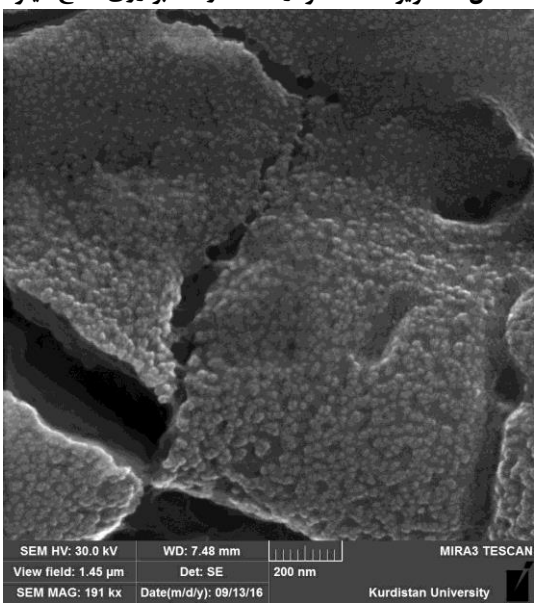
TGA برای مطالعه حرارتی کیتوسان و نانو ذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان مورد استفاده قرار گرفت. کیتوسان در دمای بالای ۲۶۸ درجه سلیسیوس در هوا شروع به تجزیه می-کند.(شکل۳a) نانو ذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان دارای دمای تجزیه پایین تری هستند که نشان دهنده‌ی این است Pd و Co فعالیت کاتالیزوری برای تجزیه کیتوسان دارند(شکل۳b) .



شکل ۳. (a) TGA کیتوسان و (b) نانو ذرات Pd و Co روی سطح کیتوسان

تصویر SEM کاتالیزور نشان دهنده‌ی تشکیل و توزیع نانوذرات Co و Pd بر روی سطح کیتوسان است(شکل ۴).

شکل٤. تصویر SEM نانوذرات Co و Pd بر روی سطح کیتوسان



فعالیت کاتالیزوری نانوذرات Co و Pd بر روی سطح کیتوسان در احیای نیتروآروماتیک ها ارزیابی شد. تعیین میزان Pd و Co در کاتالیزور برای دستیابی به راندمان بالا واکنش

احیا مهم است. بنابراین ابتدا واکنش کاهش نیتروبنزن در حضور نانو ذرات Co بر روی سطح کیتوسان و نانو ذرات Pd بر روی سطح کیتوسان به صورت جداگانه (جدول ۱و مقادیر ۱-۶).

این آزمایشات مقادیر مطلوب نانوذرات Pd و و Co برای احیای نیترو بنزن را نشان داد. مطالعه ^{1}H NMR احیای نیتروبنزن به آنیلین به عنوان یک محصول را تنها در حضور هر یک از نانو ذرات Co بر روی سطح کیتوسان و نانو ذرات Pd بر روی کیتوسان نشان داد. (۲a) احیای نیتروبنزن در حضور نانو ذرات Pd بر روی سطح کیتوسان در مدت دو ساعت به بهره ۷۴ درصد آنیلین از ۰,۱۵درصد مولیPd رسید(جدول۱و مقادیر۱-۳). واکنش در حضور نانوذرات Co بر روی کیتوسان نیاز به زمان طولانی دارد که بهره ۶۰درصد مولی از ۰,۱۲ درصد مولی Co در طول ۵ساعت بدست آمد(جدول۱و مقادیر ۴-۶). همچنین نتایج نشان میدهد که فعالیت کاتالیزوری Pd برای احیای نیتروبنزن بالاتر از Co است. (جدول۱ و مقادیر ۱-۶) . مقادیر بهینه شده Pd و Co در تهیه نانو ذرات Pd و Co بر روی کیتوسان مورد استفاده قرار گرفت. احیای نیتروبنزن با استفاده از نانوذرات Pd و Co از ۱۵ درصد مولی Pd و ۱۲ درصد مولی Co به منظور تولید تک محصول آنیلین (۲a) با بهره ۹۳ درصد در مدت زمان واکنش کوتاه (دو ساعت) صورت گرفت. واکنش احیا در حضور نانو ذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان در آب و دمای اتاق در طول دو ساعت انجام شد و با ۹۳ درصد بهره جدا شد . همچنین تبدیل نیتروبنزن به آنیلین به میزان ۱۰۰ درصد بدست آمد. واکنش در غیاب کاتالیزور ادامه نمیابد. (جدول۱ و شماره ۸) علاوه بر این واکنش در غیاب $NaBH_4$ انجام نشد و در مقدار کم $NaBH_4$ بازده کمی حاصل شد. (جدول ۱و مقادیر ۹-۱۰) پس از غربالگری انواع حلال آب به عنوان بهترین حلال شناخته شد. (جدول۱ و مقادیر ۱۱-۱۵) . واکنش فقط در حلال های پروتئینی انجام شد که ممکن است به فعالیت خوب $NaBH_4$ در این حلال ها نسبت داده شود. (جدول۱ و شماره ۵-۹) از آنجایی که سیستم دو فلزی(نانو ذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان) در زمان کوتاه عملکرد بالا نشان میدهد، این نتایج از فعالیت بالای کاتالیرهای دو فلزی در احیای نیتروآروماتیک حمایت میکند.[۲۶]

جدول۱. بهینه سازی شرایط واکنش برای احیای نیتروبنزن با استفاده از نانو ذرات Pd بر روی کیتوسان و نانوذرات Co بر روی کیتوسان .

بازده[b] (%)	زمان (h)	حلال	Co درصد مولی	Pd درصد مولی	مقدار
59	2	H_2O	-	0.08	1
74	2	H_2O	-	0.15	2
76	2	H_2O	-	0.22	3
51	5	H_2O	0.06	-	4
60	5	H_2O	0.12	-	5
60	5	H_2O	0.18	-	6
93	2	H_2O	0.12	0.15	7
0	2	H_2O	-	-	8
0	2	H_2O	0.12	0.15	9[c]
89	2	H_2O	0.12	0.15	10[d]
78	5	EtOH	0.12	0.15	11
81	5	MeOH	0.12	0.15	12
0	5	Toluene	0.12	0.15	13
0	5	CH_2Cl_2	0.12	0.15	14
0	5	MeCN	0.12	0.15	15

[a] موقیت واکنش نیتروبنزن (۱ میلی مول) $NaBH_4$ (۱,۱ میلی مول)، (۵ میلی لیتر) حلال در دمای اتاق، [b] بهره جدا شده ، [c] در غیاب $NaBH_4$، [d] (۱ میلی مول) $NaBH_4$

فعالیت کاتالیزوری نانوذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان برای حذف الکترونی متنوع و جایگزینی الکترون و جایگزینی نیتروآروماتیک و دی نیتروآروماتیک مورد بررسی قرار گرفت. واکنش احیا به طور موفقیت آمیز ترکیبات آمین را در محصولات با بهره بالا تولید کرد. برای نیترو کربوکسیلیک اسید واکنش اسیدهای آمینه کربوکسیلیک مربوطه را دریافت کرد. این نتیجه نشان می دهد که گروه کربوکسیلیک اسید در مقایسه با کاهش با NaBH4 در حضور نانوذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان پایدار است (جدول ۲، مقادیر ۲ و ۳).

کاهش دی نیتروآرماتیک نیز به دیمین های مربوطه با عملکرد خوب در حضور کاتالیزور بیش از حد و $NaBH_4$ (جدول ۲، مقادیر ۴ ۸ و ۹) داد.

جدول ۲. کاهش نیتروآروماتیک های مختلف با استفاده از نانوذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان و NaBH4 .

$$R-NO_2 \xrightarrow[H_2O]{Pd/CoNPs@chitosan,\ NaBH_4} R-NH_2$$

بازده[b] (%)	R	مقدار

1	Ph	93
2	*p*-HOOC-Ph	85
3	*o*-HOOC-Ph	86
4[c]	*p*-O_2N-Ph	86[d]
5	*p*-H_2N-Ph	89
6	*p*-H_3C-Ph	92
7	*o*-H_3C-Ph	91
8[c]	*m*-O_2N-Ph	86[e]
9	naphtyl	86
10[c]	*o*-O_2N-Ph	87[f]

[a]موقیت واکنش نیتروآروماتیک۱ (۱ میلی مول) $NaBH_4$ (۰،۰۱ گرم) نانوذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان (۵میلی لیتر) آب به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق [b] بهره جدا شده =*m*-ó=*p*-H_2N-Ph. [e]Ró. [c]$NaBH_4$ (2.2 mmol).[d]R =*o*-H_2N-Ph.óH_2N-Ph. [f]R

پتانسیل Pd و Co در مخلوط واکنش با آنالیز FAAS تجزیه و تحلیل شد. برای این منظور نیتروژن از طریق یک فیلتر سرنگ طی واکنش احیای ناهمگن نیترو بنزن، حلال تبخیر شده و باقی مانده در HNO3 حل شد. تجزیه و تحلیل نمونه با FAAS نشان داد که غلظت Pd و Co در محلول واکنش کمتر از حد تشخیص است.

این نتیجه نشان می دهد که تقریبا هیچ Pd و Co از کاتالیزور وارد محلول نشده است.

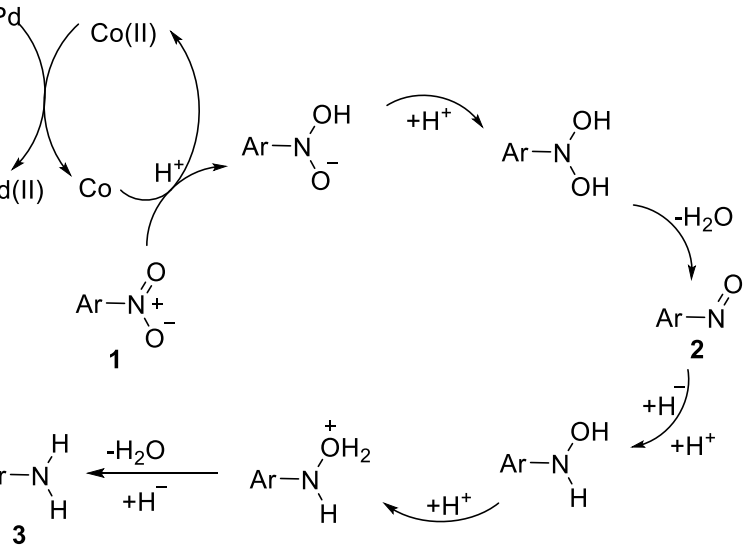
قابل بازیافت بودن نانو ذره Pd بر روی کیتوسان در احیای نیتروبنزن مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام واکنش، کاتالیزور به وسیله فیلتراسیون به عنوان جامد تیره شسته شده با ۲ مرتبه اتانول ۵ میلی لیتر جدا شد، و دوباره استفاده شد. تنها کاهش جزئی عملکرد واکنش پس از شش مرتبه تکرار برای واکنش مشاهده شد (جدول ۳).

جدول ۳. آزمایشهای پی در پی با استفاده از نانوذرات قابل بازیافت Pd و Co بر روی سطح کیتوسان برای واکنش احیای نیتروبنزن[a]

Trial	Catalyst amount (g)	Yield (%)[b]
1	0.010	93
2	0.009	93
3	0.009	93
4	0.009	91
5	0.008	91
6	0.008	91

[a]Reaction conditions nitrobenzene (1 mmol) $NaBH_4$ (1.1 mmol) H_2O (5 mL) r.t 2h. [b]Isolated yield.

مطالعه دقیق مکانیزم واکنش احیا انجام نشد، اما مکانیزم ارائه شده در تصویر۲ برای واکنش احیا قابل قبول است. واکنش در دو مرحله انجام شد: احیای ترکیبات نیتروآورماتیک ۱ تا نیتروزو ۲ و کاهش نهایی ترکیب نیتروزو ۲ به آمین ۳. مرحله اول شامل احیای ترکیبات نیترو با H + و Co. در این مرحله، Co به Co (II) اکسید شد ؛ و Pd ، Co (II) را به Co.Pd (II) احیا میکند، محصول واکنش کاهش Co (II)، با یون های هیدرییدی NaBH4 کاهش یافت. در مرحله دوم واکنش کاهش ترکیب ۲ با استفاده از یون های هیدرییدی $NaBH_4$ انجام شد.[35]



تصویر ۲. مکانیسم پیشنهادی برای کاهش نیتروآروماتیک ها

با استفاده از NaBH4 و نانوذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان

نتایج کاتالیزور ما با برخی از گزارش ها در مورد کاهش نیتروبنزن با توجه به حلال آنها، مدت زمان واکنش، درجه حرارت، عملکرد و انتخابی بودن (جدول ۴) مقایسه شده است. انجام واکنش در زمان واکنش کوتاه، مزایای برخی از گزارش

های قبلی است. واکنش کاهش نیتروبنزن با نانوذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان برخی از مزایا مانند حلال سبز نسبت به مقادیر ۱-۳ و عملکرد بالاتر در مقایسه با مقدار ۱ دارد.

همچنین، نانوذرات Pd و Co بر روی سطح کیتوسان بر خلاف مقادیر ۲ و ۳ یک کاتالیزور قابل بازیافت است است. با این حال، این روش یک واکنش احیای خوب در مورد قابلیت بازیافت کاتالیزور، عملکرد بالا و حلال سبز است که عوامل بسیار مهمی برای واکنش کاهش هستند.

جدول ٤. مقایسه نتایج حاصل از کاهش نیتروبنزن به آنیلین.

Entry	Catalyst	Solvent	Time	Temp. (°C)	Isolated Yield (%)
1	Co_3S_4[36]	EtOH	1 h	r.t.	73
2	Raney Nickel[37]	MeOH	5 min	30-40	95
3	$Ni(OAc)_2.4H_2O$[38]	MeCN	20 min	r.t.	92
4	Pd/CoNPs@chitosan	H_2O	2 h	r.t.	93

نتیجه‌گیری

در نتیجه ما نانوذرات Pd و Co را در کیتوسان برای تهیه یک کاتالیزور زیست سازگار برای کاهش ترکیبات نیترو تهیه کردیم. پس از سنتز موفقیت آمیز و مشخص شدن کاتالیزور، کاهش کاتالیزوری نیتروبنزن ها به آمین های مربوطه به صورت انتخابی با بازده بالا انجام شد. واکنش احیا با $NaBH_4$ در H_2O به عنوان حلال در دمای اتاق در طول ۲ ساعت انجام شد. نیتروبنزن های مختلف و دی نیتروبنزن ها به آمین مربوطه در عملکرد خوب احیا شد. شرایط واکنش خفیف این واکنش در ترکیب با کاتالیزور با قابلیت بازیافت ، روش ارائه شده را یک رویکرد جالب در مقایسه با اکثر گزارشات کرد.

تقدیر و تشکر

ما از حمایت مالی شورای تحقیقات دانشگاه ارومیه قدردانی میکنیم.

منابع

[1]ChandrappaS., VinayaT., RamakrishnappaT., RangappaK. S. An efficient method for aryl nitro reduction and cleavage of azo compounds using iron powder/calcium chloride. *J. Synlett.*, **2010**, 3019-3022.

[2]KellyS. M., LipshutzB. H., Chemoselective reductions of nitroaromatics in water at room temperature. *Organic Letters.*, **2014**, 16: 98-101.

[3]Wienhöfer.G., Sorribes.I., Boddien.A., WesterhausF., Junge.K., Junge.H., Llusar.R., Beller.M. General and selective iron-catalyzed transfer hydrogenation of nitroarenes without base. *Journal of the American Chemical Society.*, **2011**, *133*:12875-12879.

[4]YusteF., SaldanaM., WallsF., Selective reduction of aromatic nitro compounds containing o-and n-benzyl groups with hydrazine and raney nickel. *Tetrahedron Letters*, **1982**, *23*:147-148.

[5]RamS., EhrenkauferR. E., A general procedure for mild and rapid reduction of aliphatic and aromatic nitro compounds using ammonium formate as a catalytic hydrogen transfer agent. *Tetrahedron Letters.*,**1984**, *25*:3415-3418.

[6]Di Gioia.M. L., Leggio.A., Le Pera.A., Liguori.A., Napoli.A., Perri.F., Siciliano.C., Determination by gas chromatography/mass spectrometry of *p*-phenylenediamine in hair dyes after conversion to an imine derivative. *Journal Chromatography A.*, **2005**, *1066*:143-148.

[7]Larock. R. C., Comprehensive Organic Transformations" *VCH: New York.*, **1989**, 411-415.

[8]Kabalka.G. W., Varma.R. S., In Comprehensive Organic Synthesis. *Trost, B. M., Fleming, I. Eds.; Pergamon Press: Oxford.*, **1991**,Vol. 8:pp 363-379.

[9]Sauvé.G., Rao.V. S., In Comprehensive Organic Functional Group Transformations. *A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, Eds.; Pergamon Press: Oxford.*, **1995**, Vol. 2: pp 737-817.

[10]Gowda. S., Abiraj. K., Gowda. D. C., Reductive cleavage of azo compounds catalyzed by commercial zinc dust using ammonium

Reduction of organic nitrile, nitro and amide compounds to primary amines. *Tetrahedron Letters.*, **1969**, *10*:4555-4558.

[21]YooS., LeeS., Reduction of organic compounds with sodium borohydride-copper(II) sulfate system. *Synlett.*, **1990**, 419-420.

[22]WuF., QiuL. G., KeF., JiangX., Copper nanoparticles embedded in metal–organic framework MIL-101(Cr) as a high performance catalyst for reduction of aromatic nitro compounds. *Inorganic Chemical Communications.*, **2013**, *32*:5-8.

[23]GuoF., NiY., MaY., XiangN., LiuC., Flowerlike Bi_2S_3 microspheres: facile synthesis and application in the catalytic reduction of 4-nitroaniline. *New Journal of Chemistry.*, **2014**, *38*: 5324-5330.

[24]OsbyJ. O., GanemB., Rapid and efficient reduction of aliphatic nitro compounds to amines. *Tetrahedron Letters.*,**1985**, *26*:6413-6416.

[25]NémethJ., KissÁ., HellZ., Palladium-catalysed transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds-An unusual chain elongation. *Tetrahedron Letters.*, **2013**, *54*: 6094-6096.

[26]ObraztsovaI. I., EremenkoN. K., SimenyukG. Y., EremenkoA. N., TryasunovB. G., Bimetallic catalysts for the hydrogenation of aromatic nitro compounds. *Solid Fuel Chemistry.*, **2012**, *46*:364-367.

[27]ThatteC. S., RathnamM. V., PiceA. C., Chitosan-based Schiff base-metal complexes (Mn, Cu, Co) as heterogeneous, new catalysts for the *β*-isophorone oxidation. *Journal of Chemical Sciences.*, **2015**, *126*:727-737.

[28]ShaabaniA., Borjian BroujeniM., HamidzadM., Cobalt-chitosan: Magnetic and biodegradable heterogeneous catalyst for selective aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols. *Journal of Chemical Sciences*, **2015**, *127*:1927-1935.

[29]KeshipourS., ShojaeiS., ShaabaniA., Palladium nano-particles supported on ethylenediaminefunctionalized cellulose as a formate or formic acid. *Tetrahedron Letters.*, **2002**, *43*:1329-1331.

[11]Sharma. U., Kumar. N., Verma.P. K., Kumar. V., Singh. B., Zinc phthalocyanine with PEG-400 as a recyclable catalytic system for selective reduction of aromatic nitro compounds. *Green Chemistry.*, **2012**, 14:2289-2293.

[12]Sharma. U., Kumar. P., Kumar. N., Kumar. V., Singh. B., Highly chemo- and regioselective reduction of aromatic nitro compounds catalyzed by recyclable copper(II) as well as cobalt(II) phthalocyanines. *Advanced Synthesis & Catalysis.*, **2010**, *352***:**1834-1840.

[13]Stiles. M., Finkbeiner.H. L., Chelation as a driving force in synthesis. A new route to *α*-nitro acids and *α*-amino acids" *Journal of the American Chemical Society.*, **1959**, *81*:505-506.

[14]Suchy. M., Winternitz. P., Zeller. M., Heterocyclic compounds" *World (WO) Patent*., **(1991)**, 91:00278.

[15]Junge. K., Wendt. B., Shaikh. N., Beller. M., Iron-catalyzed selective reduction of nitroarenes to anilines using organosilanes. *Chemical Communications.*, **2010**, 1769-1771.

[16]DowingR. S., KunkelerP. J., Van Bekkum,H., Catalytic syntheses of aromatic amines. *Catalysis Today.*, **1997**, *37***:**121-136.

[17]CormaA., SernaP., ConcepcionP., CalvinoJ., Transforming nonselective into chemoselective metal catalysts for the hydrogenation of substituted nitroaromatics. *Journal of the American Chemical Society.*, **2008**, *130*: 8748-8753.

[18]BlaserH. U., SteineH., StuderM., Selective catalytic hydrogenation of functionalized nitroarenes: An update. *ChemCatChem.*, **2009**, *1*:210-221.

[19]BurkS. D., DanheiserR. L., Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents" *Wiley-VCH: New York.*, **1999**,

[20]SatohT., SuzukiS., MiyajiY., ImaiZ., Reduction of organic compounds with sodium borohydride-transition metal salt systems:

[36]PogorelicI., Filipan-LitvicM., MerkasS., LjubicG., CepanecI., LitvicM., Rapid, efficient and selective reduction of aromatic nitro compounds with sodium borohydride and Raney nickel. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **2007**, 274:202–207.

[37]SetamdidehD., KhezriB., MollapourM., Convenient Reduction of Nitro Compounds to their Corresponding Amines with Promotion of $NaBH_4/Ni(OAc)_2.4H_2O$ System in Wet CH_3CN. *Oriental Journal of Chemistry*., **2011**, 27:991-996.

novel and efficient catalyst for the Heck and Sonogashira couplings in water. *Cellulose.*, **2013**, *20*: 973-980.

[33]ShaabaniA., KeshipourS., HamidzadM., SeyyedhamzehM., Cobalt(II) supported on ethylenediamine-functionalized nanocellulose as an efficient catalyst for room temperature aerobic oxidation of alcohols. *Journal of Chemical Sciences.*, **2014**, *126*:111-115.

[32]KeshipourS., ShaabaniA., Copper(I) and palladium nanoparticles supported on ethylenediamine-functionalized cellulose as an efficient catalyst for the 1,3-dipolar cycloaddition/direct arylation sequence. *Applied Organometallic Chemistry.*, **2014**, *28*:116-119.

[32]KeshipourS., Kalam KhaltehN., Oxidation of ethylbenzene to styrene oxide in the presence of cellulose-supported Pd magnetic nanoparticles. *Applied Organometallic Chemistry*., **2016**, *30*:653-656.

[32]ShaabaniA., KeshipourS., HamidzadM., ShaabaniS., Cobalt(II) phthalocyanine covalently anchored to cellulose as arecoverable and efficient catalyst for the aerobic oxidation of alkylarenes and alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A Chemistry.*, **2014**, *395*:494-499.

[33]KeshipourS., AdakK., Pd(0) supported on N-doped graphene quantum dot modified cellulose as an efficient catalyst for the green reduction of nitroaromatics. *RSC Advances, 6.*, **2016**, 89407-89412.

[34]El-HoutS. I., El-SheikhS. M., HassanH. M. A., HarrazF. A., IbrahimI. A., El-SharkawyE. A., A green chemical route for synthesis of graphene supported palladium nanoparticles: A highly active and recyclable catalyst for reduction of nitrobenzene. *Applied Catalysis A: General.*, **2015**, 503:176–185.

[35]PinaJr. S., CedilloD. M., TamezC., IzquierdoN., ParsonsJ. G., GutierrezJ. J., Reduction of nitrobenzene derivatives using sodium borohydride and transition metal sulfides. *Tetrahedron Letters.*, **2014**, 55:5468–5470.

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران
(2IACS)
۵-٦ شهریور ١٣٩٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

سنتز کاتالیست آلی فلزی بر روی سطح کانالهای نانوحفره *MCM-41* به عنوان یک فتوکاتالیست موثر در حذف آلاینده های آلی

راضیه نجات*، زهرا حکمتیان

ایران، بجنورد، دانشگاه کوثر بجنورد، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی.

چکیده: *در این کار، نانو پور سیلیکاتی MCM-41 عامل دار شده با پالادیوم بعنوان یک کاتالیست موثر و قابل بازیافت برای تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست توسط آنالیزهای FT-IR, XRD, EDAX شناسایی شد. . بازده بالا، زمان واکنش کوتاه و غیر سمی بودن کاتالیست از مهمترین مزیت های این کار می باشند*

واژه های کلیدی: *متیلن بلو، MCM-41، فوتوکاتالیست.*

مقدمه

رفع آلاینده های موجود در آب از دیرباز اندیشه بشر را به خود معطوف کرده و دانشمندان در پی یافتن روش های مؤثر، ساده و در عین حال ارزان برای از بین بردن آلودگی های موجود در آب های سطحی، زیرزمینی، پساب های صنعتی و همچنین بازیافت آب های مصرفی بوده اند [1] با افزایش جمعیت و توسعه صنایع جدید، آلاینده های مختلف از قبیل یون های فلزات سنگین، رنگ ها و مشتقات فنلی با سرعت روز افزونی وارد محیط زیست می شوند و اهمیت کنترل آلودگی هاهر روز بیش از پیش احساس میگردد [2] در حال حاضر در اثر ورود کنترل نشده پساب های صنعتی به رودخانه ها،تعدادی رودخانه به شدت آلوده شده اند وسایه سنگین مرگ بر محیط زیست آن مناطق نشسته است.

مواد آلاینده محیط زیست به دو بخش اصلی آلاینده های آلی و یون های فلزات سنگین تقسیم می شوند که در بخش بعدی ترکیبات آلی آلاینده محیط زیست بطور خلاصه معرفی خواهد شد .استفاده از رنگهای مصنوعی به خصوص در صنعت نساجی و ورود پسابهای حاوی رنگهای سمی به سیستمهای آبی، به عنوان تهدیدی زیست محیطی شناخته میشود.

امروزه روشهای مختلفی مثل حذف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای جداسازی رنگ از فاضلاب بررسی شده است که از مهمترین آنها میتوان به رسوب دهی و جداسازی شیمیایی آلاینده ها، انعقاد، جذب سطحی بر روی کربن فعال یا سایر جاذبها، اسمز معکوس و غیره اشاره کرد .این روشها فقط باعث

*Correspondence
Organochem_nejat@yahoo.com

انتقال آلودگی از یک فاز به فاز دیگر و تغلیظ آنها میشوند و در واقع فرایندهایی غیر مخرب می باشند.

در سالهای اخیر فرایندهای اکسایش پیشرفته بعنوان جایگزینی برای روشهای متداول تصفیه بکار می رود .در میان روشهای اکسایش پیشرفته، فرایندهای فوتوکاتالیزوری ناهمگن به عنوان روشی جذاب و موفق برای تجزیه انواع آلاینده های آلی به کار برده می شوند.

تحقیقات نشان می دهد که کمپلکس های پلاتین و پالادیوم، باردار یا بدون بار که حاوی لیگاندهای دودندانه آروماتیک نیتروژن دار می باشند کاربردهای وسیعی به عنوان کاتالیست دارند و همچنین اثبات شده است که می توانند به عنوان فوتوحساس کننده و فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار بگیرند. [3]

بخش تجربی

مواد بکار رفته عبارتند از پالادیوم II استات، دی آلدهید ۲و ۲ پروپان ۱،۳ دیل بیس) اکسی دی بنزآلدهید، ترا اتیل ارتو سیلیکات TEOS، سورفکتانت ترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید، آمینو پروپیل تری استوکسی سیلان و متیلن بلو که از کارخانه مرک و آلدریچ خریداری شد. فتوکاتالیست مورد نظر تهیه و شناسایی گردید. و سپس فعالیت فوتوکاتالیستی آن برای تخریب آلاینده متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب محلولی با غلظت (ppm)۲۰ از آلاینده در حضور (۰،۰۱) گرم از کاتالیست در حضور نور مرئی قرار گرفت. نتایج نشان داد بعد از ۶۰ دقیقه آلاینده تخریب شد.

آزمایشات فوتو کاتالیستی بر روی رنگ متیلن بلو صورت گرفت. ابتدا از رنگ متیلن بلو به تنهایی و بدون حضور ماده جاذب نمونه برداری می کنیم و طیف جذبی آن را می گیریم تا بتوانیم غلظت اولیه محلول را با دقت محاسبه کنیم .سپس جاذب را به محیط می افزاییم و بعد از هر پنج دقیقه هم خوردن در تاریکی(غیاب نور)نمونه برداری انجام شد 2 (میلی لیتر) و بعد از نمونه برداری، سریعاً کاتالیست به وسیله ی دو مرحله سانتریفوژ جدا شد و میزان جذب سطحی کنگورد از طریق طیف سنجی UV-Vis تعیین شد. همانطور که نتایج نشان می دهد در طی زمان ده دقیقه بیشترین جذب رنگ متیلن بلو بروی کاتالیست انجام می گیرد.

بدین ترتیب واکنش تخریب متیلن بلو تحت شرایط بهینه انجام گرفت. نتایج حاصل در شکل زیر خلاصه شده اند .مقدار ۰،۱ گرم ازکاتالیست در 5 میلی لیتر محلول، ppm ۲۰ متیلن بلو ریخته شد و سپس در فواصل مختلف تحت نور مرئی قرارگرفت . بعد از نمونه برداری سریعاً فوتوکاتالیست به وسیله ی سانتریفوژ جدا شد . با استفاده از دستگاه طیف سنجی مولکولی-UV Visمیزان حذف فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو در ناحیه ی مرئی و ماوراء بنفش 200-800 nm بررسی شد .

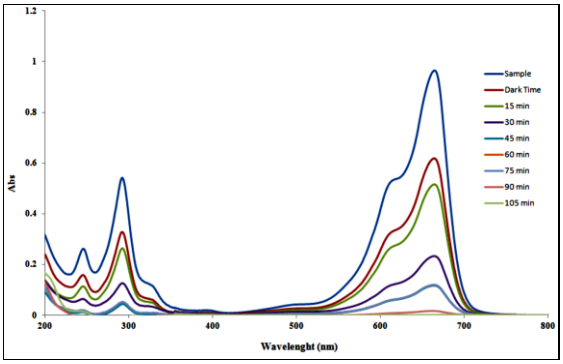


Figure 1. UV- Visible absorption spectra of Methylene Blue degradation in the presence of catalyst.

نتایج و بحث

طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن، بستر مزوحفره سیلیکا ی مغناطیسی و کمپلکس تثبیت شده در بستر، در شکل ۱ نشان داده شده است که وجود پیک های مربوط به ارتعاشات گروه های عاملی کمپلکس در طیف (C) ساختار کاتالیست را تایید می کند.

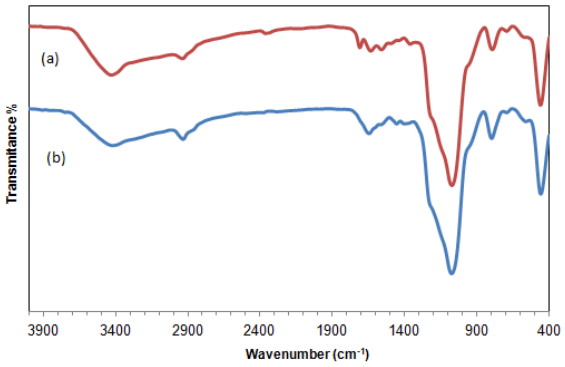


Fig. 2. FTIR spectra of (a) MCM(NH_2)-41 (b) MCM(Pd)-41.

اشکال زیر الگوهای پراش اشعه X از نمونه های MCM-41, MCM(Pd)-41, MCM(PA)-41 , را نشان می دهد .الگوی XRD نمونه MCM-41 چهار پیک مشخصه شبکه هگزاگونالی را نشان می دهد .اما بر طبق الگوی XRD نمونه MCM(PA)-41 شدت برخی پیک ها کاهش یافته و ساختار دچار برخی بی نظمی شده که علت آن عامل دار شدن حفرات مزوپور توسط گروه های ایمین است .همچنین مشاهده می شود که پیک 100 به 2θ های بالاتر شیفت نموده است که دلالت بر کاهش حجم حفرات و افزایش ضخامت دیواره حفرات دارد . الگوی XRD نمونه MCM(Pd)-41 شدت کاهش بیشتری را نسبت به MCM(PA)-41 نشان می دهد که ناشی از حضور پالادیوم درون حفره هاست.

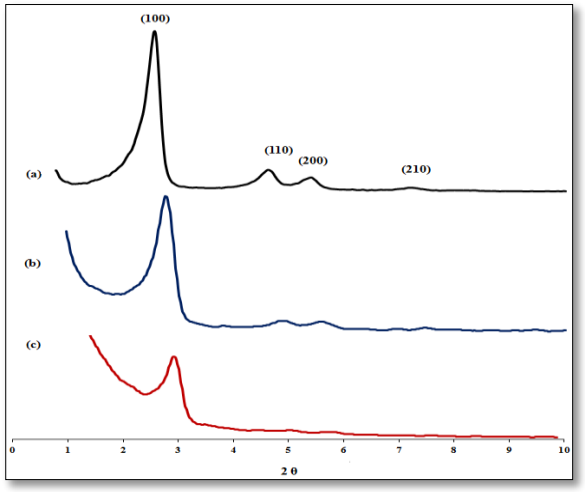


Fig. 3. XRD pattern of (a) MCM-41, (b) MCM(PA)-41 and (c) MCM(Pd)-41.

آنالیز EDAX از نمونه کاتالیست MCM(Pd)-41 حضور عناصر اکسیژن، سیلیکون، کربن، نیتروژن و پالادیوم را بخوبی نشان می دهد و درصد مقدار پالادیوم ۵,۳۶ درصد می باشد.

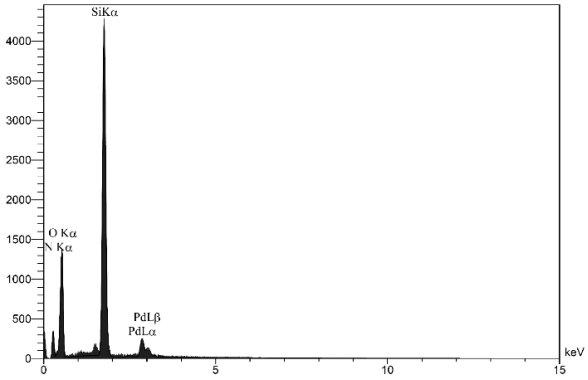


Fig. 4. EDAX pattern of MCM(Pd)-41.

نتیجه‌گیری

در این پروژه ابتدا یک فتوکاتالیست حاوی کمپلکس فلز پالادیوم سنتز شد و سپس فعالیت فتوکاتالیستی آن جهت تخریب آلاینده متیلن بلو بکار برده شد. طبق نمودار فوق، نتایج نشان می دهد تخریب متیلن بلو در حضور ۰,۱گرم کاتالیست در مدت زمان ۶۰ دقیقه بصورت کامل انجام می گیرد.

تقدیر و تشکر

"راضیه نجات و زهرا حکمتیان از طرف دانشگاه کوثر بجنورد با حمایت شده‌اند".

منابع

[1] Volodin, A. M., **2000**, *Catalysis Today*, 58(2–3), 103-114.
[2] Aghayan, H., A. R. Mahjoub, et al., **2013**, *Chemical Engineering Journal*, 225(0), 509-519.
[3] Aboul-Gheit, A. K., S. M. Ahmed, et al., **2011**, *European Journal of Chemistry*, 2(1).
[4] Paw, W. and R. Eisenberg, 1997, *Inorg. Chem.*, 36(11), 2287-2293.
[5] Zhao, D., Q. Huo, et al., **1998**, *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036.

Synthesis of an organometallic catalyst on the surface of MCM-41 nanoporous silica channels as an efficient photocatalyst in Eliminating of organic contaminants

Razieh Nejat[a]*, Zahra Hejmatian[a]

[a] *Chemistry Department, Faculty of Science, Kosar University of Bojnord, Bojnord, Iran*

Abstract*:*

Pd-functionalized MCM-41 nanoporous silica has been explored as an efficient and recyclable catalyst to the degradation of Methylene Blue under visible light irradiation. High yield, low reaction time and non-toxicity of the catalyst are the main merits of this protocol.

Keywords: Methylene Blue; MCM-41; Photocatalyst.

---

*Corresponding author: organochem_nejat@yahoo.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران
(2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

سنتز کاتالیست آلی فلزی مزو حفره ای مغناطیسی فعال و پایدار و کاربرد آن به عنوان یک فتوکاتالیست کارامد و قابل بازیافت در حذف آلاینده های آلی

راضیه نجات*[۱]، معصومه چمک[۲]

ایران، بجنورد، دانشگاه کوثر بجنورد، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی.

ایران، تهران، دانشگاه تربیت مدرس, دانشکده علوم پایه، بخش شیمی.

چکیده: *در این تحقیق، یک کمپلکس پالادیوم فعال نوری جدید از طریق اتصال در درون کانال های مزوپورتشکیل شده بروی سطح نانو ذرات اکسید آهن پوشیده شده با سیلیکا سنتز و توسط آنالیزهای XRD، BET، FT-IR و VSM اثبات شد. این نانو کامپوزیت موثرتر و با ظرفیت فتوکاتالیستی بیشتر تحت تابش نور مرئی جهت تخریب آلاینده ۲و۴-دی کلرو فنول نسبت به کمپلکس ساپورت نشده می باشد. بازده بالا، زمان واکنش کوتاه و غیر سمی بودن کاتالیست از مهمترین مزیت های این کار می باشند.*

واژه های کلیدی: *کمپلکس پالادیوم، مزوپور مغناطیسی، فوتوکاتالیست.*

مقدمه

امروزه کلروفنول ها بطور گسترده ای برای تولید ترکیبات مختلف در صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. بررسی ها نشان می دهد این ترکیبات بسیار سمی بوده و یکی از مهمترین آلاینده های محیط زیست از جمله آلاینده های آب می باشند. زیرا این مواد بسیار سمی بروی سیستم عصبی انسان تاثیر گذاشته و بسیار مضر است.

از طرفی در سال های اخیر، سیستمهای فعال نوری از جمله سلولهای خورشیدی حساس شده به رنگ و سیستم های مربوطه به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته است [۲-۱]. دلیل اهمیت این سیستمها مقرون به صرفه بودن اقتصادی و عملکرد بالای آنها به عنوان فوتوحساس کننده [۳]، همچنین جذب نور انتخابی، خصوصیات اکسایش-کاهش، نشر لومینسانس، طول عمر حالت برانگیخته و پایداری نوری می باشد [۴].

تحقیقات نشان می دهد که کمپلکس های پلاتین و پالادیوم، باردار یا بدون بار که حاوی لیگاندهای دودندانه آروماتیک نیتروژن دار می باشند کاربردهای وسیعی به عنوان کاتالیست دارند و همچنین اثبات شده است که می توانند به عنوان فوتوحساس کننده و فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار بگیرند [۵].

تابش مستقیم نور خورشید به آلاینده های فنولی موجود در آب ترکیباتی را تولید می کند که سمیت بیشتری از ترکیبات اولیه دارند لذا به همین منظور برای تخریب این دسته از آلاینده ها از نیمه رساناهایی از قبیل تیتانیوم دی اکسید و اکسید روی استفاده می شود، آنها نور ماوراءبنفش را که تنها ۴٪ از نور خورشید است را جذب می کنند [۶] از جمله بسترهای سیلیکا، مزوحفره سیلیکا

*Correspondence
Organochem_nejat@yahoo.com

است که به دلیل مساحت سطح بسیار بالا مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۷].

در این کار، به منظورتخریب آلاینده ۲و۴-دی کلرو فنول از کمپلکس پالادیوم که در بستر سیلیکا مغناطسیس تثبیت شده به عنوان فوتوکاتالیست در نور مرئی استفاده شد.

بخش تجربی

مواد بکار رفته عبارتند از پالادیوم کلرید، ۱و۱۰-فنانترولین-۲،۹- دی کربالدهید، نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن و ۲و۴-دی کلرو فنول که از کارخانه مرک و آلدریچ خریداری شد. کمپلکس پالادیوم(II) به روش مشابه [۸] تهیه شد و سپس روی سطح درونی کانالهای مزپور قرار داده شد و شناسایی گردید. سپس فعالیت فوتوکاتالیستی کاتالیزور سنتز شده برای تخریب آلاینده ۲و۴-دی کلرو فنول مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب محلولی با غلظت (ppm)۱۰ از آلاینده در حضور (۰،۰۰۵) گرم از کاتالیست در حضور نور مرئی قرار گرفت. نتایج نشان داد بعد از ۱۲۰ دقیقه آلاینده تخریب شد.

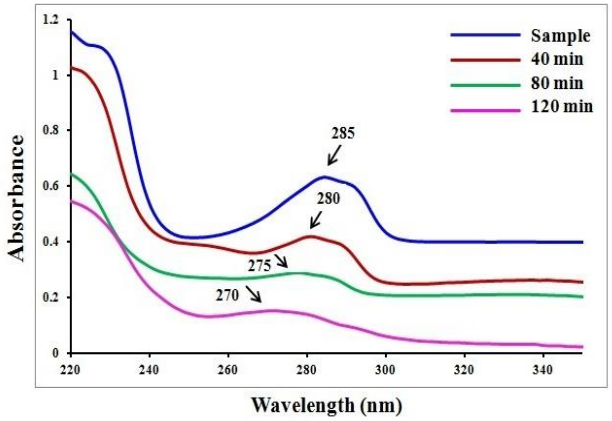


Figure 8. UV- Visible absorption spectra of the 2,4-DCP degradation in the presence of catalyst.

نتایج و بحث

طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن، بستر مزوحفره سیلیکا ی مغناطیسی و کمپلکس تثبیت شده در بستر، در شکل ۱ نشان داده شده است که وجود پیک های مربوط به ارتعاشات گروه های عاملی کمپلکس در طیف (c) ساختار کاتالیست را تایید می کند.

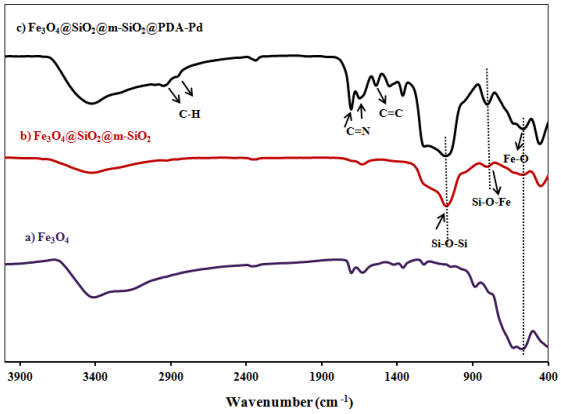


Figure 1. The FT-IR spectra of (a) Fe_3O_4, (b) Fe_3O_4@SiO_2@mSiO_2, (c) Fe_3O_4@SiO_2@m-SiO_2@PDA-Pd(0).

شکل ۲ مربوط به الگوی پراش Fe_3O_4 و Fe_3O_4@SiO_2@m-SiO_2@PDA-Pd XRD است که کاملا حضور پالادیوم و سیلیکا را بروی نانو ذرات اکسید آهن تایید می کند.

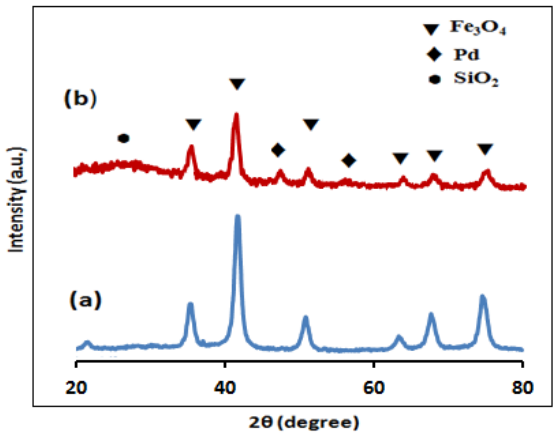


Figure 2. XRD patterns of (a) magnetite Fe_3O_4 and (b) Fe_3O_4@SiO_2@m-SiO_2@PDA-Pd.

در شکل ۳ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن و نمودار BJH مزوحفره مغناطیسی سنتز شده و نمونه ای که کمپلکس در مزوحفره تثبیت شده، به روش تخلخل سنجی قرار داده شده است که داده های حاصل از این آنالیز کاهش مساحت سطح و حجم

حفرات بعد از تثبیت کمپلکس را نشان داد. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن و نمودار BJH که نشانگر توزیع اندازه حفرات است در شکل ۳ نشان داده شده است. این ایزوترم بیانگر بر هم کنش بین سطح و گاز جاذب نسبتا قوی می باشد و وجود آن مزوحفره را تایید می کند.

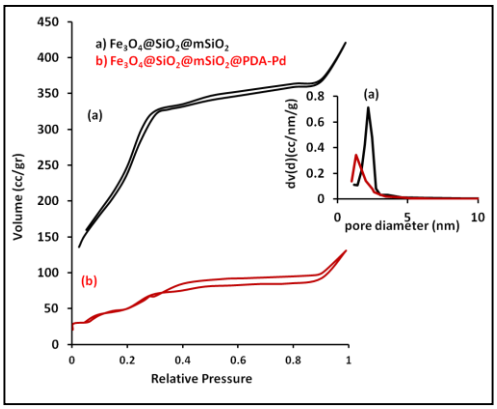


Figure 3. N_2 adsorption–desorption isotherms and the BJH pore size distribution

در شکل ۴ نمودار مغناطیس شدن (VSM) مربوط به نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن و همچنین کاتالیست سنتز شده را نشان می دهد. این منحنی ها برای هر دو ماده خصلت فرامغناطیسی را تایید می نماید.

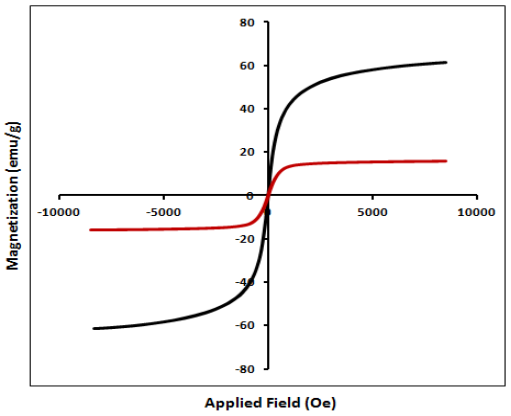


Figure 4. The vibrating sample magnetometer (VSM) of the catalyst in comparison with Fe_3O_4.

نتیجه‌گیری

در این پروژه ابتدا یک فتوکاتالیست مغناطیسی حاوی کمپلکس فلز پالادیوم سنتز شد و سپس فعالیت فتوکاتالیستی آن جهت تخریب آلاینده ۲و۴-دی نیترو فنول بکار برده شد. این کاتالیست مغناطیسی بسیار فعال و همچنین پایدار است و براحتی توسط یک آهنربای خارجی از محیط واکنش خارج می شود و مجددا مورد استفاده قرار میگردد.

تقدیر و تشکر

"راضیه نجات و معصومه چمک از طرف دانشگاه کوثر بجنورد با شماره قرارداد ۹۵۰۴۰۱۱۶۱۳ حمایت شده‌اند".

منابع

[1] Klein, C., M. K. Nazeeruddin, et al., **2004**, *Inorg.* (14), 4216-4226. *Chem.*, 43
[2] Ghosh, S., G. K. Chaitanya, et al., **2006**, *Inorg. Chem.*, 45(19), 7600-7611.
[3] Argazzi, R., C. A. Bignozzi, et al., **1998**, *Inorg. Chem.*, 37(18), 4533-4537.
[4] Péchy, P., T. Renouard, et al., *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613-1624.
[5] Aboul-Gheit, A. K., S. M. Ahmed, et al., **2011**, *European Journal of Chemistry*, 2(1).
[6] Volodin, A. M., **2000**, *Catalysis Today*, 58(2–3), 103-114.
[7] Aghayan, H., A. R. Mahjoub, et al., **2013**, *Chemical Engineering Journal*, 225(0), 509-519.
[8] Paw, W. and R. Eisenberg, 1997, *Inorg. Chem.*, 36(11), 2287-2293.
[9] Zhao, D., Q. Huo, et al., **1998**, *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036.

Synthesis of an active and durable ordered mesoporous magnetic organometallic catalyst and its usage as an efficient and recoverable photocatalyst in Eliminating of organic contaminants

Razieh Nejat*[a], Masoumeh Chamack[b]

[a] *Chemistry Department, Faculty of Science, Kosar University of Bojnord, Bojnord, Iran*

[b] *Chemistry Department, Tarbiat Modares University, PO Box 14155-4838, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this work, a novel light-active magnetic Pd complex as a photocatalyst was prepared through bonding organometallics to mesoporous silica channels formed on the surface of silica-coated iron oxide nanoparticles and proved by XRD, BET, FT-IR and VSM analysis. The nanocomposite is more efficient and has higher photocatalytic capability in the degradation of 2,4-dichlorophenol under visible light irradiation compared with virgin Pd complex .High yield, low reaction time and non - toxicity of the catalyst are the main merits of this protocol.

Keywords: Pd Complex; Magnetic Mesoporous; Photocatalyst.

*Corresponding author: organochem_nejat@yahoo.com

بررسی و بهینه سازی پارامترهای رئولوژیکی در سیالات حفاری پایه آبی حاوی نانو ذرات فلزی به روش سطح پاسخ

لیمو صالح نژاد[۱]، امیر حیدری[۲*]، مسلم فتاحی[۳]، عبدالرضا محمدی[۴]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه محقق اردبیلی
۲ - استادیار گروه مندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی
۳ - استادیار دانشگاه صنعت نفت ، دانشکده نفت آبادان
۴- دانشیار دانشگاه آزاد دامغان

چکیده: *بررسی خواص رئولوژیکی یکی از پارامترهای اساسی در طراحی سیالات حفاری و عملکرد آن در شرایط عملیاتی است. نانو ذرات فلزی از جمله افزودنی¬های مهم جهت بهبود و ثبات خواص رئولوژیکی سیالات حفاری در شرایط دما و فشار بالای عملیاتی می¬باشند. در این پژوهش بر اساس داده های مقالات، دو مدل¬ کلاسیک شامل پاورلا و بینگهام پلاستیک بررسی شد. متغیرهای فرآیندی دما (۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ درجه سانتیگراد) و غلظت نانو ذرات (۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی) در سه سطح بر اساس طرح مرکب مرکزی بررسی شدند و پارامترها با استفاده از روش سطح پاسخ بهینه سازی شدند. نتایج نشان دادند که نانو ذرات سبب بهبود و ثبات خواص رئولوژیکی سیال حفاری پایه آبی در دماها و فشارهای بالا شده است. شاخص رفتار جریان با افزایش غلظت نانو ذرات ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت، همچنین این پارامتر با افزایش دما روند نزولی داشت. با افزایش غلظت نانو ذرات پارامترهای شاخص غلظت و تنش تسلیم افزایش یافت. دما تاثیر زیادی بر پارمترهای شاخص غلظت و تنش تسلیم نداشته در نتیجه ثبات رئولوژیکی سیال در دماهای بالا حفظ شد. بهینه سازی با استفاده از تابع مطلوبیت درینگر انجام شد و دمای ۹۵/۵۳ درجه سانتیگراد و غلظت ۰/۴۴ درصد وزنی نانو ذرات به عنوان شرایط بهینه به دست آمد..*

واژه های کلیدی: *روش سطح پاسخ، نانو ذرات، خواص رئولوژی، شاخص رفتار جریان، شاخص غلظت، تنش تسلیم*

مقدمه

حفاری فرایندی تعیین کننده برای بازیابی مواد مهم زیر زمینی می‌باشد و سیالات حفاری محور دست‌یابی به این هدف هستند. سیالات حفاری با پایه‌های مختلفی مانند آبی، نفتی و یا گازی به طور معمول در شرایط مختلف استفاده می‌شوند [۱]. از لحاظ تاریخی هدف اول در استفاده از سیالات حفاری به کارگیری آن به عنوان وسیله‌ای برای حمل و حذف قلوه سنگ‌ها از جلو مته حفاری بود. اما در حال حاضر با توجه به وظایف سیالات حفاری در عملیات‌های مختلف، کارایی‌های متنوعی در ساخت آن دنبال می‌شود که می‌توان به تعلیق قلوه سنگ‌ها وجلوگیری از ته‌نشینی آنها، خنک کاری لوله‌ها و مته حفاری، کاهش اصطکاک بین

* نویسنده مسئول: heydari.amir@gmail.com

تشکیلات و تجهیزات حفاری، حفظ ثبات چاه و جلوگیری از فرو ریختن آن اشاره کرد [۲, ۳].

هزینه سیستم گردش سیال حفاری اغلب یکی از بزرگترین هزینه-های سرمایه‌گذاری در حفاری یک چاه نفتی می‌باشد. برای به حداقل رساندن هزینه‌ها و اطمینان از برنامه‌ای کارآمد در حفاری، خواص سیال باید بطور پیوسته در عملیات حفاری حفظ شود. علاوه بر این شرایط دما و فشاری بالا[1] (HTHP) در محیط‌های حفاری بسیار عمیق نفت و گاز، چالش‌های زیادی را در بر خواهد داشت. در حفاری چاه‌های عمیق، مشکلات ناشی از دماهای بالا موجب اثرات منفی بر عملکرد گل‌های حفاری می شود [۴-۶]. بنابراین کنترل خواص سیال حفاری در مواجه با شرایط پیچیده چاه ضروری می‌باشد. از جمله این خواص می‌توان به پارامترهای رئولوژیکی سیال حفاری اشاره کرد [۷].

رئولوژی مطالعه تغییر شکل و جریان ماده می‌باشد که از کاربردهای اصلی آن می‌توان به ارزیابی رفتار سیال حفاری در حل مشکلاتی مانند تمیزکاری چاه و فرسایش آن، تعلیق کنده‌ها، محاسبات هیدرولیکی و درمان سیال حفاری اشاره کرد [۸]. در عملیات حفاری خواص رئولوژی اشاره به رابطه های بین تنش برشی و سرعت برشی در سیال حفاری دارد [۹].

در طول فرآیند حفاری چاه‌های نفت و گاز، سیالات حفاری بدون افزودنی قادر به ارائه خواص رئولوژیکی مطلوب در حفاری نخواهند بود. بنابراین شماری از افزودنی‌ها جهت بهبود و ثبات خواص رئولوژی به آن اضافه می‌شود [۴]. از جمله افزودنی‌های مورد استفاده در این زمینه می‌توان به نانو ذرات اشاره کرد. نانو ذره به ذراتی که حداقل یک بعد در حدود ۱۰۰ نانومتر یا کمتر داشته باشند گفته می‌شود. این ذرات منحصر به فرد بوده و به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا خواص وابسته به سطح را با شدت بیشتری از خود بروز داده و مزایای فنی زیادی جهت حفاری ایمن و اقتصادی دارند. نانو ذرات می‌توانند در غلظت‌های حجمی بسیار کم سبب افزایش هدایت حرارتی سیال پایه به میزان قابل توجهی شوند. این ذرات به دلیل ویژگی‌های تریبولوژیکی در یک عملیات مکانیکی می‌توانند با توجه به اثر بلبرینگی و سیقلی موجب کاهش دمای ناشی از اصطکاک شده و در نتیجه روانکاری و خنک کاری سیستم شوند. علاوه بر افزایش هدایت حرارتی و کاهش اصطکاک، این ذرات موجب بهبود خواص رئولوژی سیال حفاری می‌شوند. بهبود خواص رئولوژیکی سیال حفاری با اضافه کردن غلظت‌های بسیار کم از نانو ذرات (معمولا کمتر از ۱٪ وزنی) حاصل می‌شود. از این رو منجر به افزایش قابل توجه چرخه عملیاتی سیال حفاری در شرایط دما و فشارهای بالا و کاهش هزینه‌های ناشی از آسیب تجهیزات شده و طول عمر سیال در عملیات حفاری افزایش می‌یابد [۳, ۱۰, ۱۱].

امان‌الله و همکاران خواص رئولوژی و فیلتراسیون چند سیالات حفاری پایه نانویی مختلف را بررسی کردند. مقایسه پروفایل‌های رئولوژیکی و رفتار استحکام ژله‌ای در ۱۰ ثانیه و ۱۰ دقیقه این سیالات نشان می‌دهد که این سیالات پس از آماده سازی و گذشت مدت زمان‌های ۱۸، ۴۸ و ۷۲ ساعت پس از آن ویسکوزیته و استحکام ژله‌ای تقریبا مشابهی داشته بنابراین ثبات رئولوژیکی در طولانی مدت حاصل شده است. همچنین گل‌های بنتونیتی و پایه نانویی نقطه تسلیم بالاتری را نسبت به گل بنتونیتی

[1] High Temperature High Pressure

نشان می‌دهند، که نقطه تسلیم بالاتر باعث تعلیق بهتر قلوه سنگ-های حفاری شده، در نتیجه کارآمدی سیال در تمیزکاری چاه افزایش می‌یابد [۱۰]. ناصر و همکاران خواص رئولوژی ویسکوزیته و فیلتراسیون سیال حفاری بنتونیتی حاوی نانو ذرات را در دماها و فشارهای مختلف بررسی کردند. در این پژوهش از مخلوط نانو ذرات گرافیت و سیلیکون استفاده شد. بررسی منحنی‌های ویسکوزیته بر حسب سرعت در دماهای مختلف نشان می‌دهد که ویسکوزیته سیالات حاوی نانو ذرات بیشتر از سیالات معمولی می‌باشد و با افزایش دما و سرعت، ویسکوزیته کاهش می‌یابد. بررسی و مقایسه فیلتراسیون و ضخامت کیک با افزایش فشار در سیالات حاوی نانو ذرات و سیالات معمولی نشان می‌دهد که با گذشت زمان میزان فیلتراسیون و ضخامت فیلتر کیک حاصل در گل حاوی نانو ذرات کمتر خواهد بود در نتیجه امکان استفاده از آن در چاه‌های عمیق با دما و فشار بالا افزایش می‌یابد [۶]. جی کارن[۲] و همکاران به بررسی تاثیر نانو ذرات اکسید روی و اکسید مس در صمغ زانتان بر خواص هدایت حرارتی، الکتریکی و رئولوژی سیالات حفاری پایه آبی پرداختند. نتایج نشان می‌دهند که هدایت حرارتی و الکتریکی با افزایش غلظت نانو ذرات افزایش می‌یابد. بیشترین نقش نانو سیالات، پایداری ویسکوریته در دماهای بالا می‌باشد همچنین میزان تنزل خواص رئولوژیکی سیال حفاری حاوی نانو ذرات پس از خنک کاری کمتر از مقدار آن در سیال حفاری معمولی می‌باشد بنابراین خواص رئولوژیکی ثبات حرارتی پیدا می‌کند. نتایج حاصل از بررسی مدل‌های رئولوژیکی مختلف نشان می‌دهد که مدل هرشل-بالکلی بهترین مدل فیت شده با داده‌های تجربی می‌باشد [۱۲]. صادق الوعد و صباغی به بهبود خواص رئولوژی و فیلتراسیون سیالات حفاری پایه آبی با استفاده از افزودنی نانو کامپوزیت TiO_2/PAM پرداختند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانو کامپوزیت خواص رئولوژیکی مانند ویسکوزیته پلاستیک، نقطه تسلیم و شاخص غلظت افزایش می-یابد، همچنین افت سیال بهبود یافته و میزان رقیق شدگی برشی با افزایش غلظت نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد. همچنین مدل پاورلا مدل مناسب‌تری برای فیت کردن داده‌ها می‌باشد [۱].

بررسی تغییرات پارامترهای اساسی رئولوژیکی، به انتخاب مدلی مناسب برای هر یک از نمونه های سیال حفاری می‌انجامد [۱۳]. مدلهای مختلف بررسی تنش برشی و سرعت برشی، ارزیابی تصور علمی از جریان گل حفاری را تقویت می‌کند [۱۴]. این مدلها و بررسی آنها، توصیف ریاضی جریان سیالات حفاری را فراهم می‌سازد [۸]. یکی از روش‌هایی که می‌توان برای توصیف ریاضی پارامترهای رئولوژیکی استفاده کرد، روش سطح پاسخ[۳] (RSM) می‌باشد.

روش سطح پاسخ، مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری برای ساخت مدل‌ها و بررسی اثر پارامترهای فرآیندی در طراحی آزمایشات و بهینه سازی شرایط تجربی می‌باشد. این روش شامل طرح‌های مختلفی از جمله طرح مرکب مرکزی[۴] برای آنالیز داده-ها می‌باشد. طرح مرکب مرکزی توسط باکس و ویلسون[۵] ارائه شد [۱۵].

نام[۶] و همکاران به بررسی و بهینه سازی نانو سیال‌ها (تهیه شده از نانو ذرات الماس) در فرآیند میکرو حفاری بر پایه پارافین و

[2] Jay Karen
[3] Response Surface Methodology (RSM)
[4] Central Composite Design (CCD)
[5] Box and Wilson
[6] Nam

روغن نباتی به روش سطح پاسخ و الگوریتم ژنتیک پرداختند. به منظور به دست آوردن توابع رگرسیون گشتاور حفاری و نیروهای محوری، عوامل فرآیندی مانند قطر مته حفاری، جریان خوراک، سرعت محوری میله گردان و غلظت حجمی نانو سیال در طراحی آزمایشات در نظر گرفته می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که پارامتر قطر مته حفاری نسبت به پارامترهای جریان خوراک، سرعت محوری میله گردان و غلظت حجمی نانو سیال، تاثیر بیشتری بر گشتاور حفاری و نیروهای محوری دارد [۱۱].

نی[7] و همکاران به بررسی پلیمرهای زیستی سبک وزن زانتان و نشاسته قابل انحلال، در سیال حفاری پایه آبی پرداختند. در این پژوهش تمرکز بر بهینه سازی فرمولاسیون سیال حفاری پایه آبی بیوپلیمری سبک وزن، با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت به روش سطح پاسخ برای حفاری‌های زیر تعادلی[8] (UBD) می‌باشد، نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که درپیش بینی شرایط بهینه عملیاتی، خطا کمتر از ۱، انحراف استاندارد[9] کمتر از ۰/۵ و میزان دقت بالاتر از ۹۸/۵٪ می‌باشد. تمامی مدل‌های به دست آمده درجه دو هستند[۱۶].

در این پژوهش به بررسی پارامترهای دو مدل مرسوم در بررسی خواص رئولوژیکی سیالات حفاری با استفاده از طراحی آزمایشات به روش سطح پاسخ بر پایه طرح مرکب مرکزی پرداخته می شود و نحوه تغییرات آنها نسبت به دو متغیر مستقل غلظت نانو ذرات و دمای عملیات حفاری بررسی می‌شود. سپس بهینه سازی پارامترها با هدف دست‌یابی به خواص رئولوژیکی مطلوب در تمیزکاری چاه انجام می‌شود.

بخش تجربی

تئوری

مفاهیم مربوط به تنش برشی و سرعت برشی و اندازه‌گیری آنها توصیف ریاضی جریان سیالات حفاری را امکان‌پذیر می‌سازد. مقدار نیروی اعمال شده به یک سیال سرعت برشی و مقاومت مایع به سرعت اعمال نیرو، تنش برشی گفته می‌شود. سرعت برشی در میادین نفتی از طریق سرعت جریان سیال از یک هندسه خاص تعیین می‌شود و تنش برشی مشابه فشار پمپ می‌باشد. مدل‌های رئولوژیکی ابزاری مفید برای توصیف ریاضی رابطه بین تنش برشی و نرخ برشی در سیال می‌باشند. بیشتر سیالات حفاری دقیقا با مدل رئولوژیکی خاصی مطابقت ندارند اما رفتار سیال حفاری را می‌توان با دقت کافی برای اهداف کاربردی با این مدل‌ها پیش-بینی کرد [۸, ۹]. از جمله مدل‌های رئولوژیکی مرسوم در تعیین رفتار سیالات حفاری می‌توان به مدل‌های کلاسیک پاورلا و بینگهام پلاستیک اشاره کرد [۹].

مدل پاورلا

پاورلا[10] یک مدل دو پارامتری است که به شیوه‌ای غیر خطی تنش برشی را به سرعت برشی ارتباط می‌دهد. در این مدل تنش تسلیم در نظر گرفته نمی‌شود. رابطه آن به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\tau = K\gamma^{n} \qquad (۱)$$

که در آن K و n به ترتیب شاخص غلظت و شاخص رفتار جریان هستند، τ تنش برشی و γ سرعت برشی است. محدودیت‌های پارامتری در این مدل $\tau \le \tau_0$، $K > 0$ و $0 < n < 1$ می‌باشند. در این مدل می‌توان رفتار رئولوژیکی معنی دار را در تنش‌های بالاتر از تنش تسلیم (τ_0) تخمین زد [۱۴].

[7] Nee
[8] Underbalanced drilling
[9] Standard deviation
[10] Power law

مدل بینگهام پلاستیک

مدل بینگهام پلاستیک یک مدل دو پارامتری است که بیان کننده نسبت مستقیم بین سرعت برشی و تنش برشی است که ویسکوزیته پلاستیک گفته می‌شود. در این مدل همچنین تنش تسلیم (تقاطع منحنی جریان با محور تنش برشی) را در نظر می‌گیرد. رابطه آن به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \qquad (\tau > \tau_0) \qquad (۲)$$
$$\gamma = 0 \qquad (\tau \le \tau_0)$$

که در آن τ_0، تنش تسلیم یا نقطه تسلیم و μ_p ویسکوزیته پلاستیک می‌باشد. محدودیت‌های پارامتری در این مدل شامل: $\tau_0 \geq 0$ و $\mu_p > 0$ می‌باشد [۸].

طراحی آزمایشات

روش سطح پاسخ، یک روش مدل سازی آماری تجربی است که جهت تجزیه و تحلیل رگرسیون چند متغیره با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به کار گرفته می‌شود و یک روش آماری موثر برای بهینه سازی فرآیندهای پیچیده می باشد. این روش تعداد آزمایشات مورد نیاز برای ارزیابی پارامترهای متعدد و اثر متقابل آنها را کاهش می‌دهد [۱۷]. در این پژوهش طراحی آزمایشات با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت[11] (Version 7.0) به روش سطح پاسخ، بر پایه طرح مرکب مرکزی انجام می‌شود. متغیرهای مورد بررسی دما و غلظت نانو ذرات فلزی اکسید روی می‌باشد که هر کدام در سه سطح بررسی می‌شود. در جدول (۱) مقادیر کد گذاری شده و واقعی متغیرها در سه سطح مورد بررسی آمده است. کد گذاری متغیرها با توجه به معادله زیر انجام می‌شود:

$$x_i = \frac{x_i - x_{cp}}{\Delta x_i} \qquad i = 1, 2, \ldots, k \qquad (۳)$$

که در آن x_i مقدار بی‌بعد متغیر مستقل، x_i مقدار واقعی متغیر مستقل، x_{cp} مقدار واقعی متغیر مستقل در نقطه مرکزی و Δx_i طول گام را نشان می‌دهد. فرآیند عملکردی با تجزیه و تحلیل پاسخ‌ها (Y) ، که به فاکتورهای ورودی $x_1, x_2, \ldots x_k$ بستگی دارد، مورد بررسی قرار می‌گیرد و رابطه بین پاسخ و پارامترهای فرآیندی ورودی به صورت زیر توصیف می‌شود:

$$Y = f(x_1, x_2, \ldots, x_k) + e \qquad (۴)$$

که در آن f تابع حقیقی پاسخ که فرم آن نامشخص است و e خطا می‌باشد. رفتار سطح پاسخ برای تابع پاسخ (Y_i) با استفاده از معادله چند جمله‌ای درجه دوم مورد بررسی قرار می‌گیرد. مدل عمومی سطح پاسخ به فرم زیر می‌باشد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} x_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + e_i \qquad (۵)$$

که در آن Y پاسخ، x_i و x_j متغیرها (محدوده i و j، ۱ تا k می‌باشد)، β_0 عرض از مبداء، β_j، β_{jj} و β_{ij} به ترتیب ضرایب برهم کنش خطی، درجه دوم و ترم‌های تاثیر متقابل هستند، k تعداد پارامترهای مستقل و e_i پارامتر خطا می‌باشد [۱۷].

هدف از این پژوهش بررسی تغییرات پارامترهای رئولوژیکی شاخص رفتار جریان، شاخص غلظت و تنش تسلیم دو مدل کلاسیک پاورلا و بینگهام پلاستیک و نحوه رفتار سیالات حفاری با توجه به تغییر این پارامترها می‌باشد. در این پژوهش پارامترهای

[11] Design Expert

هر دو مدل در شرایط آزمایشات طراحی شده با نرم افزار، از پژوهش انجام شده توسط جی کارن[12] و همکاران در فشارهای بالا (فشار ۱۰ مگا پاسکال) استخراج می‌شود [۱۲]. طراحی آزمایشات صورت گرفته در این پژوهش و مقادیر پارامترهای رئولوژیکی استخراج شده در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۱): متغیرها و سطوح کد گذاری شده در طراحی آزمایشات

Variables	unit	Code	Factor levels		
			-1	0	1
Temperature	(℃)	A	70	90	110
Concentration of ZnO nanoparticles	(%w)	B	0.1	0.3	0.5

نتایج و بحث

همانطور که گفته شد طراحی آزمایشات با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت به روش سطح پاسخ، بر پایه طرح مرکب مرکزی انجام شد. پارامترهای رئولوژیکی شاخص رفتار جریان، شاخص غلظت و تنش تسلیم دو مدل پاورلا و بینگهام پلاستیک از پژوهش انجام شده توسط جی کارن و همکاران در سال ۲۰۱۴ در فشارهای بالا (فشار ۱۰ مگا پاسکال) استخراج شد (در این پژوهش از مدل هرشل بالکلی به دلیل عدم معنی دار شدن پارامترها در دیزاین اکسپرت صرف نظر شد). در ادامه به بررسی و تحلیل سطح پاسخ‌های به دست آمده و بهینه سازی آن پرداخته می‌شود.

نتایج حاصل از آنالیز طرح مرکب مرکزی

برازش داده‌ها در مدل‌های ریاضی

برازش داده‌ها با مدل‌های مختلف، با استفاده از معادلات رگرسیون انجام شد. ضریب R^2 نسبت بین مجموع مربعات رگرسیون به مجموع مربعات کل می‌باشد و در تنظیم و انتخاب مدل مناسب از بین مدل‌های مختلف استفاده می‌شود. ضریب Adj. R^2 میزان همبستگی بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده پاسخ را نشان می‌دهد. هر چه مقدار این دو ضریب به یک نزدیکتر باشد مدل مناسب‌تر خواهد بود. علاوه بر مقدار R^2، مقدار p نیز پارامتر مهمی در انتخاب مدل می‌باشد این پارامتر باید کمتر از ۰/۰۵ (در سطح اطمینان ۹۵٪ و آستانه احتمال ۵٪) باشد. در جدول (۳) خلاصه‌ای از خروجی‌ها جهت انتخاب بهترین مدل برای پارامترهای مورد بررسی نشان داده شده است. مدل‌های انتخابی برای هر متغیر وابسته مورد مطالعه به صورت ضخیم نمایش داده شده است. در بعضی از پارامترهای مورد بررسی با وجود نزدیک بودن مقدار R^2 دیگر مدل‌ها به یک، به دلیل مقدار p بالا (بیشتر از ۰/۰۵)، مدل انتخابی نمی‌باشد. همانطور که از جدول (۳) مشاهده می‌شود مدل‌های ارائه شده برای پارامترهای شاخص غلظت و شاخص رفتار جریان مدل‌هایی درجه دو و مدل ارائه شده برای تنش تسلیم مدلی خطی می‌باشد.

در این مطالعه با توجه به مقدار R^2 معادلات انتخاب شده برای پارامترهای دو مدل، مشاهده شد که مدل پاورلا مدل مناسب‌تری جهت پیش‌بینی رفتار سیال می‌باشد که این نتیجه با مشاهدات صادق الوعد و صباغی مطابقت دارد [۱].

[12] Jay karen

برازش معادلات چند جمله‌ای و آنالیز آماری

معادلات چند جمله‌ای برای پاسخ‌ها با استفاده از نتایج تجربی و طرح مرکب مرکزی به دست آمد و با استفاده از آنالیز واریانس کفایت مدل‌ها در ایجاد رابطه واقعی بین متغیرهای مستقل و پاسخ-ها تایید شده است. مدل‌های کد شده پیشنهادی توسط نرم‌افزار به صورت زیر می‌باشد:

$$Power\ \ Low(K) = 4.49 - 0.055A + 2.17B - 0.19AB - 0.43A^2 - 0.94B^2 \quad (۶)$$

$$Power\ \ Low(n) = 0.23 - 0.01A - 0.1B + 0.02AB + 0.015A^2 + 0.09B^2 \quad (۷)$$

$$Bingham\ \ \ Plastic(\tau_0) = 11.33 - 0.31A + 3.18B \quad (۸)$$

$$Bingham\ \ \ Plastic(n) = 0.01 - 6.66\times10^{-4}A - 5\times10^{-4}B + 5\times10^{-4}AB + 3.333\times10^{-4}A^2 + 1.833\times10^{-3}B^2 \quad (۹)$$

که در آن پارامترهای A و B به ترتیب پارامترهای کد شده دما و غلظت نانو ذرات می‌باشد.

آنالیز واریانس برای پارامترهای رئولوژیکی مورد بررسی در جدول (۴) نشان داده شده است. میزان اهمیت ضرایب در مدل‌ها با استفاده از مقدار p بررسی شد. مقدار p برای مدل‌های ارائه شده کمتر از ۰/۰۵ می‌باشد که نشان دهنده معنی داری آنها است. این پارامتر همچنین ابزاری برای بررسی میزان اهمیت ضرایب در مدل بوده و برای درک بهتر الگوی اثرات متقابل بین متغیرهای فرآیند استفاده می‌شود. هر چه مقدار این پارامتر برای ضریب کمتر باشد، اهمیت آن بیشتر خواهد بود. در همه مدل‌ها، متغیر غلظت نانو ذرات بیشترین اثر را بر پاسخ‌ها دارد. مقدار بالا و نزدیک به یک R^2 و Adj. R^2 به دست آمده برای مدل‌های ارائه شده پاسخ‌ها در جدول (۴) نشان دهنده تنظیم رضایت‌بخش مدل‌ها با داده‌های تجربی‌ست. ضریب واریانس[13] (CV)، به نسبت خطای استاندارد برآورد شده بر مقدار متوسط پاسخ گفته می‌شود و در صورتی که این ضریب برای مدل بیش از ۱۰٪ باشد، باید از مدل صرف نظر شود [۱۷]، که مقدار آن کمتر از ۱۰٪ به دست آمد و نشان دهنده دقت و قابلیت اطمینان به مدل‌هاست. در صورتی که اختلاف مقدار پاسخ پیش بینی شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش بینی[14] بزرگتر از ۴ باشد تمایز مناسب مدل را نشان می‌دهد [۱۸]. مقدار این ضریب برای مدل‌های ارائه شده در جدول (۴) بزرگتر از ۴ به دست آمد.

قابلیت مدل‌ها در برازش داده‌ها

نمودارهای تشخیصی مانند نمودار مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر تجربی به قضاوت درباره مدل کمک کرده و نزدیکی بین مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۱) همانطور که بر اساس ANOVA انتظار می رفت، نزدیکی نقاط به خط مستقیم در نمودارهای ارائه شده نشان دهنده توانایی مدل‌ها در پیش‌بینی و برازش پاسخ‌ها می‌باشد.

اثر متغیرها بر پارامترهای رئولوژیکی

اثر غلظت نانو ذرات و دمای عملیاتی بر شاخص رفتار جریان

مقدار پایین شاخص رفتار جریان، کارایی تمیزکاری چاه به وسیله سیال حفاری را بهبود می‌دهد بدین صورت که ویسکوزیته در فضای حلقوی بین دیواره چاه و لوله حفاری را افزایش داده وپروفایل سرعت در فضای حلقوی مسطح می‌شود. پروفایل سرعت به فرم مسطح نسبت به پروفایل سهمی (در سیالات نیوتنی) به تمیزی بهتر مجرا کمک خواهد کرد [۱۲]. بنابراین سیال حفاری

[13] Coefficient of Variation

[14] Adeq Precision

باید در تنش های بالا (قسمت مته حفاری) دارای خاصیت رقیق شدگی برشی (کاهش ویسکوزیته) باشد که بتواند مسیر حرکت مته حفاری را از کنده‌ها پاک کند و در تنش‌های پایین (فضای بین لوله حفاری و دیواره چاه) ویسکوزیته دوباره افزایش یابد که توانایی نگهداری کنده‌ها و خروج آنها از چاه را داشته باشد.

با توجه به نمودارهای سه بعدی رسم شده در شکل (۲- الف و ۲- ب)، مشاهده شد که با افزایش غلظت نانو ذرات به مقدار مشخصی شاخص رفتار جریان ابتدا روند نزولی داشته که نشان دهنده انحراف از رفتار نیوتنی و رقیق شدگی برشی سیال می‌باشد. این شاخص پس از غلظت مشخص از نانو ذرات روند افزایشی دارد که این ویژگی مطلوبی نبوده و نشان می‌دهد که اضافه کردن نانو ذرات بیش از مقدار مشخصی نتیجه معکوس در رفتار سیال خواهد داشت که می‌تواند به دلیل افزایش نیروهای سطحی و بر هم کنش بین نانو ذرات در غلظت بالا باشد که باعث توده‌ای شدن و کاهش کارایی آنها در غلظت‌های بالا می‌شود. شاخص رفتار جریان با افزایش دما روند نزولی دارد زیرا ذرات در اثر حرارت جنب و جوش بیشتری دارند و حضور نانو ذرات فلزی نیز سبب افزایش آن می‌شود در نتیجه رفتار رقیق شدگی برشی افزایش یافته است.

اثر غلظت نانو ذرات و دمای عملیاتی بر شاخص غلظت

همانطور که در شکل (۲- ج) مشاهده می‌شود، شاخص غلظت با افزایش غلظت نانو ذرات افزایش یافته است. زمانی که شاخص غلظت افزایش می‌یابد، ظرفیت تمیزکاری مجرا توسط سیال حفاری با توجه به افزایش ویسکوزیته افزایش می‌یابد. افزایش شاخص غلظت را می‌توان به عنوان داشتن تنش برشی بیشتر در نرخ برشی ثابت تفسیر کرد [۱, ۸, ۱۲].

با افزایش غلظت نانو ذرات نیروهای سطحی افزایش یافته در نتیجه اتصال ذرات در سیال حفاری به دلیل این نیروها بیشتر شده و ویسکوزیته افزایش می‌یابد یا به عبارتی دیگر، در یک نرخ برشی ثابت تنش برشی بیشتر خواهد شد که نشان دهنده افزایش ظرفیت تمیزکاری چاه با اضافه کردن نانو ذرات می‌باشد. این نتیجه با یافته های کوک و علی کایا مطابقت دارد [۸].

افزایش دما تاثیر زیادی بر شاخص غلظت ندارد، دلیل این امر را می‌توان حضور نانو ذرات در سیستم دانست. نانو ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالایی که دارند سبب بهبود هدایت حرارتی در سیال حفاری می‌شود. خنک کاری موثر مته حفاری سبب افزایش کارایی عملیاتی آن می‌شود. ضریب انتقال حرارت بالا همچنین نقش مثبتی در خنک شدن سیال حفاری در سطح خواهد داشت [۱۰]. همچنین حرکت تصادفی نانو ذرات متعاقبا منجر به تسریع انتقال انرژی در سیال می‌شود در نتیجه خصوصیات رئولوژیکی سیال حفاری پایه نانویی در اثر دما کمترین تغییر را خواهد داشت این موضوع مقاومت سیال حفاری حاوی نانو ذرات را در برابر تغییر درجه حرارت نشان می‌دهد، بنابراین این سیالات پتانسیل استفاده در برنامه‌های کاربردی در دماهای بالا را دارند.

اثر غلظت نانو ذرات و دمای عملیاتی بر تنش تسلیم

همانطور که در شکل (۲- د) دیده می‌شود تنش تسلیم با افزایش غلظت نانو ذرات افزایش یافته است. نقطه تسلیم مقاومت اولیه ناشی از نیروهای الکتروشیمیایی بین ذرات در برابر جریان می‌باشد. این نیرو به دلیل بارهای سطحی ذرات پراکنده در فاز مایع ایجاد می‌شود. نقطه تسلیم اندازه این نیروها تحت شرایط جریان

بوده و به خواص سطحی جامدات ، غلظت حجمی آن و محیط یونی مایع در اطراف مواد جامد وابسته است. تنش تسلیم، تنش مورد نیاز برای شروع جریان سیال حفاری و غلبه بر نقطه تسلیم سیال حفاری می‌باشد و جهت پیش بینی ظرفیت سیال حفاری در انتقال قلوه سنگ‌های حاصل از حفاری به سطح کاربرد دارد [۳]. بنابراین نانو ذرات سبب افزایش نیروهای الکتروشیمیایی بین ذرات در سیال شده و در نتیجه تنش تسلیم افزایش می‌یابد و از طرفی این امر سبب افزایش ظرفیت عملکرد سیال حفاری در حمل قلوه سنگ ها است زیرا با افزایش نیروها احتمال سقوط دوباره قلوه سنگ‌ها به داخل چاه به دلیل قطع جریان یا کاهش سرعت در فضای آنالوس بین لوله حفاری و دیواره چاه کاهش می‌یابد. افزایش دما تاثیر زیادی بر تنش تسلیم ندارد که می‌توان دلیل آن را حضور سوسپانسیون نانو ذرات در سیستم دانست که سبب افزایش هدایت حرارتی در کل سیستم سیال حفاری شده است. در نتیجه سیال حفاری در شرایط عملیاتی دما بالا خواص رئولوژی خود را حفظ می‌کند.

بهینه سازی

جهت بررسی و بهبود رفتار سیال حفاری در تنش‌های مختلف چاه نیاز به مدل‌های رئولوژیکی مختلفی می‌باشد. مدل‌ها به صورت بخش به بخش بر کل سیستم اعمال می‌شوند. بنابراین استفاده از یک مدل به تنهایی برای بررسی و بهینه سازی رفتار کلی سیال حفاری در شرایط چاه مناسب نمی‌باشد. در این پژوهش از دو مدل مرسوم پاورلا و بینگهام پلاستیک استفاده شد. زیرا معادلات جریان حاصل از آنها ساده بوده و تنش‌های مختلف اعمالی به سیال در شرایط چاه با استفاده از این دو مدل قابل بررسی می‌باشد.

در سرعت‌های برشی بالاتر معمولا مدل بینگهام پلاستیک و در سرعت‌های برشی پایین‌تر، مدل پاورلا ترجیح داده می‌شود یعنی مدل بینگهام پلاستیک برای جریان در لوله مته و قسمت پایینی چاه در حالی که مدل پاورلا در فضای آنالوس (فضای بین لوله حفاری و دیواره چاه) استفاده می‌شوند [۸].

بررسی نقش پارامترهای رئولوژیکی مدل‌ها بر کارایی سیال حفاری نشان می‌دهد که با کاهش شاخص رفتار جریان، افزایش شاخص غلظت و تنش تسلیم، کارایی تمیز کاری مجرا، به دلیل افزایش و مسطح شدن پروفایل ویسکوزیته در فضای آنالوس بهبود می‌یابد [۱, ۱۰, ۱۲]. در این پژوهش بهینه سازی پارامترهای دو مدل با هدف دست‌یابی به کارایی مناسب تمیزکاری سیال حفاری مورد مطالعه، انجام شد. بهینه سازی هم‌زمان برای پاسخ-های متعدد با استفاده از روش تابع مطلوبیت درینگر[15] انجام شد. این تابع جستجو به دنبال ترکیب هم زمان سطوحی از پاسخ‌هاست که شرایط بهینه مورد نظر در طراحی را دارا می‌باشد. در این بهینه سازی، نقطه‌ای که ماکزیمم تابع مطلوبیت را داشته باشد به عنوان نقطه بهینه انتخاب می‌شود. نتایج حاصل از بهینه سازی درجدول (۵) نشان داده شده است.

جدول ۵- مقادیر پارامترها در شرایط بهینه

[15] Derringer

Temperature (℃)	Concentration nanoparticle (%w)	Power law (K)
90.53	0.44	5.55623
Power law (n)	**Bingham plastic (τ_0)**	**Bingham plastic (n)**
0.199465	13.5822	0.0110073

نتیجه گیری

در این پژوهش طراحی آزمایشات با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت در سه سطح بر اساس طرح مرکب مرکزی برای بررسی تاثیرات دما و غلظت نانو ذرات بر خواص کاربردی سیال حفاری انجام شد. پارامترهای رئولوژیکی دو مدل مرسوم پاورلا و بینگهام پلاستیک در فشارهای بالای عملیاتی (۱۰ مگا پاسکال) بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی آماری نشان داد که شاخص رفتار جریان با افزایش غلظت نانو ذرات ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. هر چه مقدار این پارامتر کمتر باشد میزان رقیق شدگی برشی سیال بیشتر می‌شود،در نتیجه کارایی تمیزکاری سیال افزایش می‌یابد. شاخص رفتار جریان به دلیل افزایش جنب و جوش ذرات در دماهای بالا روند نزولی داشته و رفتار رقیق شدگی برشی افزایش می‌یابد. شاخص غلظت با افزایش غلظت نانو ذرات به علت افزایش نیروهای سطحی در سیال افزایش یافت. همچنین با افزایش غلظت نانو ذرات به دلیل افزایش نیروهای الکتروشیمیایی در سیال تنش تسلیم افزایش یافته که نتیجه آن افزایش قدرت تعلیق کنده‌ها توسط سیال حفاری می‌باشد. حضور نانو ذرات در سیستم سبب افزایش هدایت حرارتی سیال شده، سرعت انتقال حرارت از قسمت‌های گرمتر مانند مته حفاری به سایر نقاط افزایش یافته و در نتیجه افزایش دما تاثیر زیادی بر شاخص غلظت و تنش تسلیم نداشت. بنابراین در دماهای بالا سیال حفاری کمترین تخریب حرارتی را خواهد داشت. نانو سیال سبب ثبات ویسکوزیته در دما و فشار بالا شده در نتیجه خواص رئولوژی حفظ می‌شود. آنالیز آماری پارامترهای رئولوژیکی مدل‌ها نشان داد که مدل پاورلا مدلی مناسب‌تر جهت پیش‌بینی رفتار سیال حفاری می‌باشد.

مرجع‌ها

[1] M. Sadeghalvaad, and S. Sabbaghi, “The effect of the TiO2/polyacrylamide nanocomposite on water-based drilling fluid properties,” *Powder Technology,* vol. 272, pp. 113-119, 2015.

[2] R. Caenn, H. C. H. Darley, and G. R.Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, 2011.

[3] M. C. Li, Q. Wu, K. Song *et al.*, “Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids,” *ACS Appl Mater Interfaces,* vol. 7, no. 8, pp. 5006-16, Mar 04, 2015.

[4] M. R .Ahmed-Haras, M. N. Mohamad Ibrahim, A. Salhin Mohamed Ali *et al.*, “Lignocellulosic-Based Rheological Modifier for High Temperature Oilfield Drilling Operations,” *American Journal of Engineering Research (AJER),* vol. 02, no. 2320-0936, pp. 230-241, 2013.

[5] A. M.Salem Ragab, and A. Noah, “Reduction of Formation Damage and Fluid Loss using Nano-sized Silica Drilling Fluids,” *Petroleum Technology Development,* vol. 2, no. 1595-9104, pp. 75-88, 2014.

[6] J. Nasser, A. Jesil, T. Mohiuddin *et al.*, “Experimental Investigation of Drilling Fluid Performance as Nanoparticles,” *World Journal of Nano Science and Engineering,* vol. 03, no. 03, pp. 57-61, 2013.

[7] S. Baba Hamed, and M. Belhadri, “Rheological properties of biopolymers drilling fluids,” *Journal of Petroleum Science and Engineering,* vol. 67, no. 3-4, pp. 84-90, 2009.

[8] M. V. Kok, and T. Alikaya, “Effect of Polymers on the Rheological Properties ofKCl/PolymerType Drilling Fluids,” *Energy Sources,* vol. 27, no. 5, pp. 405-415, 2005.

[9] M. A. Muherei, “Common Versus Herschel-Bulkley Drilling Fluid Models: Effect of Their Rheological Parameters on Dynamic Particle Settling Velocity,” *American Scientific Research,* vol. 16, pp. 155-177, 2016.

[10] M. Amanullah, M. K. Al-Arfaj, and Z. Al-Abdullatif, "Preliminary Test Results of Nano-based Drilling Fluids for Oil and Gas Field Application".

[11] J. S. Nam, D. H. Kim, H. Chung *et al.*, "Optimization of environmentally benign micro-drilling process with nanofluid minimum quantity lubrication using response surface methodology and genetic algorithm," *Journal of Cleaner Production,* vol. 102, pp. 428-436, 2015.

[12] J. K. M. William, S. Ponmani, R. Samuel *et al.*, "Effect of CuO and ZnO nanofluids in xanthan gum on thermal, electrical and high pressure rheology of water-based drilling fluids," *Journal of Petroleum Science and Engineering,* vol. 117, pp. 15-27, 2014.

[13] M. Versan Kok, and T. Alikaya, "Rheological Evaluation of Polymers as Drilling Fluids," *Petroleum Science and Technology,* vol. 21, no. 1-2, pp. 113.2003 ,123-

[14] V. Ragul, and R. Gengadevi, "Rheological Behavior of Eco-accommodating Drilling Fluids from Biopolymers," *Engineering Research and General Science,* vol. 4, no. 5, pp. 14-21, 2016.

[15] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira *et al* ,. "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry," *Talanta,* vol. 76, no. 5, pp. 965-977, 2008.

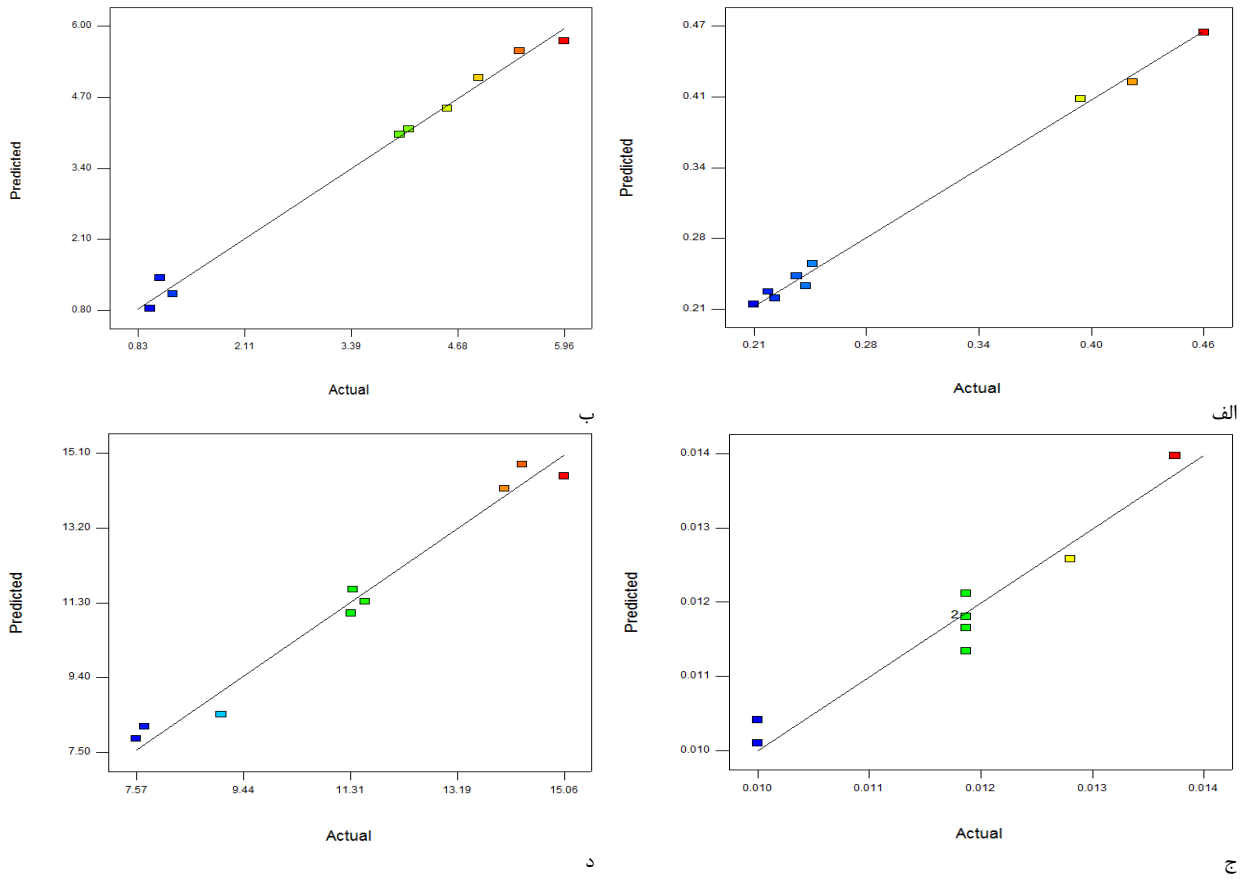
[16] L. S. Nee, M. Khalil, B. M. Jan *et al.*, "Novel Lightweight Biopolymer Drilling Fluid for Underbalanced Drilling." pp.25-22 .

[17] J. Prakash Maran, and S. Manikandan, "Response surface modeling and optimization of process parameters for aqueous extraction of pigments from prickly pear (Opuntia ficus-indica) fruit," *Dyes and Pigments,* vol. 95, no. 3, pp. 465-472, 2012.

[18] M. Y. Noordin, V. C. Venkatesh, S. Sharif *et al.*, "Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel," *Journal of Materials Processing Technology,* vol. 145, no. 1, pp. 46-58 , .2004

جدول ۲- طراحی آزمایشات انجام شده و مقادیر پارامترهای رئولوژیکی

Run	Temperature (℃)	Concentration of ZnO nanoparticles (%w)	Power law (K)	Power law (n)	Bingham plastic (τ_0)	Bingham plastic (n)
1	90	0.1	1.094	0.425	7.709	0.013
2	90	0.5	5.963	0.213	15.06	0.012
3	110	0.3	3.981	0.242	11.32	0.01
4	70	0.3	4.093	0.246	11.36	0.012
5	90	0.3	4.554	0.221	11.57	0.01
6	110	0.5	4.931	0.237	14.01	0.012
7	70	0.1	0.974	0.465	9.052	0.014
8	110	0.1	1.25	0.396	7.568	0.012
9	70	0.5	5.424	0.225	14.33	0.012



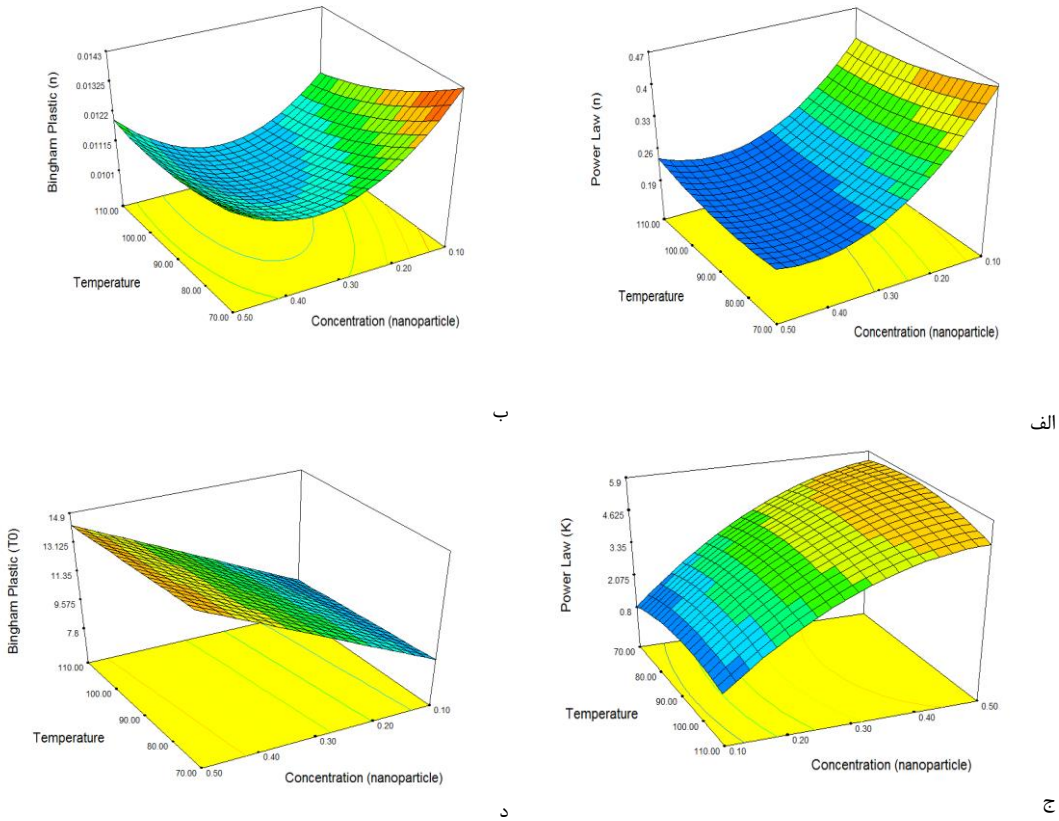
شکل۱- نمودار مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر تجربی الف) شاخص غلظت ب) شاخص رفتار جریان در مدل پاورلا ج) تنش تسلیم و د) شاخص رفتار جریان در مدل بینگهام پلاستیک

جدول ۳- خلاصه آماری از مجموعه مدل‌های بررسی شده برای پاسخ‌ها

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	R^2	Adj. R^2	Pred. R^2	PRESS
Power law (K)									
Mean	115.66	1	115.66						
Linear	28.18	2	14.09	33.93	0.0005	0.9188	0.8917	0.8213	5.48
2FI	0.15	1	0.15	0.32	0.5987	0.9236	0.8777	0.6307	11.33
Quadratic	**2.12**	**2**	**1.06**	**14.26**	**0.0294**	**0.9927**	**0.9806**	**0.9126**	**2.68**
Cubic	0.22	2	0.11	13.64	0.1881	0.9997	0.9979	0.9531	1.44
Residual	7.89E-03	1.00E+00	7.89E-03						
Total	146.34	9	16.26						
Power law (n)									
Mean	0.790	1	0.790						
Linear	0.063	2	0.031	10.02	0.0122	0.7696	0.6928	0.5008	0.041
2FI	1.64E-03	1	1.64E-03	0.48	0.5203	0.7897	0.6636	0.1331	0.071
Quadratic	**0.017**	**2**	**8.43E-03**	**82**	**0.0024**	**0.9962**	**0.9899**	**0.9572**	**3.49E-03**
Cubic	2.52E-04	2	1.26E-04	2.24	0.4271	0.9993	0.9945	0.8744	0.010
Residual	5.63E-05	1	5.63E-05						
Total	8.70E-01	9	9.70E-02						
Bingham plastic (τ_0)									
Mean	1.16E+03	1	1.16E+03						
Linear	**61.180**	**2**	**30.590**	**128.94**	**< 0.0001**	**0.9773**	**0.9697**	**0.9422**	**3.62**
2FI	3.40E-01	1	3.40E-01	1.56	0.2668	0.9827	0.9723	9.16E-01	5.23
Quadratic	0.093	2	0.046	0.14	0.8744	0.9842	0.9577	0.8071	12.08
Cubic	0.990	2	0.490	152.16	0.0572	0.9999	0.9996	0.9905	0.59
Residual	3.25E-03	1	3.25E-03						
Total	1218.130	9	135.350						
Bingham plastic (n)									
Mean	1.27E-03	1	1.27E-03						
Linear	4.17E-06	2	2.08E-06	1.43	0.3099	0.3233	0.0977	-0.3844	1.78E-05
2FI	1.00E-06	1	1.00E-06	0.65	0.4576	0.4009	0.0414	-1.0633	2.66E-05
Quadratic	**6.94E-06**	**2**	**3.47E-06**	**13.39**	**0.0320**	**0.9397**	**0.8391**	**0.4282**	**7.37E-06**
Cubic	3.33E-07	2	1.67E-07	0.38	0.7559	0.9655	0.7241	-5.2845	8.10E-05
Residual	4.44E-07	1	4.44E-07						
Total	1.29E-03	9	1.43E-04						

جدول ٤- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) برای پارامتر رئولوژیکی دو مدل

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Power law (K)						
Model	30.450	5	6.090	81.90	**0.0021**	**significant**
A-Temperature	0.018	1	0.018	0.24	0.6561	
B-Concentration (nanoparticle)	28.170	1	28.170	378.75	0.0003	
AB	0.150	1	0.150	1.99	0.2533	
A^2	0.370	1	0.370	4.93	0.1130	
B^2	1.750	1	1.750	23.60	0.0167	
Residual	0.220	3	0.074			
Cor Total	30.680	8				
Std. Dev.	0.270	R^2	0.9927			
Mean	3.580	Adj. R^2	0.9806			
C.V. %	7.610	Pred. R^2	0.9126			
PRESS	2.680	Adeq. precision	22.002			
Power law (n)						
Model	0.081	5	0.016	158.24	**0.0008**	**significant**
A-Temperature	6.20E-04	1	6.20E-04	6.03	0.0912	
B-Concentration (nanoparticle)	0.062	1	0.062	605.22	0.0001	
AB	1.64E-03	1	1.64E-03	15.95	0.0281	
A^2	4.81E-04	1	4.81E-04	4.67	0.1194	
B^2	0.016	1	0.016	159.33	0.0011	
Residual	3.08E-04	3	1.03E-04			
Cor Total	0.082	8				
Std. Dev.	0.010	R^2	0.9962			
Mean	0.300	Adj. R^2	0.9899			
C.V. %	3.420	Pred. R^2	0.9572			
PRESS	3.49E-03	Adeq. precision	30.1480			
Bingham plastic (τ_0)						
Model	61.18	2	30.59	128.94	**< 0.0001**	**significant**
A-Temperature	0.57	1	0.57	2.39	0.1732	
B-Concentration (nanoparticle)	60.62	1	60.62	255.49	< 0.0001	
Residual	1.42	6	0.24			
Cor Total	62.61	8				
Std. Dev.	0.49	R^2	0.9773			
Mean	11.33	Adj. R^2	0.9697			
C.V. %	4.30	Pred. R^2	0.9422			
PRESS	3.62	Adeq. precision	24.7900			
Bingham plastic (n)						
Model	1.21E-05	5	2.42E-06	9.34	**0.0476**	**significant**
A-Temperature	2.67E-06	1	2.67E-06	10.29	0.0491	
B-Concentration (nanoparticle)	1.50E-06	1	1.50E-06	5.79	0.0954	
AB	1.00E-06	1	1.00E-06	3.86	0.1443	
A^2	2.22E-07	1	2.22E-07	0.86	0.4228	
B^2	6.72E-06	1	6.72E-06	25.93	0.0146	
Residual	7.78E-07	3	2.59E-07			
Cor Total	1.29E-05	8				
Std. Dev.	5.09E-04	R^2	0.9397			
Mean	0.012	Adj. R^2	0.8391			
C.V. %	4.280	Pred. R^2	0.4282			
PRESS	7.37E-06	Adeq. precision	10.0220			



الف ب

ج د

شکل ۲- نمودارهای سه بعدی پارامترهای رئولوژیکی الف) شاخص رفتار جریان در مدل پاورلا ب) شاخص غلظت در مدل بینگهام پلاستیک ج) شاخص غلظت د) تنش تسلیم

Study and optimization of rheological parameters of water-based drilling mud contains metal nanoparticles using response surface methodology Full

Limo salehnezhad [a], Amir heydari[b]*

[a] *Faculty of Technical Engineering,Mohagheghe Ardebili University,Ardebil, Iran*

[b] **Faculty of Technical Engineering,Mohagheghe Ardebili University,Ardebil, Iran*

Abstract*:*

The study of rheological properties is one of the essential aspects in designing drilling mud and its performance in operational conditions. Metal nanoparticles are one of the important additives to improve rheological properties of drilling mud in high temperatures and pressures of the operational conditions. In this research, based on the literature data, two classic rheological models, namely Power law and Bingham plastic were studied. Process variables temperature (70, 90 and 110℃) and concentration of nanoparticles (0.1, 0.3 and 0.5 %w) were investigated at three levels based on central composite design and parameters were optimized using response surface methodology. Results showed that nanoparticles improved and stabilized rheological properties at water-based drilling mud in high temperatures and pressures operational conditions. Flow behavior index by increase in concentration of nanoparticles, outset decreased and then increased, also this parameters decreased with increased temperature. Consistency index and yield stress were increased by increase concentration of nanoparticles. Temperature did not have much effect on the consistency index and yield stress parameters, so rheological stability was maintained in high temperature. Optimization was performed by using Derringer's desired function methodology and optimum condition was obtained in temperature 95.53℃ and concentration of nanoparticles 0.44 %w..

Keywords: Response surface methodology; Nanoparticles; Rheological properties; Flow behavior index; Consistency index; Yield stress.

*Corresponding author: heydari.amir@gmail.com

بسط معادله هدایت حرارتی گازهای ایده‌ال به بخار اشباع خالص

مجید امامی میبدی*[۱]

۱- یزد، اردکان، دانشگاه اردکان

چکیده: *در این تحقیق یک معادله کلی برمبنای تئوری قابل قبول که فرمی شبیه به هدایت حرارتی گازهای ایده‌ال دارد، در مورد همه مواد خالص در حالت گاز یا بخار اشباع پیشنهاد می‌شود. این معادله حاوی برخی پارامترهای ترمودینامکی از جمله سرعت صوت می‌باشد که با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون تخمین زده شده‌اند. همچنین برای برآورد طول مشخصه مورد نیاز، روابطی بر اساس پارامترهای بدون بعد پیشنهاد شده است. برآورد معادله حالت از خواص مختلف بررسی شده و معادله پیشنهاد شده برای ۲۴ ماده مختلف در حالتهای گاز و بخار اشباع تست شده است و نتایج قابل قبول می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *طول مشخصه؛ هدایت حرارتی؛ سرعت صوت*

مقدمه

مکانیزم انتقال حرارت توسط فرآیند هدایت حرارتی به صورت وسیع بررسی شده [۱-۱۲] و مدلهای زیادی نظیر گاز کلاسیکی (نفوذ مولکولها)، نفوذ فنون الاستیک، تابش حرارتی (فتونهای الکترومغناطیس) و نفوذ الکترون پیشنهاد شده است. ممکن است چندین مکانیزم به صورت همزمان بر هدایت حرارتی نهایی ماده تأثیرگذار باشد [۶]. هدایت حرارتی مولکولهای تک اتمی و چند اتمی در حالت گاز ایده‌ال تقریباً به صورت دقیق از دیدگاه مکانیک آماری به دست آمده است. برای مثال با فرض مدل کره سخت برای گاز ایده‌ال با مولکولهای تک اتمی کروی، معادله حاصل به صورت زیر می-باشد [۴]

$$\lambda = \frac{5}{6}\left(\frac{k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{C_v^{molecule}}{\sigma^2} \quad (۱)$$

با این حال، پیش بینی هدایت حرارتی مواد مختلف در حالت مایع به دقت حالت گاز ایده‌ال نیست. مشهورترین روابط هدایت حرارتی مایعات خالص، ضرائب مخصوص برای هر ماده یا گروهی از مواد دارند [۵، ۸، ۹ و ۱۱]. برای هدایت حرارتی

* نویسنده مسئول: emami@ardakan.ac.ir

برخی مواد مانند آمونیاک و دی اکسیدکربن در حالت مایع اشباع، داده های متفاوتی در برخی مراجع گزارش شده است [۱۲، ۱۷-۲۰]. با این حال، با الهام از بحث گبهارت [۶]، یک رابطه هدایت حرارتی واحد می توان برای فازهای گاز و مایع در نظر گرفت. که در ادامه توضیح داده می‌شود.

مدل پیشنهادی

از دیدگاه مولکولی می‌توان فرض کرد یک مولکول با انرژی مخصوص وقتی با سرعت مشخص حرکت می‌کند، انرژی را در ماده منتقل می‌کند. اگر فرض شود که یک فاصله کوانتومی برای انتقال انرژی مثلاً در جهت x وجود دارد و نیز سرعت انتقال ثابت است، بین نقاط ۱ و ۲ عبارت زیر را می‌توان نوشت

$$q = e_1 c - e_2 c = -c \frac{de}{dT}\frac{dT}{dx} l \quad (۲)$$

که e_1 و e_2 انرژیهای داخلی یک مولکول در نقاط ۱ و ۲ (J/molecule)، c سرعت انتقال انرژی (m/s)، l فاصله کوانتومی برای انتقال انرژی (m) و q اختلاف بین حاصلضرب گرما و سرعت نظیر آن در نقاط ۱ و ۲ می‌باشد. این فرآیند در حجم ثابت V و با تعداد مولکول ثابت N صورت می‌گیرد، بنابراین مشتق انرژی نسبت به دما ظرفیت حرارتی مولکولی در حجم ثابت می‌باشد. ثابت شده است که سرعتهای مختلف در پدیده‌های انتقال جرم، ممنتوم و انرژی، زمان استراحت و طول مشخصه مختلف را برای این پدیده‌ها موجب می‌شود [۱۳]. (برای مثال برای پدیده انتقال جرم در حالت گاز ایده‌ال، زمان استراحت به صورت فاصله پویش آزاد تقسیم بر سرعت مولکولی تعریف می‌شود.) بنابراین طول مشخصه در معادله (۲) دقیقاً فاصله پویش آزاد نیست. اگر معادله (۲) در n = N/V یعنی دانسیته تعداد ضرب شود، همچنین با تقسیم دانسیته تعداد و ضرب ظرفیت گرمایی مولکولی در عدد آووگادرو (N_A)، دانسیته و ظرفیت حرارتی در مبنای مولی استفاده شوند، شار حرارتی ($J/m^2.s$) به دست می‌آید.

$$q_x'' = -\rho.c.C_v.l\frac{dT}{dx} \quad (۳)$$

با این حال، ضرب کردن معادله (۲) در N با صرف نظر کردن از برهم کنش مولکولها همراه است، همچنین طبق مباحث مکانیک آماری اثبات شده است که سرعت انتقال گرما متناسب (نه برابر) با سرعت صوت است [۲]. بنابراین به جای l از Λ و به جای c از سرعت صوت استفاده می‌کنیم.

$$q_x'' = -\rho.c_{SOS}.C_v.\Lambda\frac{dT}{dx} \quad (۴)$$

با مقایسه رابطه فوق با قانون فوریه برای هدایت حرارتی هدایت حرارتی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\lambda = \rho.c_{SOS}.C_v.\Lambda \quad (۵)$$

در فاز بخار زیر نقطه بحرانی، خواص را می توان با یک معادله حالت با دقت قابل قبول به دست آورد. در این کار از معادله حالت معروف پنگ-رابینسون استفاده می‌شود که در نوشتجات ترمودینامیکی مختلف بحث شده است [۱۴]. محاسبه حجم مولی در دما و فشار مشخص برای یک بخار خالص با استفاده از معادله حالت ساده است. برای تعیین ظرفیت حرارتی ویژه در حجم ثابت با استفاده از معادله حالت از رابطه زیر استفاده می-شود.

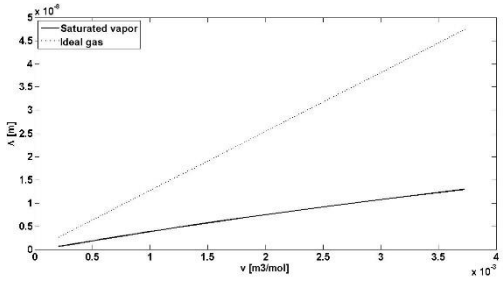
$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = C_v^0 - \int_v^\infty T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)dv \quad (۶)$$

ثابت شده است که در گازها و مایعات رابطه زیر برای سرعت صوت با استفاده از خواص ترمودینامیکی وجود دارد.

$$c_{SOS}^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_{mass}}\right)_s \quad (۷)$$

نمودار طول مشخصه برحسب حجم مولی برای یک ماده مشخص در شرایط گاز ایده‌ال، رفتار خطی نشان می‌دهد که از

مبدأ عبور می‌کند. اگر طبق معادله (۵) و از داده‌های آزمایشگاهی هدایت حرارتی بخار اشباع، نمودار طول مشخصه برحسب حجم مولی رسم شود، رابطه خطی نشان می‌دهد که مانند حالت گاز ایده‌ال از مبدأ عبور می‌کند. ولی شیب خط به دست آمده در مورد بخار اشباع با شیب خط مربوط به گاز ایده‌ال متفاوت می‌باشد. برای مثال شکل ۱ این رفتار را برای گاز هلیوم را نشان می‌دهد.



شکل ۱- مقایسه مقادیر محاسبه شده طول مشخصه از فرض گاز ایده‌ال و مقادیر متناظر با داده‌های تجربی هدایت حرارتی فاز بخار اشباع هلیوم

در این تحقیق رابطه زیر برای تخمین طول مشخصه مستقل از نوع ماده درحالت بخار اشباع پیشنهاد می‌شود.

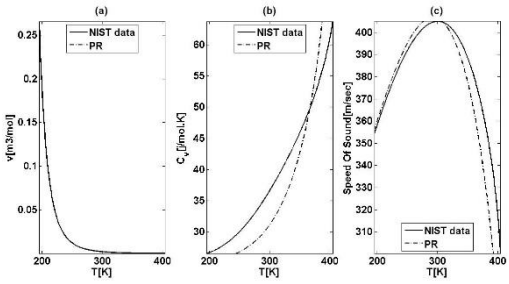
$$\Lambda^* = \begin{cases} 1.65\times10^{-8}v^* + 4.4\times10^{-9} & v^* \le 10^2 \\ 1.21\times10^{-8}v^* + 4.03\times10^{-7} & 10^2 < v^* \le 10^6 \\ 5.9\times10^{-9}v^* + 4.8\times10^{-3} & v^* > 10^6 \end{cases} \quad (۸)$$

که در آن $v^* = v/v_c$ حجم مولی بدون بعد و $\Lambda^* = \Lambda/v_c^{1/3}$ طول مشخصه بدون بعد می‌باشد. با توجه به اینکه تعیین دقیق حجم مولی بحرانی دشوار است، این مقدار از رابطه زیر تخمین زده می‌شود.

$$v_c = \frac{RT_c}{P_c}\frac{1}{0.36-0.186\omega} \quad (۹)$$

نتایج و بحث

به عنوان مثال شکل ۲ خواص فاز بخار گاز آمونیاک محاسبه شده توسط معادله پنگ رابینسون را در مقایسه با داده‌های NIST [۱۷] به عنوان داده‌های تجربی نشان می‌دهد. طبق این شکل داده‌های حجم مولی محاسبه شده کاملاً منطبق بر تجربی و مقادیر محاسبه شده سرعت صوت و ظرفیت حرارتی تقریب خوبی در مقایسه با داده‌های تجربی دارند.



شکل ۱- مقایسه پیش بینی معادله پنگ رابینسون در مقایسه با داده‌های *NIST* در مورد (*a*) حجم مولی (*b*) ظرفیت حرارتی در حجم ثابت و (*c*) سرعت صوت در فاز بخار اشباع آمونیاک

همچنین جدول ۱ مقادیر درصد خطای مطلق هدایت حرارتی محاسبه شده برای فاز بخار را در مقایسه با مقادیر تجربی برای مواد مختلف و در بازه وسیع دمایی نشان می‌دهد. خطاهای گزارش شده در محدوده خطای مهندسی قرار داشته و قابل قبول می‌باشند.

جدول ۱ - درصد خطای مطلق متوسط مقادیر محاسبه شده هدایت حرارتی بخار اشباع مواد مختلف در مقایسه با داده‌های NIST به عنوان مقادیر تجربی

ماده	T [K]	تعداد داده‌ها	AAD%
He	3.5-5	17	17.6
Ne	24-43	20	8.2
Ar	83-150	67	10.2
H2	16-32	17	24.2
N2	63-125	63	5.2
O2	54-140	86	5.2
CH4	90-180	90	6.5
C2H6	130-300	160	13.2
C2H4	104-282	179	8.8
C3H8	150-350	142	5
C3H6	150-350	152	4.4
n-C4H10	198-400	139	2.2
i-C4H10	199-399	137	3
n-C5H12	250-420	105	4.4
n-C6H14	248-448	122	4.7
n-C7H16	248-538	163	5.3
n-C8H18	300-550	143	8.9
n-C9H20	298-550	135	7
CO2	217-303	88	14.3
CO	68-130	62	16.3
NH3	280-380	96	8.3
H2S	188-360	173	9.5
H2O	273-572	161	16.5

نتیجه‌گیری

معادله پیشنهاد شده برای هدایت حرارتی در مورد گازها و بخار اشباع نتایج قابل قبولی می‌دهد ولی در مورد فاز مایع برآورد طول مشخصه مربوط دشوار بوده و معادله قابل کاربرد نیست.

منابع

[1] Tye, R.P. (1969). "Thermal conductivity", Academic press, London and New York.

[2] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., Bird, B.B. (1954). "Molecular theory of gases and liquids", John Wiley and sons Inc., NewYork.

[3] Kennard, E.H. (1938). "Kinetic theory of gases with an introduction to statistical mechanics", Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York.

[4] Mc Quarrie, D.A. (1973). "Statistical mechanics", Harper and Row publishers, New York.

[5] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. (2001). "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill, New York.

[6] Gebhart, B. (1993). Heat conduction and mass diffusion, McGraw-Hill, Inc.

[7] Maghari, A. and Behnejad, H. (1993). "The Quantum Statistical Mechanical Theory of Transport Processes ", Iranian journal of chemistry and chemical engineering, Iran, Tehran.

[8] Lei, Q., Hou, Y.C., Lin, R. (1997). "A new correlation for thermal conductivity of liquids", Chemical engineering science, Vol. 52, No. 8.

[9] Okhotin, A.S., Zhmakin, L.I., Ivanyuk, A.P. (1990). "Universal temperature dependence of the thermal conductivity and viscosity coefficients", Int. J. heat mass transfer, Vol. 35, No. 11.

[10] Picálek, J., Kolafa, J. (2007). "Molecular dynamics study of conductivity of ionic liquids:The Kohlrausch law", Journal of Molecular Liquids, 134, 29–33.

[11] Wang, F. A., Zho,J.Q., Chen, H.S., Chang,W. W., Li, J. Y., (2000). "A new model of thermal conductivity for liquids", Chemical engineering journal, vol. 78, No. 2-3, pp. 187-191.

[12] Eckert, E.R.G., Drake, R.M. (1972). "Analysis of heat and mass transfer", McGraw-Hill company, NewYork.

[13] Woods, L.C. (1993). "An introduction to the kinetic theory of gases and magnetoplasmas", Oxford university press Inc., New York.

[14] Firoozabadi, A. (1999). Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs, McGraw-Hill, USA.

[15] Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (1984). Perry's chemical engineer's handbook, Sixth Ed., The McGraw-Hill Companies, Inc., USA.

[16] Lighthill, J. (1978). "Waves in fluids", Cambridge university press.

[17] National Institute of Standards and Technology (NIST): NIST Chemistry WebBook (online).

[18] Edwards, D.K., Liley, P.E., Maddox, R.N., Matavosian, R., Pugh, S.F., Schunck, M., Schwier, K., Shulman, Z.P. (1983). "Heat exchanger design handbook, 5, physical properties", Hemisphere publishing corporation.

[19] Tufeu, R., Ivanov, D.Y., Garrabos, Y., Le Neindre, B. (1984). "Thermal conductivity of ammonia in a large temperature and pressure range including the critical region", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 422-427.

[20] Vesovic, V., Wakeham, W.A., Olchowy, G.A., Sengers, J.V., Watson, J.T.R., Millat, J. (1990). "The transport properties of carbon dioxide", J. Phys. Chem. Ref. Data , 19, 763-808.

Development of heat conductivity equation for saturated vapor

Majid Emami-Meibodi[a]
[a] *Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ardakan University, Ardakan, Iran*

Abstract*:*

In this research a general equation similar to the equation of heat conductivity for ideal gas is proposed for all saturated vapours. This relation is contained a characteristic length of energy transfer. Therefore we have investigated the behavior of this quantity in different substances, say 24, in ideal gas and saturated vapor. It is found that for saturated vapor the final equation can be considered independent of material. One of the needed properties is speed of sound.

Keywords: Characteristic length; Thermal conductivity; Speed of sound.

*Corresponding author: emami@ardakan.ac.ir

اندازه گیری مقادیر اندک نیتریت به روش تجزیه تزریق جریانی معکوس با استفاده از واکنشگر طبیعی زعفران

معصومه آقامحمدی، سیاوش نوروزی *

گروه شیمی, دانشگاه زنجان, ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱, زنجان ایران

چکیده: *ردیابی و اندازه گیری نیتریت به عنوان یک گونه ی شیمیایی پراهمیت از نظر محیط زیست و از لحاظ صنایع غذایی به خاطر تنوع کاربرد و هم به عنوان پیش ماده در تولید و تشکیل ترکیبات نیتروزآمین سرطان زا از اهمیت فراوانی برخوردار است. در کار حاضر که در حیطه شیمی سبز قرار دارد، هدف ارایه یک راهکار تجزیه ای جدید، ساده، سریع و ارزان به روش تجزیه تزریق جریانی معکوس است. روش تجزیه ی جریانی اندازه گیری های سریع، آسان، ایمن و با تکرارپذیری بالا را ممکن می سازد و تکنیک تزریق جریانی معکوس همچنین، باعث کاهش مصرف واکنش گرها و لذا کاهش هزینه تجزیه های شیمیایی می شود. اساس شیمیایی روش تجزیه ای پیشنهادی بر واکنش رنگدانه طبیعی زعفران با نیتریت استوار است. محلول زعفران در محیط اسیدی با نیتریت واکنش می دهد و میزان کاهش جذب در طول موج ۴۴۰ نانومتر به عنوان علامت تجزیه ای ثبت می گردد. متغیرهای دستگاهی و شیمیایی تاثیر گذار بر روی علامت تجزیه‌ای مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته و بهینه سازی شده اند. در شرایط بهینه شده، محدوده‌ی دینامیکی در فاصله های غلظتی(۰/۰۱۵-۰/۰۰۳) میکروگرم بر میلی لیتر با حساسیت ۱/۴۰ و (۰/۱۸-۰/۰۳) میکروگرم بر میلی لیتر با حساسیت ۰/۳۶ به شکل خطی حاصل شد. انحراف معیار نسبی در اندازه گیری تکراری نیتریت با غلظت ۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر برابر ۱/۷۹ درصد و با غلظت ۱ میکروگرم بر میلی لیتر برابر ۶/۳۵ درصد به دست آمده است. سرعت تجزیه در شرایط بهینه برابر ۱۲۰ تجزیه در هر ساعت قابل دستیابی است.*

واژه های کلیدی: *سامانه تزریق جریان پیوسته معکوس, طیف نورسنجی , نیتریت ,زعفران*

[1]مقدمه

آنیون نیتریت به شـــکل نمکهای مختلف کاربردهای فراوانی در صـنایع گوناگون همچون صنایع تولید مواد غذایی دارد و از این لحاظ دارای ارزش اقتصادی زیادی است. با توجه به لزوم کنترل ســـطح غلظتی این یون در ســـطح مجاز بـه ویزه در آب و مواد غذایی، یافتن روش های جدید حساس ، ساده ، سریع و آسان بر اســاس اصــول شــیمی ســبز وآلودگی کمتر برای اندازه گیری نیتریت در مقادیر غلظتی بسیار پائین بسیار مهم و ضروری است [۱] . درشـــهرهـای صـــنعتی فاضـــلاب کارخانه ها مقادیر قابل توجهی نیترات و نیتریـت وارد آب هـا می کنـد. بـه دلیـل اینکه حذف نیتریت از آب کار سـاده ای نیسـت مسئولان ذیربط برای کنترل این معضـــل همواره از راههای جدید برای اندازه گیری و

* s.nouroozi@znu.ac.ir [1]

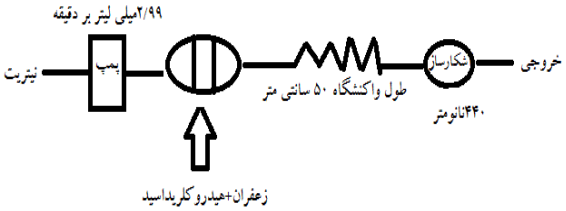
حذف نیتریت و نیترات استقبال می کنند روش های خودکار تزریق جریانی، روش های کامل با سرعت و بازده بالا می باشند.در روش پیشنهادی حاضر، اندازه گیری کمی نیتریت در مقادیر اندک با روش خودکار تزریق جریانی معکوس انجام شده است که مزایایی ازجمله افزایش سرعت تجزیه، کاهش قابل توجه در حجم واکنشگرهای مصرفی، استفاده از واکنشگر طبیعی و همچنین استفاده از تجهیزات ساده را در بر دارد که منجر به ارائه روشی کاملا سبز و منطبق بر مسائل زیست محیطی شده است[۳-۲].

بخش تجربی

تمام مواد شیمیایی استفاده شده دارای درجه خلوص بالا بوده ومحصول شرکت های شیمیایی معتبر می باشند از هیدروکلریک اسید و پتاسیم نیتریت شرکت مرک استفاده شد.در تمام مراحل آزمایش از آب دیونیزه استفاده گردیده است. برای هریک از مواد شیمیایی، محلول های استاندارد اولیه (محلول اصلی) تهیه شد و محلول های مورد نیاز از رقیق کردن محلول های اصلی تهیه می شدند.محلول زعفران (قائنات) به طور روزانه تهیه می شد.از طیف نورسنج شیمادزو مدل ۱۶۰ برای ثبت طیف در ناحیه ی مرئی و اندازه گیری علامت تجزیه ای محلول ها در طول موج بیشینه ۴۴۰ نانومتر استفاده شده است. اندازه گیری نیتریت با محلول زعفران به شیوه ی تزریق جریانی معکوس (تصویر شماره ۱)، شامل تزریق محلول زعفران اسیدی با غلظت های بهینه شده از طریق شیر تزریق به جریان حامل حاوی آنالیت نیتریت است که پس از عبور از واکنشگاه و سپس سل جریانی مقدار شدت جذب در طول موج ۴۴۰ نانومتر به وسیله ی آشکارساز علامت که دستگاه نورسنج مرئی است، اندازه گیری می شود.

طراحی سامانه تزریق جریان معکوس

شکل ۱ ، تصویر سامانه طراحی شده برای اندازه گیری نیتریت را نشان می دهد. سامانه از یک دستگاه پمپ پریستالتیک، شیرتزریق شش راهه حاوی لوله ی تفلونی به حجم ۱۰۰ میکرولیتر برای حجم واکنشگر تزریقی ، واکنشگاه به طول ۵۰سانتی متر لوله تفلونی برای اختلاط نمونه و واکنشگر و آشکارساز (نورسنج جذبی ناحیه مرئی) که با ثبت داده ها علامت تجزیه ای را اندازه گیری می کند.





تصویر ۱- سامانه خودکار تزریق جریانی.

عوامل موثر بر علامت تجزیه ای به روش یکی در یک زمان، بهینه سازی شده و در شرایط بهینه حاصل، غلظت آنالیت در محیط های شیمیایی مختلف اندازه گیری می شود.

نتایج و بحث

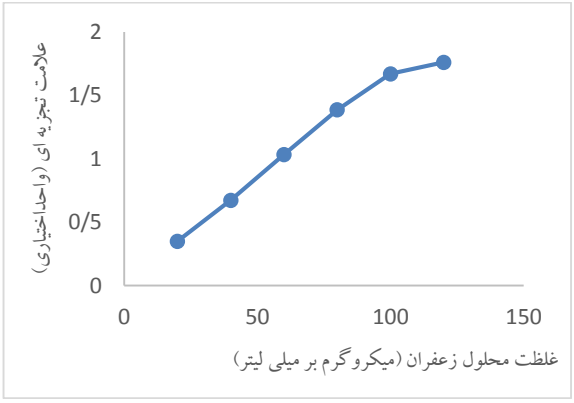
مطالعه ی اثر متغیرهای اثرگذار بر حساسیت تجزیه ای

به منظور حصول بهترین شرایط برای ثبت علامت تجزی ای تاثیر عوامل مختلف شیمیایی و دستگاهی بر عملکرد سامانه ی تجزیه ای پیشنهاد شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. تمام متغییر های شیمیایی شامل غلظت واکنشگر طبیعی زعفران، میزان اسیدیته و قدرت یونی محیط، و متغیرهای دستگاهی شامل سرعت جریان محلول، طول واکنشگاه و حجم نمونه ی تزریقی در این مطالعه بررسی شدند. نتایج حاصل از این بررسی در شکل های ۲،

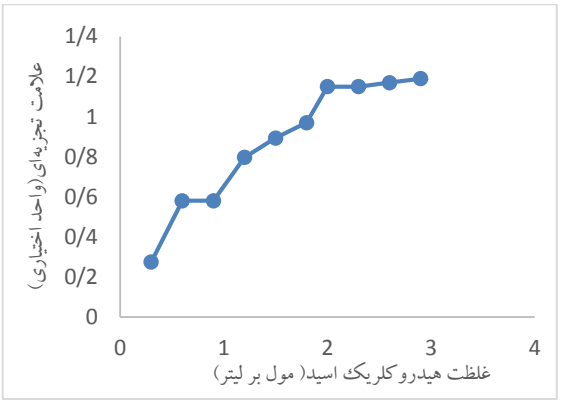
۳، ۴ و۵ نشان داده شده اند. جدول ۱ نتایج بهینه حاصل از مطالعه ی اثر عوامل شیمیایی و دستگاهی بر روی علامت تجزیه ای را نشان می دهد.

شماره	عوامل فیزیکی و شیمیایی	سطح بهینه
۱	غلظت محلول زعفران	۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر
۲	غلظت هیدروکلریک اسید	۲ مول بر لیتر
۳	سرعت پمپ	۳ میلی لیتر بر دقیقه
۴	طول واکنشگاه	۵۰ سانتی متر
۵	حجم نمونه تزریقی	۱۰۰ میکرولیتر

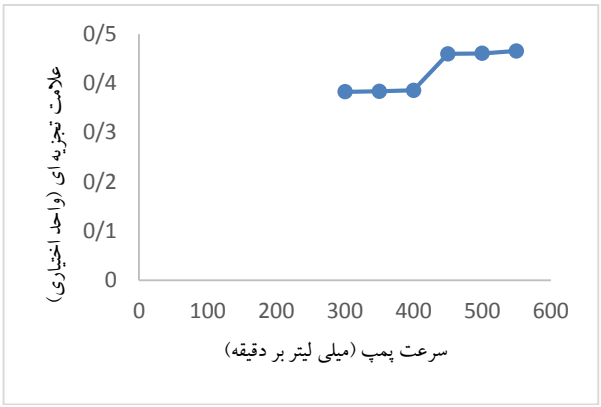
جدول ۱-مطالعه ی عوامل فیزیکی و شیمیایی بر روی علامت تجزیه‌ای



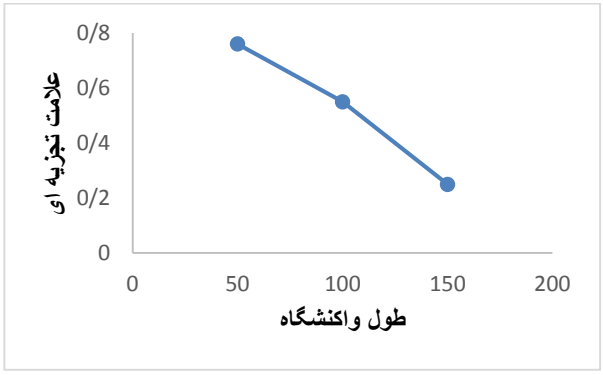
نمودار ۲ مطالعه ی اثر غلظت زعفران. شرایط: غلظت نیتریت ۱ میکروگرم بر میلی لیتر ، غلظت اسید ۱/۲مول بر لیتر ، سرعت پمپ ۲/۹۹میلی لیتر بر دقیقه ، طول واکنشگاه ۵۰سانتی متر ، حجم نمونه تزریقی ۱۰۰میکرولیتر



نمودار ۳ مطالعه ی اثر غلظت هیدروکلریک اسید. شرایط: غلظت زعفران ۱۰۰میکرو گرم بر میلی لیتر، نیتریت ۱ میکروگرم بر میلی لیتر ،سرعت پمپ ۲/۹۹میلی لیتر بر دقیقه ، طول واکنشگاه ۵۰سانتی متر ، حجم نمونه تزریقی ۱۰۰میکرولیتر



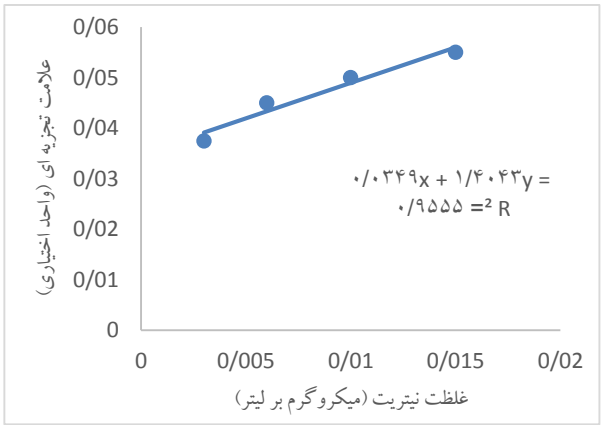
نمودار شماره ٤ مطالعه ی اثر سرعت جریان محلول. شرایط: زعفران به غلظت ۱۰۰میکروگرم بر میلی لیتر ، غلظت هیدروکلریک اسید ۲ مول بر لیتر ، طول واکنشگاه ۵۰ سانتی متر ، حجم نمونه تزریقی ۱۰۰ میکرولیتر ، غلظت نیتریت ۱میکروگرم بر میلی لیتر



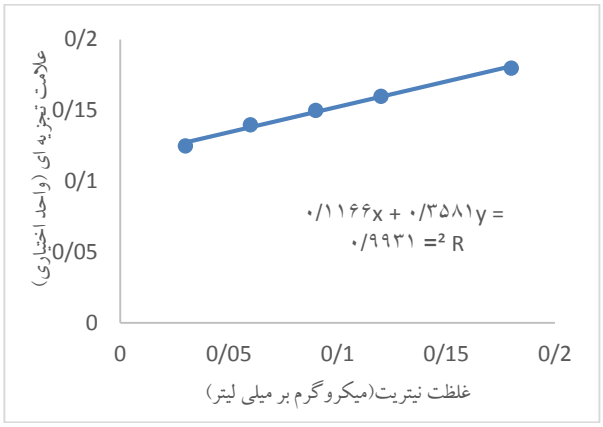
نمودار شماره ۵ مطالعه ی اثر طول واکنشگاه. شرایط: زعفران ۱۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر ، هیدروکلریک اسید ۲مولار ، سرعت پمپ (۲/۹۹ میلی لیتر بر دقیقه) ، نیتریت یک میکرو گرم

ارقام شایستگی

در شرایط بهینه شده متغیرهای شیمیایی و دستگاهی، منحنی درجه بندی برای حصول ناحیه ی غلظتی خطی و حساسیت درجه بندی، انحراف معیار نسبی برای به دست آوردن میزان دقت روش و مقدار حداقل غلظت قابل اندازه گیری برای بیان حد تشخیص سامانه تجزیه ای پیشنهادی، مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شماره های ۶و ۷منحنی های درجه بندی را در دو ناحیه غلظتی نشان می دهد. بر اساس این داده ها محدوده ی خطی پویا در فاصله های غلظتی(۰/۰۱۵-۰/۰۰۳) میگروگرم بر میلی لیتر با حساسیت ۱/۴۰و (۰/۰۱۸-۰/۰۰۳) میکروگرم بر میلی لیتر با حساسیت ۰/۳۶ حاصل شده است. .

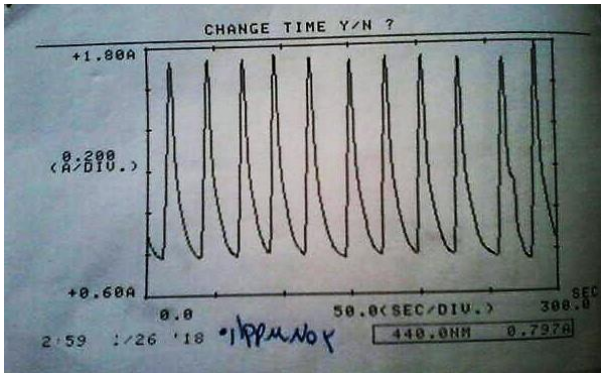


نمودار شماره٦منحنی درجه بندی در ناحیه غلظتی ۰/۰۰۳ الی ۰/۰۱۵ میکروگرم بر میلی لیتر. شرایط: غلظت محلول زعفران ۱۰۰میکروگرم بر میلی لیتر ، محلول هیدروکلریک اسید ۲مول بر لیتر ، سرعت پمپ ۲/۹۹میلی لیتر بر دقیقه ، طول واکنشگاه ۵۰سانتی متر ، حجم نمونه تزریقی ۱۰۰میکرولیتر



نمودار شماره۷ منحنی درجه بندی در ناحیه ی غلظتی ۰/۰۳-۰/۱۸ میکروگرم بر میلی لیتر. شرایط: غلظت محلول زعفران ۱۰۰میکروگرم بر میلی لیتر ، محلول هیدروکلریک اسید ۲مول بر لیتر ، سرعت پمپ ۲/۹۹میلی لیتر بر دقیقه ، طول واکنشگاه ۵۰سانتی متر ، حجم نمونه تزریقی ۱۰۰میکرولیتر

بر اساس نسبت علامت به نوفه برابر ۳، حد تشخیص روش برابر۰/۰۰۶۴۲میکروگرم بر میلی لیتر حاصل شده است. انحراف معیار نسبی در اندازه گیری تکراری نیتریت با غلظت ۰/۱میکروگرم بر میلی لیتر برابر ۱/۳۴درصد و با غلظت ۱ میکروگرم بر میلی لیتر برابر ۳/۴۹ درصد به دست آمده است. سرعت تجزیه در شرایط بهینه برابر ۱۲۰ تجزیه در هر ساعت قابل دستیابی است.



تصویر شماره ۸تکرارپذیری نیتریت به غلظت ۰/۱میکروگرم بر میلی لیتر در شرایط بهنه ی شیمیایی و دستگاهی

اثر حضور گونه های شیمیایی همراه محلول آنالیت بر میزان علامت تجزیه ای مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۲ نتایج حاصل از این بررسی را نشان می دهد[۴].

جدول ۲ اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری نیتریت در شرایط بهینه شده شیمیایی و دستگاهی.

گونه های شیمیایی	حدتحمل(*W*Ion/*W*nitrite)
آلومینیم، باریم ، نیکل ، روی، کبالت ، سرب تیوسولفات ، کربنیک اسید ، کربنات ، سولفات ، تیوسیانید فسفریک اسید ، فسفات ، یدات کربوکسیلیک اسید ،کادمیوم ، فلورید ،	>۱۰۰۰
اگزالات	۸۰۰
استرانسیم	۵۰۰
آمونیوم	۴۰۰
سیانید	۳۰۰
نقره ، دی کرومات ، مس	۷۰
ید ، سولفات	۵
برمید ، تیوسولفات	۱

نتیجه‌گیری

دراین پژوهش از روش تزریق جریان معکوس به وسیله ی طیف نورسنج شیمادزو برای ثبت طیف در ناحیه ی مرئی و اندازه گیری علامت تجزیه ای محلول ها در طول موج بیشینه ۴۴۰ نانومتر استفاده شد. تاثیر عوامل موثر مورد بررسی قرار گرفت .مشاهده شد که غلظت محلول زعفران ، هیدروکلریک اسید ، سرعت

پمپ ، طول واکنشگاه و حجم نمونه تزریقی بر روی علامت تجزیه ای تاثیر گذار است . همچنین این روش حساس ، ساده و سریع برای اندازه گیری آنیون نیتریت است که امکان اندازه گیری مقادیر بسیار کم گونه مورد نظر را فراهم می کند. به دلیل ایجاد آلودگی و پساب تولیدی کمتر روشی کاملا سبز و منطبق بر مسائل زیست محیطی شده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از گروه شیمی دانشگاه زنجان برای حمایت های مالی انجام گرفته برای کار تحقیقاتی حاضر تقدیر و تشکر می نمایند.

منابع

[1] M. F. Mousavi, A. Jabbari, S. Nouroozi, "A Sensitive Flow Injection Method for Determination of Trace amounts of Nitrite " Talanta, 1998, **45**, 1247-1253.

[2] parker,s.p., "Encyclopedia of chemistry" Mcgraw-Hill , p 657(1983)

[3] www.ngdir.ir/minemineral

[4] S. Nouroozi**,** R. Mirshafian, "Flow Injection Kinetic Spectrophotometric method for the Determination of trace amounts of Nitrite " Talanta**,** 2009, **79,** 1149-1153.

Reverse flow injection analysis of trace amounts of nitrite using saffron as natural reagent

Masoumeh Aghamohammadi, Siavash Nouroozi*

Department of Chemistry, faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan,۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱, Iran

E-mail: s.nouroozi@znu.ac.ir aghamohammadimasoumeh@gmail.com

Abstract:

Monitoring and determination of nitrite ion is very important because of its environmental impacts and many agricultural and food industries applications and also as a precursor regent in the formation of cancer in human bodies. Current study aided to propose and develop a new, safe simple and inexpensive automatic method for the determination of nitrite ions by reverse Flow Injection Analysis (rFIA) which decreases effectively consuming of the reagents in the green analytical method. The method is based on the reaction of the nitrite ion with saffron as natural reagent in acidic media. The reaction process is monitored via visible photometer in the wavelength of 440 nm. The influences of chemical and instrumental variables in the special rFIA manifold were studied and optimized. In the optimal conditions, the calibration curve is linear in the concentration ranges of 0.003 to 0.015 ppm with the sensitivity of 1.4 and 0.03 to 0.18 ppm with the sensitivity of 0.36. RSD for repetitive determination of 1.0 and 0.1 ppm nitrite ion were obtained as 6.35 and 1.79. In the optimum conditions more than 120 analyses per one hour can be analyzed by the developed method. This method was also applied for the determination of nitrite content in the tap and river water as real samples with satisfactory results.

Keywords: Reverse Flow Injection Analysis, Saffron, Nitrite, Spectrometry.

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
6-5 شهریور 1396، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

سنتز و شناسایی ذرات هیبریدی لیگنین/سیلیکا

سحر توکلی[1]، هدی احمدی[1]، مهدی عبداللهی[*1]

1- گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

* نویسنده مسئول : abdollahim@modares.ac.ir

چکیده: *امروزه لیگنین به عنوان دومین پلیمر فراوان در طبیعت کاربردهای بسیار گسترده‌ای پیدا کرده است. به منظور گسترش کارکرد لیگنین، اصلاحات مختلفی بر روی آن صورت می‌گیرد. یکی از رایج ترین روش‌های اصلاح لیگنین، ایجاد هیبرید لیگنین/ سیلیکا می‌باشد. در کار پیش رو، ابتدا نانوذرات لیگنین با روش تغییر سریع pHمحلول اسیدی لیگنین بومی استخراج و خالص سازی شده از مایع سیاه آن سنتز شد. سپس با استفاده از روش سل- ژل از نانوذرات لیگنین (LNP)، ذرات هیبریدی لیگنین/ سیلیکا (LSH) سنتز شد. مورفولوژی و اندازه مواد سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراکندگی نور پویا (DLS) بررسی شد. نتایج نشان دادند که اندازه ذرات سنتز شده در مقیاس 200-90 نانومتر می‌باشد و با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه(FTIR) تشکیل هیبرید لیگنین / سیلیکا تأیید شد.*

واژه‌های کلیدی: *لیگنین، سیلیکا، ذرات هیبرید لیگنین/سیلیکا، سل-ژل.*

مقدمه

لیگنین دومین پلیمر طبیعی فراوان بعد از سلولز در دنیاست که از طریق فرایندهای بیوسنتز منحصر به فردی در طبیعت ساخته می‌شود. این ترکیب به عنوان یک ماده ارزان، غیرسمی و زیست تخریب پذیر، جایگزین خوبی برای پلی ال‌های بر پایه نفت می‌باشد. با در نظر گرفتن منابع محدود انرژی‌های فسیلی، تقاضا برای منابع تجدیدپذیر انرژی‌هایی که منشا گیاهی دارند، افزایش یافته است. بنابراین استفاده از لیگنین در مقیاس بالا به عنوان یک منبع وسیع و قابل بازیافت در صنایع مختلف به یک موضوع جدی تبدیل شده است[1]. در چند دهه گذشته، مقالات زیادی در رابطه با توسعه لیگنین منتشر شده که بیشتر در ارتباط با اصلاح شیمیایی لیگنین بوده است. بنابراین بر اساس خواص مورد نظر و ویژگی‌های ساختاری لیگنین، راه‌های متفاوتی برای اصلاح شیمیایی لیگنین به کار گرفته می‌شود[2].

به منظور افزایش پایداری حرارتی و مکانیکی لیگنین، اصلاحاتی بر روی آن انجام می‌گیرد؛ یکی از رایج ترین روش-های اصلاح لیگنین، ایجاد هیبرید لیگنین/ سیلیکا است. به‌منظور ایجاد این هیبرید روش‌های مختلفی از جمله سل- ژل و پیوندزنی وجود دارد[3]. سیلیکا یک ترکیب معدنی شناخته شده است که به علت خواصی از جمله مقاومت شیمیایی بالا، سختی، تخلخل و قابل اصلاح بودن، در کاربردهای متعددی مورد استفاده قرار می-گیرد. سیلیکا را می‌توان با ترکیبات معدنی و آلی بسیاری ترکیب کرده و خواص شیمی فیزیکی جدیدی بدست آورد و محدوده کاربرد آن را وسعت بخشید. در مقالات نمونه‌های موفق از ترکیب سیلیکا با سایر اکسیدهای معدنی، یون‌های فلزی یا پلیمرها دیده می‌شود. اخیرا توجه زیادی بر روی امکان بدست آوردن بیومتریال‌های چند عاملی از ترکیب سیلیکا با پلیمرهای طبیعی مانند لیگنین و مشتقات آن شده است. محصولات بدست آمده از

این روش دارای مساحت بالا، پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی بالا هستند. در نتیجه ساخت هیبرید لیگنین/سیلیکا باعث افزایش پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی لیگنین شده و محدوده کاربرد آن را گسترش می‌دهد[4].

بخش تجربی

مواد

لیگنین بومی به صورت مایع غلیظ سیاه‌رنگ[1] از کارخانه کاغذسازی چوکا تهیه شد و سپس در هیدروکلریک اسید رقیق با pH حدود 3 رسوب داده شد و سپس در تتراهیدروفوران[2] حل شده و شستشو داده شد[5]. محلول استاندارد 0/1 نرمال هیدروکلریک اسید به عنوان تیترازول از شرکت مرک خریداری شد. سدیم هیدروکسید و نیتریک‌اسید برای تهیه نانوذرات لیگنین، تترااتیل‌ارتوسیلیکات[3] برای تهیه هیبرید لیگنین/سیلیکا، امولسیفایر پلی‌اکسی‌اتیلن (10) اکتیل فنیل اتر تریتون (X-100)[4]، تولوئن، متانول و اتانول به عنوان حلال از شرکت مرک خریداری شد.

سنتز ذرات هیبریدی

2 گرم لیگنین بومی شست‌وشو داده‌شده به همراه 15 میلی‌لیتر آب مقطر برای مدت 20 دقیقه هم‌زده شد. 5 میلی لیتر از محلول 1 مولار سدیم هیدروکسید در سهم‌های 0.5 میلی‌لیتری به مخلوط آب و لیگنین در حال هم‌خوردن اضافه شد و زمان کافی برای رسیدن به تعادل در هر مرحله داده‌شد. در مرحله بعدی 0.98 میلی لیتر از محلول 1 مولار سدیم هیدروکسید در سهم‌های 0.1 میلی لیتری با زمان تعادل کافی به مخلوط اضافه شد. سپس 3 میلی لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شد. pH محلول به محدوده قلیایی رسید. این محلول با آب مقطر به محلول 0.05 درصد وزنی رقیق شد. بلافاصله پس از رقیق سازی، به سرعت اسید نیتریک 0.25 مولار به مخلوط اضافه شد و pH به محدوده اسیدی کاهش یافت. ذرات رسوب کرده در این مرحله به مدت 48 ساعت در درمای 80 درجه سانتیگراد در آون معمولی خشک شده و سپس در دمای 50 درجه سانتیگراد به مدت 8 ساعت در آون خلا قرار داده شدند تا رطوبت کاملا خارج گردد.

در این روش، ذرات هیبریدی لیگنین/ سیلیکا به صورت درجا با فرایند سل-ژل ساخته می‌شود. ابتدا آب مقطر به همراه اتانول و عامل سطح فعال (تریتون X-100) در بالن ته گرد ریخته شد و به مدت 15 دقیقه در دمای 30 درجه سانتیگراد هم‌زده شد. سپس نانوذرات لیگنین به مخلوط اضافه شده و برای 15 دقیقه دیگر هم‌زده شد. pH مخلوط با استفاده از هیدروکلریک اسید در محدود 4-3 نگه داشته شد. در مرحله بعدی تترااتیل اورتوسیلیکات به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه گشت. واکنش در دمای 40 درجه سانتیگراد به مدت 48 ساعت ادامه پیدا کرد. محصول نهایی در دمای 60 درجه در آون معمولی به مدت 2 ساعت و در آون خلا در همان دما و به مدت 6 ساعت خشک شد.

شناسایی

شناسایی ساختار ومورفولوژی و اندازه مواد سنتز شده با استفاده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، پراکندگی نور پویا (DLS) انجام گرفت.

نتایج و بحث

طیف FT-IR دو نمونه نانوذرات لیگنین، هیبرید لیگنین/ سیلیکا در ناحیه عدد موجی بین $400\ cm^{-1}$ تا $4000cm^{-1}$ در شکل 1 نشان داده شده است. ویژگی اصلی نمونه‌ها در هر دو طیف، پیک‌های شاخص حلقه آروماتیکی در اعداد موجی حدود $1460\ cm^{-1}$ و $1600\ cm^{-1}$ است. در تمام طیف‌ها، پیک‌های ظاهرشده در محدوده حدود $3350cm^{-1}$ تا $3450cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH) و پیک‌های ناحیه $2850\ cm^{-1}$ تا $3000cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی کربن-

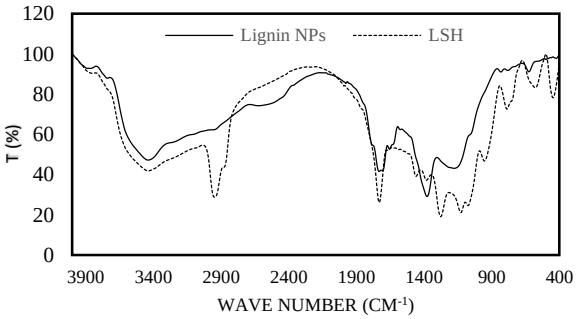
[1]- Black Liquor

[2] - Tetrahydrofuran

[3] - Tetraethylorthosilicate

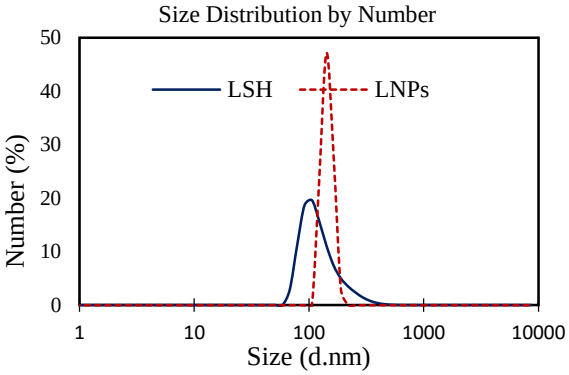
[4]- Polyoxyethylene(10) octylphenyl ether (Triton X-100)

هیدروژن (C-H) به عنوان مثال گروه‌های متوکسیل، متیل و متیلن نمونه‌ها است. نوار جذبی ظاهرشده در $1710cm^{-1}$ مربوط به گروه کربونیل در گروه کربوکسیلیک لیگنین است. همچنین، پیک پهن در ناحیه $3000cm^{-1}$ تا $3500\ cm^{-1}$ مربوط به هیدروکسیل موجود در گروه کربوکسیلیک اسید است. نوارجذب نمونه هیبرید لیگنین/ سیلیکا در محدوده عدد موجی پایین مرتبط به نوسانات وکشش متقارن و نامتقارن باند Si-O-Si در عددموجی cm^{-1} 452، 790، 1068 دیده می‌شود. پیک cm^{-1} 1068 با پیک cm^{-1} 1200-1000 مربوط به باند C-O-C همپوشانی دارد اما پیک‌های cm^{-1} 452 و790 تأییدی برتشکیل هیبرید لیگنین/سیلیکا است.



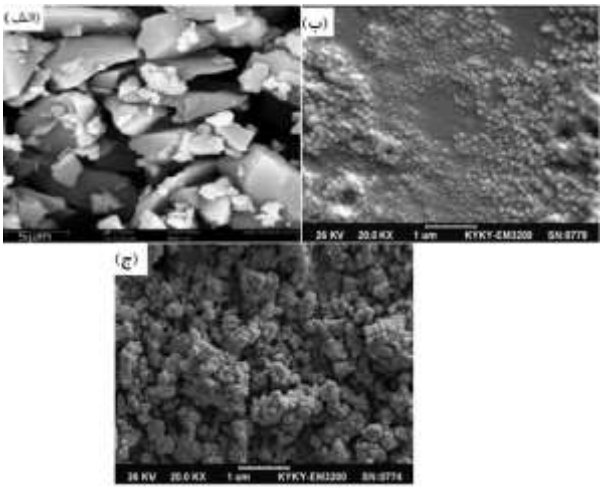
شکل 1- طیف FT-IR نانوذرات لیگنین و ذرات هیبریدی لیگنین/ سیلیکا

به منظور بررسی اندازه نانوذرات لیگنین و ذرات هیبریدی لیگنین/ سیلیکا از آزمون تفرق نور پویا استفاده شد. نتایج آزمون شامل نمودارهای توزیع اندازه ذرات بر حسب شدت و تعداد ذرات در شکل 2 نشان داده شده است. از نمودارها دیده می‌شود که اندازه نانوذرات لیگنین و ذرات هیبریدی لیگنین سیلیکا در بازه 90 تا 200 نانومتر هستند. در منحنی مربوط به توزیع بر حسب تعداد ذرات دیده می‌شود که اندازه نانوذرات لیگنین بیشتر از ذرات هیبریدی لیگنین/ سیلیکا هستند که این امر ناشی از کلوخه شدن نانوذرات لیگنین می‌باشد.



شکل 2- منحنی توزیع اندازه نانوذرات لیگنین و ذرات هیبریدی لیگنین/ سیلیکا بر حسب تعداد

بررسی مورفولوژی و اندازه لیگنین، نانوذرات و نانوذرات هیبریدی سنتزشده با استفاده از SEM انجام شد. تصاویر SEM از دو نمونه نانوذره ونانوذرات هیبریدی در شکل 3 نشان داده شده است. با مقایسه اندازه ذرات در دو نمونه (الف) و (ب) مشاهده می‌شود که سنتز نانوذرات لیگنین با روش بیان شده موفقیت آمیز بوده است. نتایج حاصل از پراکندگی نور پویا (DLS) نیز تأیید کننده نتایج تصاویر SEM است. شکل (ج) مربوط به نمونه هیبرید لیگنین/سیلیکا است. مقایسه تصاویر ذرات هیبریدی با تصویر نانوذرات لیگنین نشان می‌دهد که ذرات هیبریدی دارای قطر بیشتر بوده و سطح آنها ناهموار و کلوخه‌ای شده‌است.



شکل 3- تصاویر SEM از نمونه‌های الف) لیگنین ب) نانوذرات لیگنین و ج)LSH

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آزمون‌های SEM و DLS مشاهده شد روش تغییر سریع pH از محیط قلیایی به محیط اسیدی منجر به سنتز ذرات کروی شکل لیگنین در مقیاس 200-90 نانومتر می‌شود. با استفاده از نانوذرات لیگنین وروش سل-ژل و عامل سطح فعال تریتون X-100، هیبرید لیگنین/ سیلیکا نیز در مقیاس نانو وکروی شکل سنتز شد.

منابع

[1] L. Yang, X. Wang, Y. Cui, Y. Tian, H. Chen, and Z. Wang, "Modification of renewable resources-lignin-by three chemical methods and its applications to polyurethane foams," J.*Polym. Adv. Technol.*, vol. 25, no. 10, pp. 1089–1098, **2014**.

[2] V. J. H. Sewalt, W. G. Glasser, and K. a Beauchemin, "Lignin Impact on Fiber Degradation . 3 . Reversal of Inhibition of Enzymatic Hydrolysis by Chemical Modification of Lignin and by additives," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, pp. 1823–1828, **1997**.

[3] Rabih Saad, "Grafting of lignin onto nanostructured silica SBA-15: preparation and characterization," *Journal of Porous Material*, vol. 20, pp. 227-233, **2013**.

[4] Ł. K. Magdalena Nowacka, "Dispersive evaluation and surface chemistry of advanced, multifunctional silica/lignin hybrid biomaterials," *Central European Journal of Chemistry*, vol. 11, pp. 1860-1873, **2013.**

[5] Kim Y., Youe W., Kim S., Lee O. and Lee.S, Preparation of a Thermoplastic Lignin-Based Biomaterial Through Atom Transfer Radical Polymerization, *Acta Polym.*, **38**, 263–270, **2015**.

Synthesis and Characterization of Lignin/Silica Hybrid Particles

Sahar Tavakkoli[a], Hoda Ahmadi[a], Mahdi Abdollahi*[a]

[a] *Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.*

Abstract*:*

Nowadays as the second most abundant polymer in nature, lignin has been found widely uses. In order to increase the functions of the lignin, various modifications are being made on it. One of the most common methods of lignin modification is preparation of the lignin/silica hybrids. In the present work, lignin nanoparticles were first synthesized using a rapid pH-shift method on the native lignin extracted and purified from its black liquor. Then, Lignin/silica particles (LSH) were synthesized using a sol-gel method from lignin nanoparticles (LNP). The morphology and size of the synthesized materials were studied using scanning electron microscopy (SEM) and dynamic light scattering (DLS). The results indicated that the size of synthesized particles was at a range of 90-200 nm. In addition, the formation of the lignin/silica hybrid was confirmed using Fourier transform infrared spectrometry (FTIR).

Keywords: Lignin, Silica, Lignin/Silica Hybrid Particles, Sol-Gel.

*Corresponding author: abdollahim@modares.ac.ir

تهیه و بررسی خاصیت فوتوکاتالیزوری نانولوله‌کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید

محمدرضا الهی فرد *

عضو هیات علمی گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه اردکان، بلوار آیت الله خاتمی اردکان ،یزد، ایران

چکیده:

نانو لوله های کربنی پوشش داده شده با اکسید تیتانیوم به روش رسوب دهی ساخته شده و توسط روش های BET و XRD آنالیز شد.نتایج XRD حضور فازهای آناتاز و روتیل را در کامپوزیت تایید نمود و نتایج BET مساحت سطح بسیار بالای کامپوزیت ساخته شده را نشان میدهد. سپس تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ اسید بلو ۹۲ به عنوان شاخص از آلایندگی زیست محیطی توسط کاتالیزور ساخته شده در نور UV بررسی شد. نتایج نشان داد که کاتالیزور ساخته شده فعالیت بالایی را در حذف رنگ از خود نشان می دهد و همچنین نتایج فعالیت فوتوکاتالیزور در غلظت های مختلف رنگ نشان داده است افزایش غلظت رنگ همیشه با افزایش سرعت تخریب رنگ و یا افزایش بازدهی همراه نمی باشد، بلکه اگر غلظت رنگ از حد معینی بیشتر شود وضعیت برعکس خواهد شد. در این کار بهترین غلظت اولیه برای رنگ ppm ۲۰ تعیین شد.

واژه های کلیدی: *نانو لوله های کربنی ، اکسید تیتانیوم ، تخریب فوتوکاتالیزوری، رنگ اسید بلو ۹۲*

مقدمه

خصوصیات منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی مانند ساختار، پایداری شیمیایی، خصوصیات مکانیکی و الکترونیکی، کاربردهای بسیاری را برای آنها در زمینه‌های مختلف تکنولوژی و علمی ایجاد نموده است [۱]. نانولوله‌های کربنی از لحاظ رسانایی الکتریکی بسته به ساختار و آرایش اتمی هم می‌توانند مانند فلزات و هم به‌عنوان نیمه‌هادی عمل کنند [۲و۳]. در تئوری، نانولوله‌های کربنی که خواص فلزی دارند، می‌توانند دانسیته جریان الکتریکی بیش از ۱۰۰۰ بار قوی‌تر از فلزاتی مثل نقره و مس داشته باشند. بواسطه تقارن و خواص الکتریکی استثنائی گرافن ، ساختار یک نانولوله قویاً بر روی خواص الکتریکی آن تأثیر می‌گذارد. نانولوله‌های تک یا چند دیواره وابسته به نوع پیچش آن‌ها به صورت فلز یا نیمه‌هادی رفتار می‌کنند. نانولوله‌های کربنی بواسطه ویژگی‌های منحصر به فرد، دارای پتانسیل بالایی در کاربردهای آینده در علم مواد، بیوتکنولوژی، الکترونیک و شیمی هستند. قدرت مکانیکی و چکش‌خواری بالا دارند. وجود پیوند کووالانسی در نانولوله‌های کربنی باعث قدرت کششی بالا در آنها شده است. گزارشی در

* نویسنده مسئول Email: mrelahifard@ardakan.ac.ir

سال ۲۰۰۰ قدرت کششی معادل GPa ۶۳ را برای نانولوله تک دیواره نشان می‌دهد. قابل ذکر است که فولاد قدرت کششی برابر GPa ۲/۱ دارد.

از طرفی دیگر در سال‌های اخیر نانوساختارهای اکسید فلزی به علت ویژگی‌های جالب توجه فیزیک وشیمیایی بسیار مورد استفاده محققین قرار گرفته است. در این بین تیتانیوم اکسید به علت ویژگی‌های فیزیکی، نوری و الکتریکی مناسب بسیار مورد توجه دانشمندان بوده است. نانوساختارهای تیتانیوم اکسید در بسیاری از تحقیقات از جمله حسگرهای گازی، پیل‌های خورشیدی، فتوکاتالیست و زیست‌حسگرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷-۴]. تیتانیوم اکسید اساساً جزء مواد زیست سازگار و دوست‌دار محیط زیست بوده و به‌عنوان بستری برای تثبیت زیست‌مواد [۹ و ۸]، کاربرد در فتوشیمی [۱۲-۱۰] و الکتروشیمی بسیار مورد علاقه محققین بوده است. اخیراً بائو و همکارانش به روش هیدروترمال یک لایه نانوتیتانیوم اکسید با تخلخل یکنواخت را با استفاده از پایه نانولوله‌های کربنی سنتز کردند [۱۳]. در این تحقیق نیز نانو لوله های کربنی پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید تیتانیوم تهیه شده و اثر فوتوکاتالیزوری آن روی تخریب رنگ اسید بلو ۹۲ بررسی شده است.

بخش تجربی

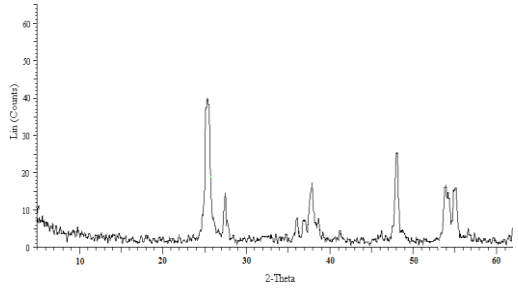
تهیه نانولوله‌کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید و بررسی اثر مقدار رنگ آزو

به منظور تهیه کامپوزیت مورد نظر، ابتدا مقدار ۰/۳ گرم از نانولوله‌کربنی چند دیواره در ۱۵ میلی‌لیتر ایزوپروپانول حل شده و به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه ماوراء صوت قرار داده شد تا سوسپانسیون پایداری به‌دست آید. سپس ۰/۷۵ گرم تترا‌ایزوپروپیل ارتوتیتانات به سوسپانسیون نانولوله‌کربنی اضافه شده و در حالی‌که محلول به شدت در حال هم خوردن (توسط همزن مغناطیسی) بود، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به‌صورت قطره قطره به آن اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در حال هم خوردن قرار داده شد تا تشکیل نانوذرات تیتانیوم اکسید بر روی نانولوله‌های‌کربنی به‌طور کامل انجام گیرد. با حرارت دادن مخلوط تا دمای $100^{o}C$ ایزوپروپانول از محیط حذف شده و رسوب حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای $300^{o}C$ کلسینه شد. نانوذرات تیتانیوم اکسید پوشش داده شده روی نانولوله‌های‌کربنی به اختصار TiO2-CNT نامیده شد.

برای بررسی تاثیر غلظت رنگ در فرایند فوتوکاتالیستی، محلولهایی با غلظت ۱۵،۲۰،۲۵و ۳۰ میلی گرم در لیتر(ppm) از رنگ اسید بلو ۹۲ تهیه شد. در یک نمونه آزمایش فوتوکاتالیزوری سنتی، ۰/۰۱ گرم از پودر فوتوکاتالیزور به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آلاینده با غلظت ۱۰ppm اضافه شد در حالی که مخلوط بر روی همزن مغناطیسی هم زده می‌شد. بررسی حذف آلاینده با دستگاه اسپکتروسکوپی UV-Vis از طریق کاهش غلظت در λ max نمونه‌های آلاینده دنبال شد. آزمایشات فوتوکاتالیستی در pH خنثی انجام گردید.

نتایج و بحث

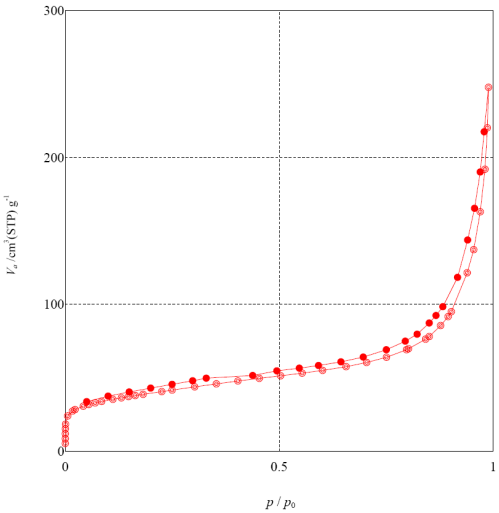
در شکل (۱) الگوی XRD نانولوله‌های کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید نشان داده شده است. وجود پیک‌های مشخصه تیتانیوم اکسید (در 2θ برابر با ۲۵/۰، ۲۷/۵، ۳۶/۰، ۳۸/۰، ۴۸/۰ و ۵۵/۰)، حضور هر دو فاز آناتاز و روتیل را تأیید می‌کند. بنابراین در طی فرایند انجام شده تشکیل نانوذرات تیتانیوم اکسید به خوبی بر روی نانولوله‌های کربنی صورت گرفته است.



شکل ۱- الگوی XRD نمونه نانولوله‌های کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید.

در شکل (۲) ایزوترم جذب و واجذب نمونه‌های نانولوله‌های کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌های جذب و واجذب، ایزوترم‌ها از نوع VI می‌باشد که بر طبق قرارداد آیوپاک بیانگر

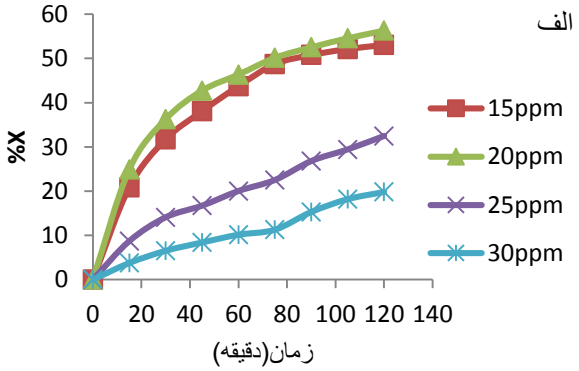
مواد مزوحفره می‌باشد. با توجه به توزیع اندازه حفرات (BJH)، میانگین اندازه حفرات ۱۰nm می‌باشد. مساحت سطح نانولوله‌های کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید، $۱۴۲m^2\ g^{-1}$ بدست آمده است. در مجموع سطح تهیه شده به علت تخلخل بالا، مساحت سطح خوب و اندازه حفرات مناسب قابلیت برای فعالیت بالای فوتوکاتالیستی را دارا می‌باشد.



شکل ۲- ایزوترم جذب و واجذب نانولوله‌های کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید.

انتظار می رود که اگر غلظت اولیه رنگ افزایش یابد احتمال واکنش بین مولکولهای رنگ و گونه های اکسنده افزایش یابد و این امر منجر به افزایش سرعت تخریب رنگ می گردد. دلیل این مشاهده این است که سرعت تخریب رنگ به احتمال تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل روی سطح کاتالیست و انجام واکنش بین مولکولهای رنگ و گونه های اکسنده بستگی دارد.

اما همانطور که در شکل۳ نشان داده شده است افزایش غلظت رنگ همیشه با افزایش سرعت تخریب رنگ و یا افزایش بازدهی همراه نمی باشد، بلکه اگر غلظت رنگ از حد معینی بیشتر شود وضعیت برعکس خواهد شد. دلیل این امر را می توان اینگونه بیان کرد که در غلظتهای بالای رنگ تولید رادیکالهای اکسنده روی سطح کاتالیست کاهش می یابد و این عمدتا به این خاطر می باشد که سایتهای فعال کاتالیست با مولکولهای رنگ اشغال می شود. همچنین می توان گفت که در غلظتهای بالای رنگ مقدار قابل توجهی از نور ماوراء بنفش توسط مولکولهای رنگ جذب می شود که این منجر به کاهش تولید رادیکالهای اکسنده از سطح فوتوکاتالیست می گردد.



شکل ۳- تخریب رنگ در غلظتهای اولیه مختلف توسط نانولوله‌های کربنی پوشش‌داده شده با نانوذرات تیتانیوم اکسید..

نتیجه‌گیری

در این کار نانو لوله های کربنی پوشش داده شده با اکسید تیتانیوم به روش رسوب دهی ساخته شده و توسط روش های BET و XRD آنالیز شد. سپس تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ اسید بلو ۹۲ به عنوان شاخص از آلایندگی زیست محیطی توسط کاتالیزور ساخته شده در نور UV بررسی شد. نتایج نشان داد که کاتالیزور ساخته شده فعالیت بالایی را در حذف رنگ از خود نشان می دهد و همچنین نتایج فعالیت فوتوکاتالیزور در غلظت های مختلف رنگ نشان داده است افزایش غلظت رنگ همیشه با افزایش سرعت تخریب رنگ و یا افزایش بازدهی همراه نمی باشد، بلکه اگر غلظت رنگ از حد معینی بیشتر شود وضعیت برعکس خواهد شد.

منابع

[1]. Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. **1993**, 363:603-605.

[2]. Aihara, J.; Jmabe, T.; Hosoya, H.; Aromatic character of graphite and carbon nanotubes. *Synth. Met.* **1994**, 641, 309-313.
[3]. Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2204-2206.

[4]. Yoriya, S.; Paulose, M.; Varghese, O.K.; Mor, G.K.; Grimes, C.A. Fabrication of Vertically Oriented TiO2 Nanotube Arrays Using Dimethyl Sulfoxide Electrolytes. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 13770-13776.

[5]. Roy, P.; Kim, D.; Paramasivam, I.; Schmuki, P. Improved efficiency of TiO2 nanotubes in dye sensitized solar cells by decoration with TiO2 nanoparticles. *Electrochem. Commun*. **2009**, 11, 1001-1004.

[6]. Kim, D.; Ghicov, A.; Albu, S.P.; Schmuki, P. Bamboo-Type TiO2 Nanotubes: Improved Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16454-16455.

[7]. Wu, G.; Wang, J.; Thomas, D.F.; Chen, A. F-doped flower-like TiO2 nanostructures with high photocatalytic activity. *Langmuir*. **2008**, 24, 3503-3509.

[8]. Mathur, S.; Erdemc, A.; Cavelius, C.; Barth, S.; Altmayer, J. Amplified Electrochemical DNASensing of Nanostructured Metal Oxide Filmsdeposited on Disposable Graphite Electrodes Functionalized by Chemical Vapor Deposition. *Sens. Actuat. B-Chem.* **2009**, 136, 432-437.

[9]. Durrant, J.R. Protein Adsorption on Nanocrystalline TiO2 Film: An Immobilization Strategy for Bioanalytical Devices. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 5111-5113.

[10]. Seo, D-W.; Sarker. S.; Deb Nath. N.C.; Choi, S.W.; Ahammad, A.J.S.; Lee, J.J.; Kim, W.G. Synthesis of a Novel Imidazolium-Based Electrolytes and Application for Dye-Sensitized Solar Cell. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 1483-1488.

[11]. Tian, M.; Wu, G.; Adams, B.; Wen, J.; Chen, A. Kinetics of Photoelectrocatalytic Degradation of Nitrophenols on Nanostructured TiO2 Electrodes. J. *Phys. Chem. C* **2008**, 112, 825-831.

[12]. Lucarelli, L.; Nadtochenko, V.; Kiwi, J. Environmental Photochemistry: Quantitative Adsorption and FTIR Studies during the TiO2-Photocatalyzed Degradation of Orange II. *Langmuir* **2000**, 16, 1102-1108.

[13]. Bao, S.-J.; Li, C.M.; Zang, J.-F.; Cui, X.-Q.; Qiao, Y.; Guo, J. New Nanostructured TiO2 for Direct Electrochemistry and Glucose Sensor Applications. Adv. *Funct. Mater*. **2008**, 18, 591-599.

Preparation and Consideration of Photocatalytic Properties of Carbon Nanotubes Coated with Titanium Oxide Nanoparticles

Mohammadreza Elahifard *

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ardakan University, ardakan, Yazd, Iran
Email: mrelahifard@ardakan.ac.ir

Abstract*:*

The carbon nanotubes coated with titanium oxide were prepared by sedimentation and analyzed by BET and XRD methods. The XRD results confirmed the presence of anatase and rutile phases in the composite, and the BET results highlighted the high surface area of the prepared composite. Then, the photocatalytic degradation of Acid Blue 92 was investigated as an indicator of environmental pollution by synthesized catalyst in UV light. The results showed that the produced catalyst exhibited high activity in color removal, as well as the results of photocatalysis activity at different concentrations of color. The increase of color concentration is not always associated with increasing color degradation rate or increase of efficiency, but if the concentration of the color will be higher than the specified level, the situation will be reversed. In this work, the best initial concentration was determined for the color of 20 ppm.

Keywords: Carbon nanotubes; Titanium oxide; Photocatalytic degradation; Acid Blue 92.

*Corresponding author: mrelahifard@ardakan.ac.ir

استفاده از نانورس در جذب رنگزای اسیدی روی کالا

نرجس گلپور* ، جواد مختاری

دانشگاه گیلان

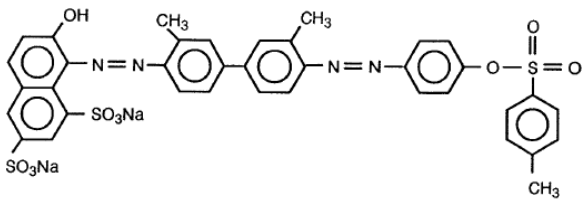
چکیده: *هدف از این مطالعه بررسی امکان استفاده از نانورس برای بهبود جذب رنگزای اسیدی روی کالا پرداخته می شود. با سه روش قبل ، بعد و حین رنگرزی ،نانورس بر روی کالا اعمال می‌شود. روش‌های علمی مورد استفاده در این پژوهش برای آنالیز نمونه‌ها، اسپکتروسکوپی انعکاسی، طیف مادون قرمز(FTIR) و UV_Visible می‌باشد.*

پیک‌های بدست آمده از طیف های مادون قرمز ،تغییرات شیمیایی را در گروهای عاملی پلی پپتیدی پارچه پشمی اعمال شده با نانورس در مقایسه با پارچه اعمال نشده ،نشان می‌دهد. همچنین نتایج بهبود خواص رنگرزی را در پارچه‌های عمل شده با نانورس نشان می دهد. نتایج حاکی از آن است که رنگرزی با اعمال نانورس قبل رنگرزی از دو روش دیگر از تاثیر بیشتری برخوردار است .

مقدمه

پشم از جمله الیاف پروتئینی است که در فرش و لباس مورد استفاده قرار می گیرد. پشم دارای مقادیر زیادی گروه های عاملی کربوکسیل ،آمین ،آمید و پیوند های دی سولفید می باشد. [۱].

بیشترین رنگزاهایی که تا کنون برای رنگرزی پشم مورد استفاده قرار گرفته اند رنگزاهای اسیدی هستند و اساس کار بر جذب اسید ها توسط پشم بیان شده اند . این رنگزاها در آب حل شده و به صورت آنیون در می آیند که با کاتیون پشم پیوند یونی را تشکیل می دهند[۲].



شکل(۱) رنگزای اسیدی میلینگ Cl Acid Red 114 [2]

تاکنون روش های زیادی برای اصلاح پارچه پشمی صورت گرفته است.از جمله این اصلاحات عبارت است از: تکمیل پارچه توسط نانو ذرات TiO2 [۳]و بخار دهی [۴] و پلاسما[۵]. در برخی مواقع این اصلاحات باعث آسیب در خواص فیزیکی و شیمیایی پشم شده است . در این پروژه ،هدف اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی پشم با استفاده از نانورس می‌باشد .

نانورس ها کانی هایی هستند که حداقل یکی از ابعاد آن هادر حد نانومتر می باشد.این نانومواد به عنوان پر کننده و افزودنی در پلیمرها برای ایجاد اثرات مختلف در آن ها استفاده می شود و مورد توجه محققین جهت تحقیق و توسعه قرار گرفته‌اند[۶]. نانورس به طور گسترده در نانوکامپوزیت ها، مواد ساختمانی، سیمان، کاغذ، رنگ، پلاستیک، مواد آرایشی و آفت کش ها با توجه به فراوانی و در دسترس بودن،قیمت پائین و دیگر خواص آن مورد استفاده قرار می گیرد[۷].

* نرجس گلپور:narjesgolpoor@yahoo.com

در این مطالعه به بررسی امکان استفاده از نانورس برای بهبود رنگزای اسیدی روی کالا پرداخته شده است. با سه روش قبل ، بعد و حین رنگرزی ،نانورس بر روی پارچه پشمی اعمال می شود.همچنین عمل آوری پارچه پشمی با نانوخاک رس برای بدست آوردن بهترین خصوصیات ممکن مانند ضد آتش کردن، بدست اوردن عمق رنگرزی بیشتر، افزایش استحکام می باشد .

بخش تجربی:

در این پروژه سه روش برای اعمال نانورس بر روی پارچه پشمی صورت می گیرد : ابتدا عمل آوری با نانورس و سپس رنگرزی پارچه عمل شده با نانورس، رنگرزی و اعمال نانورس به صورت همزمان، ابتدا رنگرزی پارچه پشمی و سپس اعمال نانورس بر روی آن.

-آماده سازی محلول نانورس:

دو غلظت ۰/۵و یک درصد از نانورس (۰/۵ و یک گرم از نانورس را در ۱۰۰ میلی لیتر آب) به مدت سه ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده می شود و سپس به مدت ۵ دقیقه دو محلول سونیکت می شود به منظور کاهش سایز ذرات نانورس صورت می گیرد .

-ابتدا عمل آوری با نانورس و سپس رنگرزی:

ابتدا پارچه به مدت ۳۰ دقیقه در محلول نانورس غوطه ور کرده و سپس بر روی پارچه های غوطه وری شده ،در فشارهای یک ،دو و سه بار عملیات پدینگ انجام می شود. بعد از انجام پدینگ پارچه را کاملا خشک کرده و به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور قرار داده تا افزایش وزن آن نسبت به حالت اولیه مشخص شود .

پارچه عمل آوری شده با نانورس بعد از عملیات پدینگ و خشک کردن با اسید استیک (5:PH)به نسبت L/R ، ۴۰/۱ ، بر روی هیتر قرار داده می‌شود و دردمای ۴۰درجه سانتیگراد رنگزای اسیدی ۱٪ را به آن اضافه کرده و به مدت ۲۰ دقیقه زمان داده می‌شود تا به دمای جوش برسد و حدود ۴۵ دقیقه در جوش باقی می ماند تا رنگزا بر روی کالا به خوبی تثبیت شود .

-رنگرزی و اعمال نانورس به صورت همزمان:

به محلولی که برای رنگرزی پارچه آماده شده است(اسید استیک در L/R،۴۰/۱)محلول ۰/۵ و یک درصد نانورس اضافه می شود و طبق پروسه قبل ،عملیات رنگرزی انجام می شود.

-ابتدا رنگرزی و سپس اعمال نانورس:

ابتدا پارچه‌ها طبق پروسه قبل با رنگزای اسیدی رنگرزی می شوند، بعد از خشک شدن کامل پارچه‌های رنگرزی شده ،آن ها را در محلول ۰/۵ و یک درصد نانورس به مدت ۳۰ دقیقه غوطه وری می‌شوند ،سپس در فشار یک ،دو و سه عملیات پد کردن بر روی پارچه رنگرزی شده انجام می‌شود.

نتایج و بحث:

از جمله آنالیز های صورت گرفته در بررسی نمونه های این پروژه می توان به FTIR ، UV- VISو اسپکتروسکوپی انعکاسی اشاره کرد .

- بررسی اثر نانورس در فرایند رنگرزی (اسپکتروسکوپی انعکاسی):

با توجه به هدف اصلی این پروژه ، ابتدا از طریق مقایسه طیف انعکاسی نمونه های رنگرزی شده ومقادیر K/S آن ها، به بررسی افزایش جذب رنگزای اسیدی بر روی پارچه پشمی با افزودن نانورس پرداخته می شود. برای محاسبه مقدارK/S از رابطه (۱)

* نرجس گلپور:narjesgolpoor@yahoo.com

استفاده می‌شود که R قابلیت انعکاس رنگ بر روی پارچه می-باشد[۸].

$$k/s= (1-R)^2/2R \qquad (1)$$

بررسی و نتایج حاصل از طیف انعکاسی نشان می دهد که در غیاب نانورس مقدار k/s، با افزایش غلظت رنگزا تا حد مشخصی افزایش می یابد. این در حالی است که نمونه های تکمیل شده با ۰/۵ و یک درصد نانورس همواره با افزایش غلظت رنگزا موجب افزایش جذب رنگزا و در نتیجه k/s خواهد شد. اما در نمونه تکمیل نشده با نانورس سایت های جذب رنگزا محدود می باشد ،بنابراین به سرعت اشباع شده و دیگر پذیرای درصد های بالاتر رنگزا نیست.

نتایج بدست آمده از مشخصه های رنگی به سه روش اعمال نانورس قبل، بعد و حین رنگرزی برای رنگزای ۱٪ و فشار ۱ بار در جدول امده است .

	غلظت نانورس(٪)	k/s
اعمال نانورس قبل رنگرزی	۰/۵	۷,۴۴
	۱	۸,۹۳
اعمال نانورس حین رنگرزی	۰/۵	۷,۰۴
	۱	۸,۰۷
اعمال نانورس بعد رنگرزی	۰/۵	۶,۰۳
	۱	۶,۰۵
نمونه شاهد	۰	۵,۹۴

جدول (۱) تاثیر نانورس در جذب رنگزا برای رنگزای ۱٪در فشار ۱بار

- ارزیابی درصد رمق کشی و درصد تثبیت رنگزا (UV-VISIBLE):

این آنالیز به منظور تاثیر پراکندگی نانورس روی ویژگی-های جذب رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور اندازه‌گیری درصد رمق کشی و درصد تثبیت رنگزا بر روی نمونه‌ها از دستگاه طیف سنج انتقالی مرئی – ماوراء بنفش استفاده شده است.

میزان جذب در محلول رنگرزی و پساب آن‌ها در سل-های پلاستیکی در محدوده ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر اندازه گیری شد.

با مقایسه درصد رمق کشی طبق رابطه (۲)برای نمونه هایی که با بدون نانورس رنگرزی شده‌اند (شاهد) و آن-هایی که با سه روش قبل ،حین و بعد از اعمال نانورس رنگرزی شده‌اند می توان به این نتیجه رسید که حضور نانورس سبب افزایش درصد رمق کشی شده است به طوری که افزایش غلظت نانورس تاثیر مثبتی در جهت افزایش این مقدار داشته است. حضور نانورس توانسته است میزان رنگزا را در پساب رنگرزی کاهش دهد.

$$E\% =(C_0-C_1)/C_0 \qquad (۲)$$

	نانورس(٪)	رنگزا (٪)	درصد رمق کشی
اعمال نانورس قبل رنگرزی	۰/۵	۱	۷۱,۶۷
	۱		۸۱,۹۹
اعمال نانورس حین رنگرزی	۰/۵	۱	۷۰,۵۶
	۱		۸۰,۲۴
اعمال نانورس بعد از رنگرزی	۰/۵	۱	۵۲,۱۲
	۱		۵۶,۱۳

* نرجس گلپور:narjesgolpoor@yahoo.com

بدون نانورس(شاهد)	۰	۱	۶۹,۹۳

جدول(۲) نتایج مربوط به درصد رمق کشی

- بررسی ویژگی ساختاری (FTIR):

این روش آنالیز به منظور بررسی ترکیبات شیمیایی پارچه مورد ارزیابی قرار می‌گیرد .طیف مادون قرمز از نانورس ،پارچه پشمی عمل نشده با نانورس و پارچه پشمی عمل شده با نانورس قبل از رنگرزی نشان می دهد که : تغییرات پیک مشاهده شده به دلیل تغییر در ترکیبات شیمیایی گروه های پپتدی پشم عمل شده با نانورس می باشد، که این امر به دلیل تعامل برخی از گروه های پپتید با سطح نانورس می باشد.

سطح نانورس دارای گروه های هیدروکسیل آزاد می باشد که با آمین های آزاد و گروه‌های کربوکسیلیک پشم تعامل پیدا می کند.

نتیجه گیری:

هدف این پروژه تحولی در اصلاح کالا و بهبود رنگزای اسیدی روی کالا است،به طوری که با اصلاح بار سطحی کالا سبب جذب بیشتر رنگزا و بهبود خواص رنگپذیری آن فراهم شد. برای این منظور از نانورس استفاده شد که به سه روش بر روی پارچه اعمال شد که در نتیجه باعث افزایش جذب رنگزای اسیدی بر روی پارچه شد . نتایج از انجام تست برای ارزیابی نمونه‌ها حاکی از آن است که روش اعمال نانورس قبل از رنگرزی از تاثیر بیشتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است .به طوری که هر چه بر غلظت نانورس افزوده می شد مقدار جذب بیشتری از رنگزا نیز بر روی کالا مشاهده شد. هر چه درصد نانورس مصرفی افزایش یابد، جذب رنگزا روی کالا افزایش و پساب آن کمتر می شود که باعث صدمه کمتری به محیط زیست می گردد.

مراجع:

[1] Rippon JA; The structure of wool. 2013,1-5.

[2]Duffield PA; Dyeing Wool with Acid and Mordant Dyes. 2013,205:28.

[3] Bozzi A; Yuranova T; Kiwi J; Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO 2-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2005,172(1):27-34.

[4] Xu W; Ke G; Wu J; Wang X; Modification of wool fiber using steam explosion. European polymer journal, 2006 ,42(9):2168-2173.

[5] Parvinzadeh M; Ebrahimi I; Influence of atmospheric-air plasma on the coating of a nonionic lubricating agent on polyester fiber. 2011,166(6):408-416.

[6] Uddin F; Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. 2008, 39(12):2804-2814.

[7] Wang KH; Choi MH; Koo CM; Choi YS; Chung IJ; Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. Polymer. 2001 ,42(24):9819-9826.

[8] Parvinzadeh Gashti M; Katozian B; Shaver M; Kiumarsi A; Clay nanoadsorbent as an environmentally friendly substitute for mordants in the natural dyeing of carpet piles. Coloration Technology. 2014 ,130(1):54-61.

* نرجس گلپور:narjesgolpoor@yahoo.com

Using nanoclay to absorb acid dye on the product

Narjes golpoor * , javad mokhtari

University of guilan

Abstract:

The aim of this work was to assess the possibility of using nanoclay for improve absorb of acid dye on product. product was treated with nanoclay by using three conventional methods of pretreatment (before dyeing), simultaneous dyeing with acid dye in the presence of nanoclay and aftertreatment (after dyeing). The scientific methods employed in this study included Fourier Transform-infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectrophotometry, reflectance spectrophotometry.

The intensity of the peaks in the Fourier Transform-infrared spectra of the nanoclay-treated wool indicated chemical changes in the polypeptide functional groups in the wool structure. Also result showed that improve dyeing properties of the nanoclay-treated wool. result exhibited higher dyeing properties on clay-pretreated samples compared with untreated wool.

Keyword: nanoclay, dyeing ,acid dye

*Corresponding author: narjesgolpoor@yahoo.com

* نرجس گلپور:narjesgolpoor@yahoo.com

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ۱۳۹٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تأثیر اسانس گیاه زوفا بر باکتری بوردتلاپروتوسیس

زهره آوخ*[۱]، سید محمد وحدت[۲]، علی اکبر مقدم نیا[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-استاد فارماکولوژی و سم شناسی، دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

چکیده: *گیاه زوفا از خانواده نعناعیان با گل هایی به رنگ آبی، صورتی یا سفید رنگ هست. زوفا دارای خواص ضد میکروبی است. در این تحقیق گیاه زوفا از شهرستان آمل در مازندران خریداری شد. باکتری بوردتلا پروتوسیس، باکتری هست که طی مدت زمان طولانی رشد می کند. محیط کشت مناسب برای این باکتری محیط کشت ژنگو است. روش دیسک برای تخمین خواص ضد بوردتلا پروتوسیس اسانس زوفا استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که حلال n-هگزان و DMSO که برای رقت سازی استفاده شد هاله عدم رشد ایجاد نکرد. همچنین آنتی بیوتیک پنی سیلین اثر قابل توجهی روی باکتری بوردتلا نشان نداد اما آنتی بیوتیک ازیترومایسین به هاله عدم رشد افزایش یافته نتیجه داد. علاوه بر این اسانس خالص زوفا حساسیت بیش تری نسبت به اسانس با رقت های مختلف بر روی باکتری داشت.*

واژه های کلیدی: *زوفا، ضدمیکروبی، بوردتلاپروتوسیس، نعناعیان*

مقدمه

در سرزمین ایران تنوع گنجینه گیاهی در حدود ۸۰۰ گونه است که از میان ۲۵۰۰ تا ۳۰۰۰ گونه آن دارویی است و بیانگر غنای فلور گیاهی کشور ایران است (جایمند و رضایی، ۱۳۸۵، سید یوسفی، ۱۳۹۲). گیاهان مورد استفاده در داروسازی،مراحل مختلفی را طی می کنند که این مراحل روی کیفیت و کمیت مواد مؤثره تأثیرگذار هستند. این مراحل شامل شرایط محیطی، نحوه جمع آوری، خشک کردن و انبارداری گیاهان کشت شده و گیاهان وحشی می باشد (فتاحی، ۱۳۸۹). اغلب گیاهان دارویی حاوی ترکیبات متنوع از جمله مواد لعاب دهنده، تانن، پلی ساکاریدها و بسیاری ترکیبات ناشناخته اند که اثرات مختلفی بر بدن انسان دارند (پرواز، ۲۰۰۶، روزنامه ایران). گیاهان دارویی و معطر حاوی ترکیبات شیمیایی ثانوی می باشند که علاوه بر اهمیت آن ها در بحث درمان، به عنوان چاشنی در صنایع غذایی، آرایشی، داروسازی و عطرسازی مصرف می شوند. همچنین به صورت

Zohre.a2015@gmail.com

مختلف، به عنوان آنتی پاتوژن در دفع پاتوژن های باکتریایی، قارچی، ویروسی، انگلی و جلوگیری از فساد مواد غذایی، نوشیدنی و چای های گیاهی، رنگ های طبیعی، ادویه (چاشنی غذایی) و غیره مصرف می شوند (اسماعیلی، ۱۳۹۳).
گیاه زوفا از خانواده نعناعیان با ارتفاع ۷۰-۵۰ سانتی متر و گل هایی به رنگ آبی، صورتی یا سفید رنگ هستند. زوفا دارای خواص ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی است (رولدان و همکاران، ۲۰۱۰). ترکیب اصلی اسانس زوفا شامل کامفن، پینوکامفن و ایزوکامفن، آلفا و بتا پینن، دیوزمین و هیسوپین است (امیدبیگی، ۱۳۷۹). این گیاه به خاطر خصوصیات ضدعفونی کننده، ضدسرفه و خلط آوری عمدتاً به عنوان یک گیاه معطر و دارویی استفاده می شود (محمدی میلاسی و روشندل، ۱۳۹۱). بوردتلاپروتوسیس باکتری کوکوباسیل گرم منفی شبیه هموفیلوس آنفولانزا است که باعث بیماری سیاه سرفه در انسان می شود. این باکتری در پلیت حاوی محیط مغذی و در دمای ۳۵ تا ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۳ تا ۷ روز در هوای مرطوب رشد می کند.

بخش تجربی

اسانس

گیاه زوفا در اوایل مرداد جمع آوری شد. اسانس زوفا به روش تقطیر با آب از بخش های هوایی توسط دستگاه کلونجر به مدت ۴-۳ ساعت به دست آمد. اسانس به دست آمده توسط حلال n-hexan از آب جدا شده و در دمای ۴+ درجه سانتی گراد نگهداری گردید (آنونیموس، ۱۹۹۸).

تهیه محیط کشت بردت ژنگو آگار

برای ساختن این محیط ۵۰ گرم پودر بردت ژنگو آگار را با ترازوی حساس وزن کرده، در ارلن مایر ریخته و با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده شد. پس از پوشانده شدن درب آن با پنبه و به جوش رساندن، اتوکلاو شد. سپس در محیط آزمایشگاه قرار داده تا کمی سرد شود و به آن ۵ میلی لیتر خون اضافه کرده و در شرایط سترون (کنار شعله یا هود) این محیط داخل پلیت تقسیم شد.

تهیه میکروارگانیسم فعال

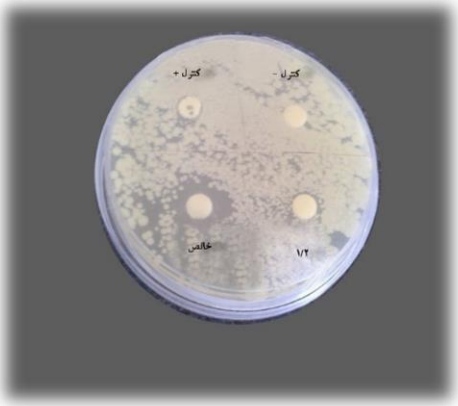
سویه استاندارد میکروبی بوردتلاپروتوسیس (IBRC-MNO= 10710، ATCC 15311) از مرکز ملی ژنتیک ایران تهیه شد. ابتدا باکتری بوردتلاپروتوسیس بر روی محیط کشت بردت ژنگو آگار کشت داده شد و بعد از انکوباسیون به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۳۷-۳۵ درجه سانتی گراد رشد کرد. سوسپانسیون تهیه شده از نظر کدورت با کدورت شاهد مک فارلند یکی بود. پس از این سوسپانسیون برای کشت میکروبی روی پلیت حاوی محیط کشت مولر هینتون آگار استفاده شد.

روش آزمایش

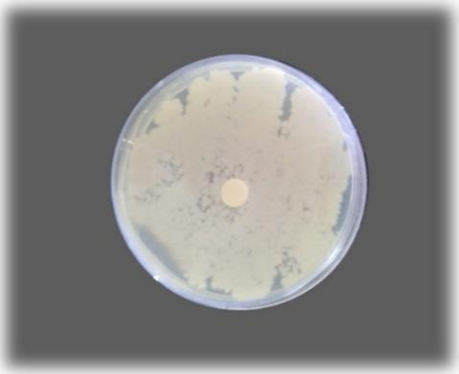
در این پژوهش از چهار دیسک استفاده شد. که دو دیسک آغشته به اسانس خالص و اسانس با رقت ۱/۲ است. دو دیسک دیگر، دیسک کنترل مثبت و کنترل منفی می باشد. این چهار دیسک بر روی پلیت حاوی محیط کشت مورد نظر قرار داده شد.

نتایج و بحث

نمایش دیسک ها و هاله های ایجاد شده بر روی محیط کشت در (شکل های ۱و۲) نشان داده شده است.
*دیسک آغشته به اسانس خالص، دیسک آغشته به اسانس با رقت ۱/۲، دیسک آنتی بیوتیک پنی سیلین (+)، دیسک آغشته به حلال DMSO (-)

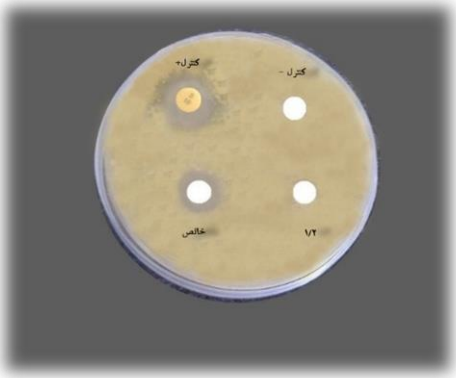


شکل ۱. مقایسه دیسک ها در چهار حالت

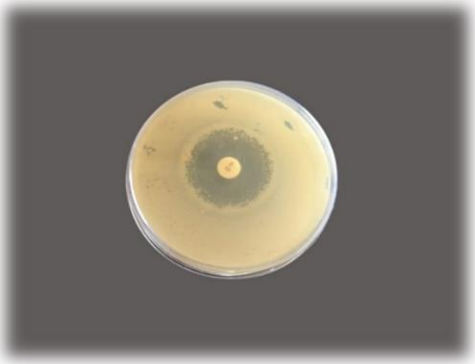


شکل ۲. دیسک گذاری کنترل مثبت. پنی سیلین

* دیسک آغشته به اسانس خالص، دیسک آغشته به اسانس با رقت ۱/۲، دیسک آنتی بیوتیک ازیترومایسین (+)، دیسک آغشته به حلال DMSO (-) در (شکل های ۳و۴) نشان داده شده است.



شکل ۳. مقایسه دیسک ها در چهار حالت



شکل ٤. دیسک گذاری کنترل مثبت. ازیترومایسین

نتیجه‌گیری

امروزه اسانس، عصاره و روغن خام گیاهان به عنوان مواد مغذی، به طور فزاینده ای در صنایع غذایی، دارویی و آرایشی- بهداشتی مورد توجه قرار گرفته است.

نتایج به دست آمده در این تحقیق حاکی از حساس تر بودن باکتری های گرم مثبت نسبت به باکتری های گرم منفی بوده است. به نظر می رسد که علت مقاومت بیش تر باکتری های گرم منفی به اسانس ها احتمالا پیچیدگی بیشتر مقاومت سلولی این ارگانیسم ها در مقایسه با غشای یگانه گلیکوپروتئینی اسیدتکوئیک باکتری های گرم مثبت است. همینطور همانطوریکه در (شکل های ۴-۱) نشان داده می شود، پنی سیلین اثری بر روی باکتری مولد سیاه سرفه ندارد در حالیکه ازیترومایسین اثر مثبت بر روی این باکتری نشان می دهد.

باکتری های گرم مثبت، آنتی بیوتیک های مناسب برای باکتری ها و بیماری ها می باشند. آنتی بیوتیک مناسب برای باکتری بوردتلاپروتوسیس ازیترومایسین است. همینطور اسانس خالص بر روی این باکتری حساسیت بیش تری نسبت به اسانس با رقت های مختلف دارد .

تقدیر و تشکر

سپاس به پیشگاه حضرت دوست که هرچه، هست از اوست!
سپاس از هنرمندان فرزانه « جناب آقای دکتر سید محمد وحدت و جناب آقای دکتر علی اکبر مقدم نیا».
سپاس از خیمه خوبی ها « پدر و مادر عزیزم». و سپاس از همه عزیزانی که از سر اغماض رخصت بردن نامشان را به ما ندادند که اگر حضورشان نبود، راه به جایی نمی بردم.

منابع

[۱] امید بیگی، رضا. رهیافت های تولید و فرآوری گیاهان دارویی، انتشارات آستان قدس رضوی، ۱۳۷۹، جلد سوم.
[۲] اسماعیلی، ابراهیم. بررسی اثر مرزه کوهی و زیره سبز بر مخمر کلویورومایسس مارکسیانوس در دوغ ایرانی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آیت الله آملی، گروه صنایع غذایی-شیمی مواد غذایی، ۱۳۹۳.
[۳] پرواز، روزنامه ایران، ۲۰۰۶.
[۴] جایمند، ک. رضایی، م. اسانس، دستگاههای تقطیر، روش های آزمون و شاخص های بازداری در تجزیه اسانس.انجمن گیاهان دارویی ایران،۱۳۸۵، چاپ اول، ص ۱-۳۵۰.
[۵] سید یوسفی، ل. اثرات اسانس اوجی بر رشد میزان باکتری کلستریوم و کپک آسپرژیلوس در کشک مایع صنعتی. رساله کارشناسی ارشد تکنولوژی مواد غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات آیت الله آملی. دانشکده صنایع غذایی و کشاورزی، ۱۳۹۲.
[۶] فتاحی، محمد، فتاحی، بهمن. مبانی گیاهان دارویی، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران،۱۳۸۹، چاپ اول، ۲۳-۲۴، ۴۸۶ صفحه.
[۷] محمدی میلاسی، رضوان، روشندل، پرتو. خصوصیات آنتی اکسیدان و محتوی فنلی کل در گیاه زوفا، همایش سراسری گیاهان دارویی، ۱۳۹۱.

[8] Anonymous. British Pharmacopoeia. Londan: HMSO, 1988, 137-138

[9] Roldan, L.P., Diaz, G.J., Duringer, J.M. Composition and antibacterial activity of essential oils obtained from plants of the Lamiaceae family against pathogenic and beneficial bacteria. *Rev Colomb Cienc Pecu*, 2010, 23, 451-461.

Effect of hyssopus officinalis essential oil on bordertella pertussis

Zohreh Avakh[*1], Mohammad Vahdat[2], Ali Akbar Moghadam niya[3]

1-Master of Phytochemistry, Ayatollah Amoli, Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran.
2-Associate Professor Organic Chemistry, Ayatollah Amoli, Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran
3-Professor of Pharmacology and Toxicology, Department of Medicine the Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

Abstract*:*

Hyssopus officinalis plant is a lamiaceae family with blue, pink or white flowers. Hyssopus officinalis has anti-microbial properties. In this research, Hyssopus officinalis plant was purchased from Amol City in Mazandaran. Bordetella protosis bacteria is a bacterium which grows over a long time. The proper culture medium for this bacterium is the Zengo culture medium. The disk method was used to evaluate the anti-bordertella pertussis properties of Hyssopus officinalis essential oil. The obtained results depicted that DMSO and n-hexane solvent which were used for dilution did not create zone inhibition. In addition, Penicillin antibiotics did not show significant effect on Bordetella bacteria; but, Erythromycin antibiotic resulted to an increasing inhibition zone. Furthermore, by comparing with essential oils with different dilutions, pure essential oil of Hyssopus officinalis has higher sensitivity on the bacterium

Keywords: : hyssopus officinalis, antimicrobial, bordetella pertussis, Lamiaceae

*Corresponding author: zohre.a2015@gmail.com

مطالعه ایزوترم های جذب (لانگمیر،فروندلیچ و تمکین) درفرآیند حذف رنگ Reactive blue 19 موجود در پساب با استفاده همزمان از الیاف و پودرکربن فعال

محمدسعید خضروی[*۱]، دکتر منوچهر بهمئی[۲]، دکتر محمد ابراهیم علیاء[۳]، دکتر سید مسعود اعتضاد[۴]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال - دانشکده شیمی- گروه شیمی تجزیه
۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال - دانشکده شیمی- گروه شیمی تجزیه
۳- مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش - گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست
۴- مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش - گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست

چکیده: *هدف اصلی از این تحقیق امکان استفاده همزمان از الیاف و پودر کربن فعال به عنوان یک جاذب مناسب و خوب برای جذب رنگ Reactive blue 19می باشد.همچنین ،علاوه بر تعیین مشخصات استفاده همزمان از الیاف و پودر کربن فعال(خصوصیات مورفولوژی و مشخصات بافتی آن)، اثر پارامتر های گوناگون همچون (adsorbent dose =0.0.25 $^{g}/_{L}$ ، pH=5 ، t:12 min) ، $[Dye]_0$=10 $^{mg}/_{L}$ ، Effect bed height =100mm ،flow rate=10 $^{mL}/_{min}$ مورد بررسی قرار گرفتند.در پایان از میان مدل های سینتیکی تست شده ،مدل شبه مرتبه دوم) (R^2=۰,۹۹۷۷) به خوبی با داده های سینتیکی سازگار بود همچنین با مطالعه ایزوترم های جذب (لانگمیر،فروندلیچ و تمکین) نتایج نشان دهنده مطابقت فرآیند یاد شده با ایزوترم لانگمیر (۰,۹۷۶۴ =R^2)بود بررسی پارامتر های ترمو دینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس ΔG ،آنتالپی ΔH ,و آنتروپی ΔS برای جذب سطحی رنگ Reactive blue 19 بر روی استفاده همزمان از الیاف و پودر کربن فعال نشانگر واکنش خود بخودی و فرآیند گرماگیر را تایید نمود.*

کلید واژه ها:*جذب سطحی،الیاف و پودر کربن فعال،راکتیو آبی ۱۹ ،ایزوترم های جذب*

محمد سعید خضروی mh.khazravi@gmail.com

مقدمه:

زیادی به حذف رنگ در پساب های صنعتی شده است[16] روش های تصفیه گوناگون شامل روشهای فیزیکی مانند جذب تبادل یونی فیلتراسیون غشایی عموما برای رنگزدایی بدون تولید محصولات جانبی ناخواسته موثر هستند[17] روش های شیمیایی مانند انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته مانند اوزن دار کردن ازلحاظ بازده کاری مقرون به صرفه نیست[18,19] روش های بیولوژیکی برای رنگزدایی مورد استفاده قرار میگیرد که زمان بربوده و به دستگاههای گران و ونیاز به تجهیزات مخصوص با صرف انرژی بالا میباشند.[20] افزون بر این، چون این رنگها حلالیت بسیار بالایی در اب دارند سبب تولید مقادیر زیادی از محصولات فرعی و پیچیده میشوند حذف انها از پساب بسیار دشوار است [21-23] جاذب از جنس کربن فعال وبسیاری از جاذب های جدید مانند زغال سنگ ، خاکستر حاصل از نیرو گاه حرارتی میتوانند نسبت به سایر روش های تصفیه فیزیکی و شیمیایی برتری داشته باشند و به عنوان جاذب رنگ و فلزات سنگین به کار برده میشوند. [24-28]

الیاف کربن فعال یکی از کارآمدترین وبا اهمیت ترین جاذب ها نسبت به سایر جاذب های دیگر میباشد. الیاف کربن فعال دارای منافذ بسیارفروان و ریز با حداقلmesoporosity میباشد الیاف کربن فعال دارای دانسیته تراکم بالا و سطح ویژه بالا و سرعت جذب عالی وsmall foot print میباشد [29,30]

نظر به افزایش روز افزون مصرف آب در صنایع و کاربرد همزمان مواد رنگزا آلی ، تولید فاضلاب های صنعتی حاوی مواد رنگزا در سالهای اخیر به شدت افزایش یافته است. [1] رنگهای سنتزی جزئ دسته مهمی از الایند های محیط زیست میباشند که در صنایع نساجی و رنگرزی کاغذ سازی چرم ساز، به خاطر قیمت پایین و مقاومت بالا در برابر دما و نور به طور گسترده کاربرد بسیاری دارد[2-4] فاضلاب صنیع نساجی عموما از الایند هایی مانند اسید ها باز ها و ترکیبات سمی و رنگهای الی شامل گروه های اروماتیک استخلاف دار و هترو سیکل دار ، پل ازو، ری اکتیو دیسپرسیو ازو، دی ازو انتراکینوئن و بر پایه کمپلکس فلزی می باشند.[5-7] رنگ های ری اکتیو دسته ای از رنگ هایی اند که بطور گسترده در صنعت استفاده میشوند و به خاطر درخشندگی و رنگ امیزی خوب و راحت مورد استفاده بسیار قرار گرفته اند[8]حدود نیمی از رنگهای ری اکتیو به کار رفته در صنعت نساجی بطور مستقیم وارد فاضلاب کار خانه ها میشوند[9] در صورتی که مواد رنگزا وارد منابع اب شوند باعث ایجاد بیماری های کلیوی، کبدی مغز و اعصاب میشوند و به علت داشتن گروه های حلقوی وکلرید ها و فلزات سنگین ممکن است باعث جهش و سرطانزایی در بدن موجودات زنده میشود. [10,11]بسیاری از این رنگها سمی ومضرر هستند وسبب مرگ ابزیان ومیکرو ارگانیسم ها میشوند[12-15] بنابراین این پساب های صنعتی باید قبل از وارد شدن به محیط زیست تصفیه شوند. در حال حاظر به خاطر اهمیت کیفیت اب توجه

عوامل محیطی شامل pH، دما، زمان، دوز همزن ، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا در پساب مورد آزمایش قرار گرفت.

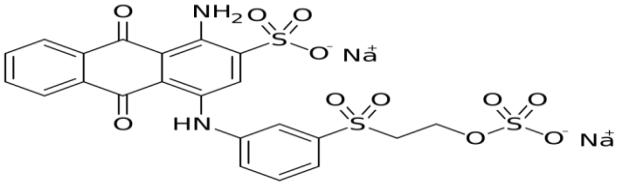
مواد و روش های:

مواد:

ماده رنگزای راکتیو ابی ۱۹ از شرکت الوان تهیه گردید. جدول ۱ بیانگر مشخصات رنگزای RB19می باشد.جاذب مورد نظراز کمپانی جاکوبیJACOBI سوئد خریداری شد.

از الیاف کربن فعال میتوان در حذف فلزات سنگین [31,32]کاربرد های پزشکی[32,33]خازن ها -32] [3435و حسگر بخار [32] منجمد کردن[31,32] کاتالیست[36,37]کاربردها الکترو شیمیایی[38,39]ذخیره گاز طبیعی و بیو گاز [40,41]استفاده کرد.

در این پژوهش امکان استفاده از الیاف کربن فعال به عنوان یک جاذب برای حذفReactive blue 19 از محلول آبی بررسی شده به منظور یافتن شرایط بهینه شرایط آزمایش ،

پارامتر ها	مشخصه
Name	Reactive blue 19
Symbol	RB19
Type color	Anionic
Molecular Formula:	C22H16N2Na2O11S3
Molecular weight (g/mol)	626.54
Wavelength of maximum absorption (nm)	۵۶۸
Chemical structure of color	

جدول۱-۱ مشخصات ماده رنگزا Reactive blue 19

پیوسته فراهم شد.پساب مصنوعی حاوی ۲۰ppm ماده رنگزا Reactive blue 19 وارد راکتور حاوی الیاف کربن اکتیو شد و میزان حذف غلظت ماده رنگزا خروجی از راکتور ور فاصله زمانی مشخص به وسیله دستگاه اسپکتروفتومترمورد سنجش قرار گرفت.

وسایل وتجهیزات آزمایشگاهی:

به منظور اندازه گیری میزان جذب نوری مایعات در این تحقیق از دستگاه JENWAY 6300 Visible Spectrophotometer استفاده گردید از این دستگاه برای اندازه گیری و بررسی میزان حذف ماده رنگزا در طول آزمایش ها استفاده گردید. همچنین برای حذف ذرات معلق و عدم دخالت ذرات معلق در خواندن جذب نوری در نمونه های مورد آزمایش از دستگاه سانتریفیوژ مدل GTK۱۰۷۶۸ ، استفاده شد. به منظور تنظیم pH پساب مصنوعی، از محلول های ۱مولار NaOH و HCL در محدوده ۳ تا ۱۱ تنظیم گردید. در این تحقیق ازpH متر دیجیتالی Mettler Toledo استفاده شد.

نتایج وبحث:

اثر pH:

در این مرحله به منظور بررسی اثرpH و یافتن مقدار بهینه آن، پنج عدد ارلن۵۰۰mlبا غلظت ۲۰ ppm ازماده رنگزا به طور جداگانه با pHهای(۱۱-۹-۷-۵-۳) در مقدار مناسب ازجاذب کربن اکتیو تهیه شدو pH محلولها با افزایش محلول های ۱ مولارHCL_0,NaOHتنظیم گردید وبا pH متر دیجیتالی اندازه گیری شد.نتایج بدست امده از اثر pHاولیه بر

روش: به منظور یافتن شرایط بهینه شرایط آزمایش ، عوامل محیطی شامل pH، دما، زمان، دوز همزن ، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا در پساب مورد آزمایش قرار گرقت.

شرایط محیطی اولیه برای شروع بهینه سازی با توجه به فاظلاب صنایع نساجی در دمای محیط آزمایشگاه با غلظت اولیه ppm ۲۰ و دور همزن rpm ۷۰ و میزان جاذب ۰,۳ گرم در لیتر و و در بازده زمانی ۳۰ دقیقه انجام گردید. آزمایشات جذب رنگ توسط دستگاه جارتست ساخت شرکت آکوالاتیک آلمان و سپس نمونه های به داخل فالکون ها انتقال داده شد و توسط سانترفیوژ ذرات معلق ان ته نشین شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتو متر میزان جذب نوری نمونه ها که بیانگر غلظت رنگزا در محلول است ، تعین گردید .میزان حذف رنگزا قبل و بعد از فرایند و گذشت زمان برای رسیدن به تعادل ، اندازه گیری و بازده حذف ماده رنگزا (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد.

$$R = \frac{A_0 + A_t}{A_0} * 100 \qquad (1\text{-}1)$$

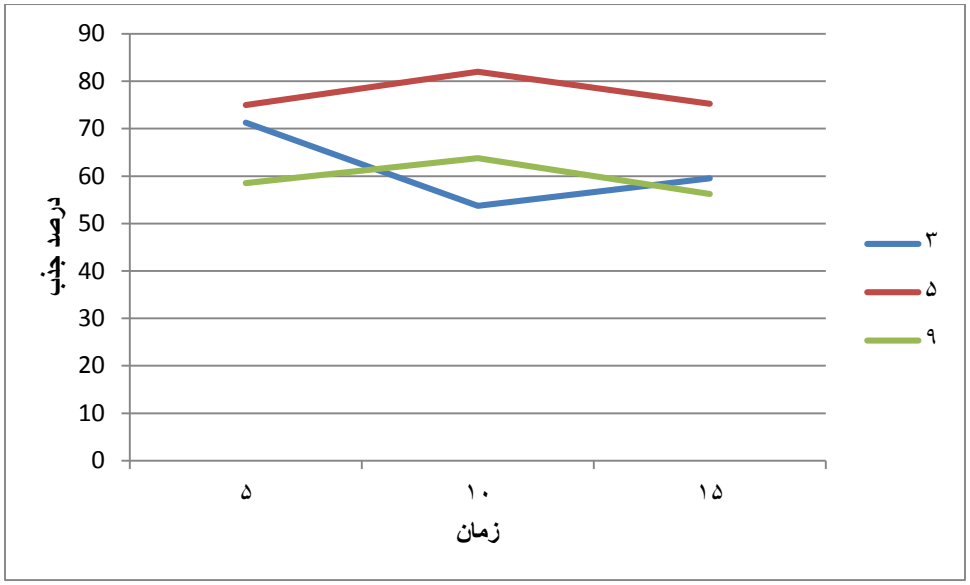
A_0: میزان جذب نوری ماده رنگزا(در طول موج مشخصه ان، λ_{max}) در زمان صفر

A_t: میزان جذب نوری پس از گذشت زمان t

برای انجام واکنش ها از راکتور Fixed-bed استفاده شد. به این منظور سیستمی شامل یک راکتور استوانه ای به صورت ایستاده به طول ۹,۵cm و قطر داخلی۱۲cm اجرا شد. داخل ستون توسط الیاف کربن اکتیو پر گردید به منظورایجاد بالا بردن راندمان حذف رنگ، شرایط pH، دما، دوز همزن ، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا بهینه بدست آمده ازعملیات

pHهای بالا ،بازدهی حذف خوبی مشاهده نشده است که احتمالا به خاطرتمایل به رقابت گروه هیدروکسیل با مولکولهای رنگ آنیونی برای جذب شدن به جایگاههای مثبت روی الیاف کربن فعال میباشد.[42,43] و نیز اکسیداسیون ترکیبات اکسیژنی موجود در سطح میتواند موجب انتقال بار مثبت به سطح کربن فعال شود [44,45]در نتیجه بهترین راندمان حذف در pH = ۵ مشاهده شد.

میزان بازدهی در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل در مقدار ثابت غلظت اولیه رنگزا ظرفیت جذب رنگ مورد نظر بر روی الیاف کربن pHهای اسیدی افزایش معنی داری میابد بیشترین حذف در مدت زمان ۱۰ دقیقه رخ میدهد پروتون موجود در محیط اسیدی میتوانند تولید بار مثبت در سطح کربن نموده و مولکول های رنگ را که آنیونی هستند جذب خود کرده و سرعت جذب را بالا ببرند و همچنین در



شکل۱-اثر pHاولیه بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

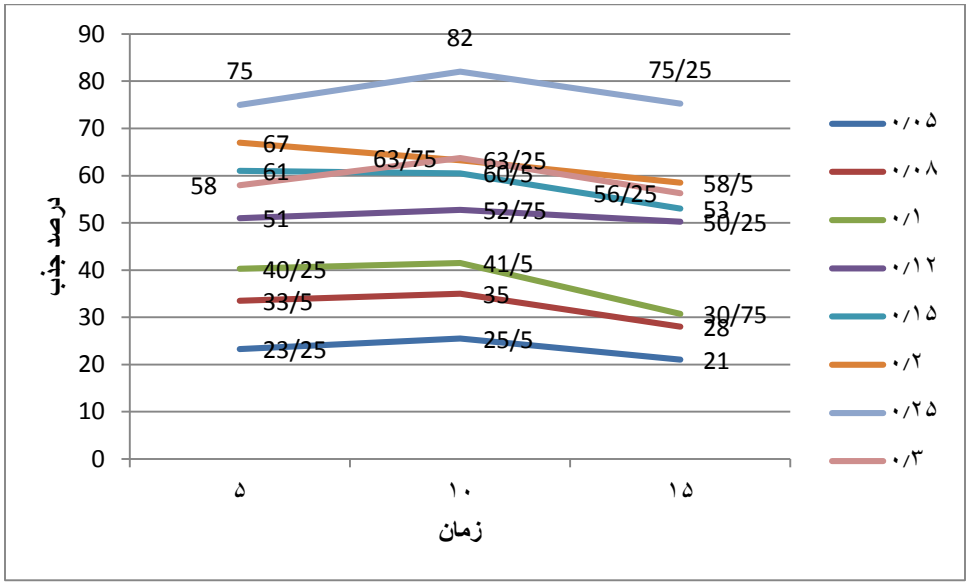
در مدت زمان ۲۰ دقیقه پس ازشروع فرایند، در شکل شماره مشاهده شد که میزان بازدهی حذف رنگزا با افزایش میزان جاذب افزایش میابد وحداقل وحداکثربازده بازدهی حذف رنگزا به ترتیب ۰,۰۵ تا ۰,۲۵ گرم بر لیتر مشاهده شد که به دلیل افزایش مقدار جاذب تعداد سایت های جذب بیشتری را در اختیارماده رنگزا قرار میدهد و احتمال گیر افتادن بیشتر ماده رنگزا را در جایگاه های الیاف کربن فعال میکند و سبب

بررسی اثر میزان جاذب برمیزان حذف رنگزا:

مقدار جاذب یک پارامتر مهم در مطالعات جذب است چون تعیین کننده ظرفیت جاذب است به منظور بررسی آثر میزان جاذب بر فرایند جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربنی ، مقادیر مختلف جاذب در محدوده۰,۰۵ تا۰,۳ گرم بر لیتر در شرایط pH = ۵ و غلظت اولیه ppm ۲۰ از ماده رنگزا

ولی در دوز بالاتر (۰,۳) افزایشی در راندمان حذف مشاهده نشد بنابراین دوز ۰,۲۵ گرم به عنوان مقدار بهینه فرایند انتخاب شد.

جذب رنگزا در لایه های داخلی جاذب میشود و مانع تجمع ماده رنگزا در سطوح خارجی میشود .[46] همان طور که در شکل۲ مشاهده میشوددر ابتدا راندمان حذف افزایش میابد

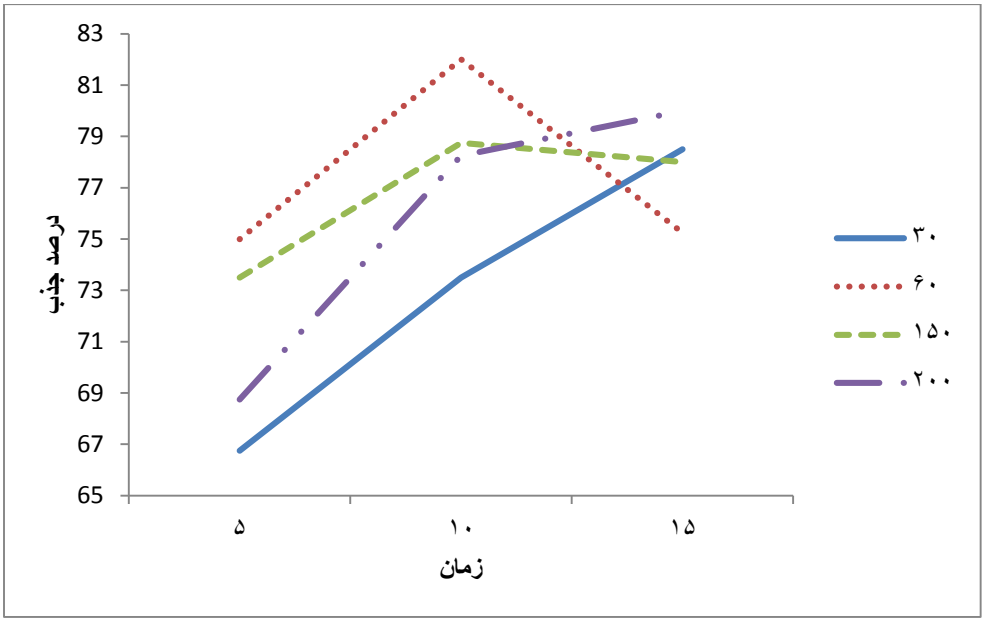


شکل۲-اثر میزان جاذب برمیزان حذف رنگزا بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

افزایش شدت همزدن میزان راندمان حذف ماده رنگزا در فرایند جذب سطحی افزایش میابد که سبب سرعت بخشیدن در پر شدن منافذ کربن فعال می باشد که در دقایق اولیه به دلیل نیروی قوی و سریع واندرواسی فرایند جذب با سرعت رخ میدهد.[47] نتایج نشان داد بهترین سرعت هم زدن در ۶۰ rpm می باشد.

اثر دور همزدن :

به این منظور برای یافتن مقدار بهینه،چهار ارلن ml ۵۰۰ از ماده رنگزا با غلظت اولیه ppm ۲۰ مقدار ۰,۲۵گرم از جاذب در بازده سرعتیrpm (۳۰، ۶۰، ۱۵۰، ۲۰۰) به مدت ۱۵ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. در شکل ۳ مشاهده شد با

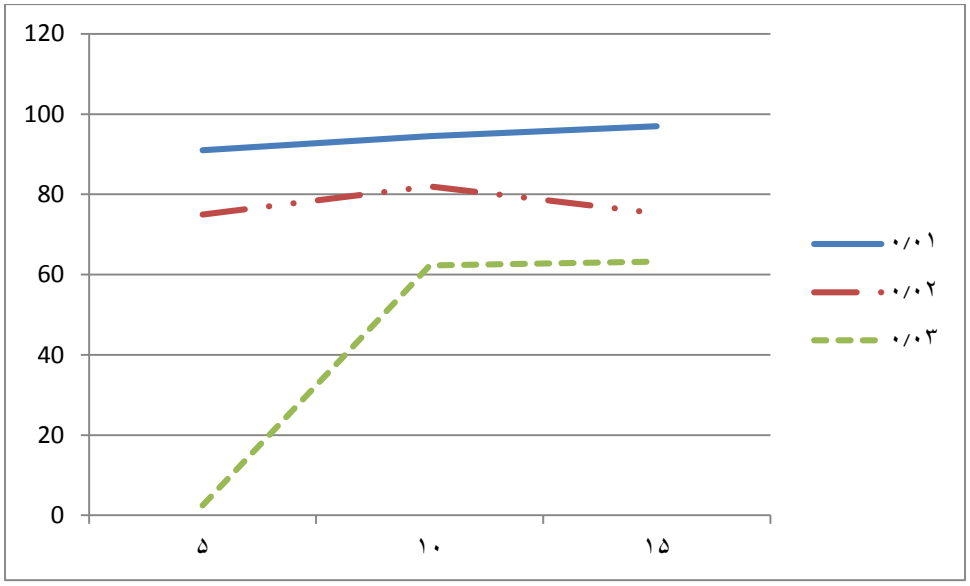


شکل۳-اثر دور همزدن بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

مشخص است که حذف رنگ وابسطه به غلظت اولیه ماده رنگزا است چون با کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا به ازای مقدار مشخصی از جاذب تعداد سطح فعال جذب بدون تغییر میماند اما با افزایش غلظت ماده رنگزا یون هایی که باید در سایت های فعال جذب شوند افزایش میابد و بهمین دلیل درصد جذب کاهش میابد.[46] بر اساس نتایج بدست آمده بهینه ترین غلظت با توجه به شرایط واکنش غلظت ۲۰ppm می باشد.

اثر غلظت اولیه ماده رنگزا:

در این مرحله از پژوهش تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر بازدهی فرایند و همچنین مقدار رنگزای حذف شده به ازائ واحد جرم ماده جاذب مورد بررسی قرار گرفت برای بررسی اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر میزان رنگزدایی و یافتن مقدار بهینه آن،سه عدد ارلن ۵۰۰ml با غلظت های ppm (۱۰،۲۰،۳۰) و همانند مراحله قبل با دور هم زن مشخص ۵، pH = و مقدار جاذب ۰,۲۵ گرم مدت زمان۲۰ دقیقه آزمایش صورت گرفت.

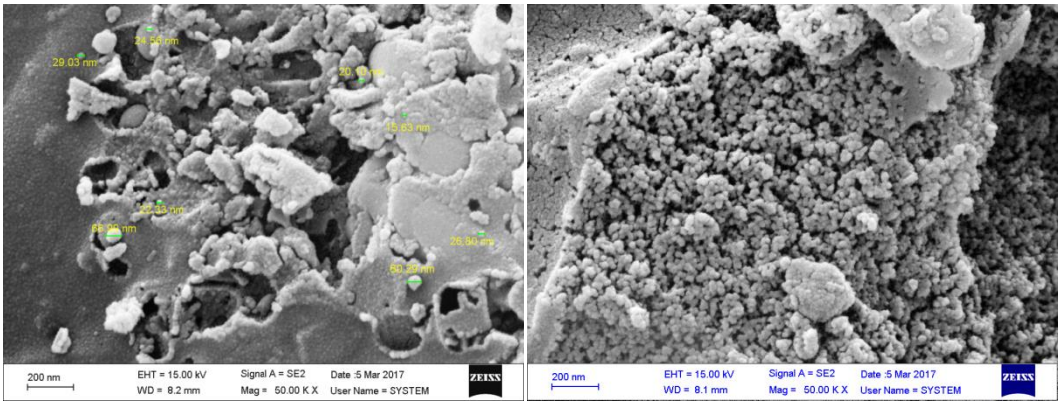


شکل۴- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

جذب شده بر روی جاذب در شکلهای الف وب نشان داده شده است گونه که در شکل الف نشان داده شده است جاذب گلولهای تو خالی با اندازه های مختلف و بخش های بدون شکل تشکیل شده است شکل ب نشان داد لکه های سیاه مشخص که نشانه جذب موثر مولکولهای رنگ در حفرهها ومنافذ جاذب است.

آنالیز SEM :

به منظورتشخیص وتعیین مورفولوژی سطح و خواص فیزیکی اصلی سطوح جاذب ازآنالیز SEM استفاده قرار گرفت .همچنین SEM برای تعیین شکل ذرات تخلخل و توزیع مناسب از نظر اندازه میباشد. SEM مربوط به جاذب و رنگ



(ب) (الف)

شکل۵:تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف)قبل (ب)بعد از جذب رنگ

سینتیک واکنش:

پیش بینی سرعت سیستمی مشخص که در فرآیند جذب رخ میدهد و مشخصات ابعاد راکتور طراحی شده از مهم ترین عوامل در سیستم جذب میباشد سینتیک جذب برای رنگها با استفاده از معادله شبه درجه یک [51]. معادله شبه درجه دو [52] و مدل نفوذ درون ذره ای [53] بررسی شد.

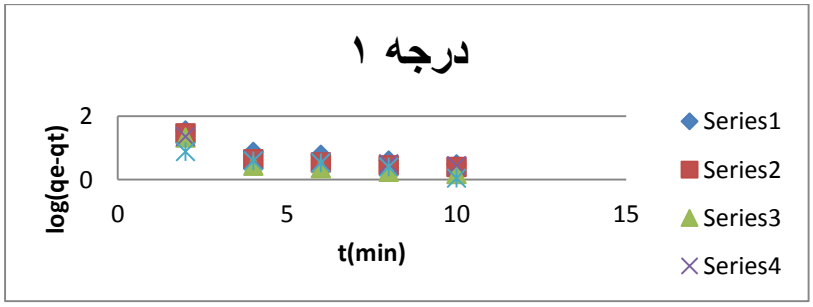
معادله شماره 2 یک فرم خطی از مدل شبه درجه یک [51] است.

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - (k_1/2.303)\, t \qquad (2)$$

q_e مقایر رنگ جذب شده در تعادل بر حسب (mg/g)

q_t مقدار رنگ جذب شده در زمان t (mg/g)

k_1ثابت سرعت تعادل سینیک درجه یک بر حسب (1/min)



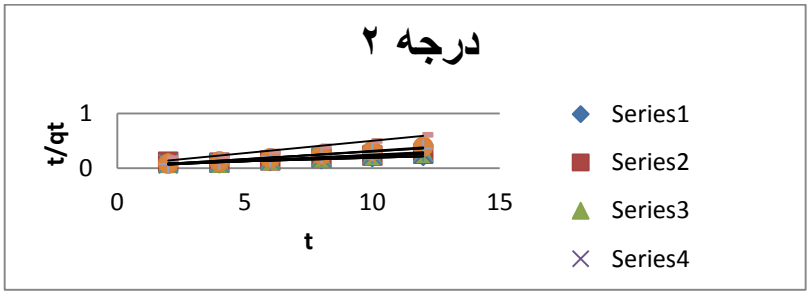
شکل۶- سینتیک شبه درجه اول برای حذف رنگReactive blue 19 توسط ترکیب همزمان الیاف و پودرکربن اکتیو

شکل خطی مدل شبه درجه دو به وسیله معادله شماره 3 می-

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + (1/q_e)t \qquad (3)$$

تواند نشان داده شود[52]

k_2 ثابت سرعت تعادل شبه درجه دو است بر حسب (g/mg min).



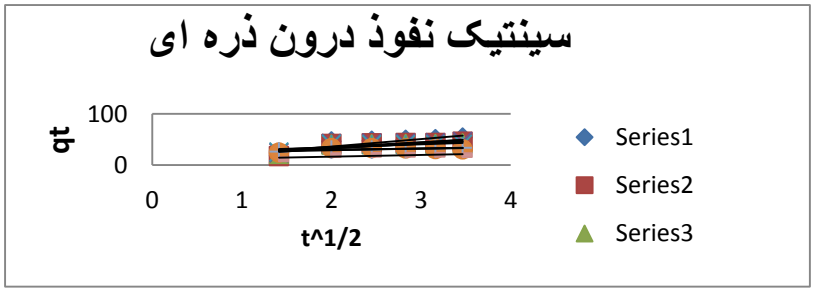
شکل ۷- سینتیک شبه درجه دو برای حذف رنگ Reactive blue 19 توسط ترکیب همزمان الیاف و پودرکربن اکتیو

در صورت بررسی تاثیر مقاومت در برابر نفوذ درون ذره‌ای در فرآیند جذب میتوان از مدل نفوذ درون ذره با استفاده از معادله استفاده نمود.[53]

k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای

I ثابت ضخامت لایه مرزی

$$q_t = k_pt^{1/2} + I \qquad (4)$$



شکل۸- سینتیک نفوذ درون ذره برای حذف رنگ Reactive blue 19 توسط ترکیب همزمان الیاف و پودرکربن اکتیو

برای بررسی مقادیر مختلف جاذب الیاف کربن اکتیو در سیستم جذب رنگ از مدل های شبه درجه یک شبه درجه دو و نفوذ درون ذره ای کمک گرفته شد.

در مدل شبه درجه یک باید منحنی $\log (q_e - q_t)$ بر حسب (t) مطابق شکل ۶ و در مدل شبه درجه دو t/q بر حسب (t) مطابق شکل ۷ و مدل نفوذ درون ذره ای q_t در برابر $t^{1/2}$ مطابق شکل ۸ رسم شد.مقادیر k_1, k_2, k_p, I, R^2 محاسبه شد با توجه به اطلاعات سینتیکی نشان داده شده در جدول ۲ مشخص شد مدل شبه درجه دو مکانیسم قالب نسبت مدل شبه درجه یک ومدل نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد چون دارای ضریب رگرسیون (R^2= 0.9977)بالا تری از هر سه مدل مورد بررسی می‌باشد افزون بر این مقدار محاسبه شده ((qe)Cal.)با مقدارتجربی((qe)Exp.) qe از محنی خطی حاصل شده از سینتیک شبه درجه دو مطابقت دارد .

جدول ۲- ضرایب جنبشی برای حذف رنگ Reactive blue 19 توسط ترکیب همزمان الیاف و پودرکربن اکتیو

Adsorbent (g)	(qe)Exp	Pseudo-first order			Pseudo-second order			Intraparticle diffusion		
0.05	53.634	(qe)Cal	k_1	R^2	(qe)Cal	k_1	R^2	I	k_p	R^2
		38.317	0.278	0.8404	75.187	0.003	0.891	6.848	14.66	0.7231
0.08	46.052	24.428	0.265	0.7051	53.191	0.010	0.981	10.007	11.398	0.6603
0.1		17.955	0.286	0.7099	49.504	0.011	0.978	16.475	8.419	0.6444
0.12	46.574				53.191	0.010	0.981	17.475	9.0254	0.6817
0.15	40.768				35.714	0.041	0.990	23.361	5.7495	0.5396
0.2	30.827				75.187	0.0009	0.991	25.732	2.1021	0.2429
0.25	33.884	11.371	0.216	0.9362	35.714	0.032	0.9977	21.993	3.4405	0.9494

0.5817	3.4733	9.609	0.991	0.518	31.847				19.715	0.3

ایزوترم های جذبی:

برای بررسی خواص سطح و تمایل جاذب و توصیف بهتر پارامترها و نتایج حاصل از آزمایشات جذب ازمعادلات ایزوترم مدل های تعادلی استفاده میشود. ایزوترم های جذب به منظور بهینه‌سازی استفاده از جاذب اهمیت دارد[54]

در این تحقیق از سه مدل ایزوترم مهم و متداول شامل لانگمیر ،فروندلیچ و تمکین بهره برده شد.[55,56]

مولکولهای جذب شونده وجود ندارد. این ایزوترم بر این فرض استوار است که نقاطی از ظرفیت روی سطح جاذب موجود بوده کدام از این سایتها قادر به جذب یک مولکول می‌باشد، بنابراین لایه‌های جذب شده دارای ضخامت یک مولکول خواهند بود. به علاوه، فرض می‌شود که همه سایتهای جذب تمایل یکسان برای مولکولهای ماده جذب شونده دارند و همچنین حضور مولکولهای جذب شده روی یک سایت بر جذب سطحی مولکولها در سایت مجاور تاثیری ندارد. [60,57]معادله لانگمیر میتواند به صورت زیر نوشته شود .

مدل لانگمیر :

معادله لانگمویر به برهمکنش بین جاذب و مادهٔ جذب شونده به عنوان یک واکنش شیمیایی تک لایه، برگشت پذیر و خطی مربوط می‌شود. این معادله توسط لانگمویر در ۱۹۱۵بیان شد، این معادله یک مدل نسبتاً آسان است و فرض می کند که سطح جاذب کاملاً یکنواخت بوده و هر سایت جاذب می‌تواند حداکثر یک مولکول جذب شونده را محصور نماید و هیچ برهمکنشی بین

$$C_e/q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0 \qquad (5)$$

C_e غلظت تعادلی برحسب (mg/l)

q_e مقدار جذب شده در تعادل(mg/g)

K_L ثابت لانگمیر(l/g)

Q_0 حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

ایزوترم فرندلیچ:

معادله فروندلیش معادله‌ای است که به طور تجربی از مدل لگاریتمی بدست آمده است و اثرات سطوح انرژی جذب سطحی مختلف را بررسی می‌کند. این معادله بر پایه این تشکیل شده است، و جذب بر روی هر سطح از سایت، از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. این مدل فرض می‌کند که تعداد سایتهای شرکت کننده با یک انرژی آزاد ویژه جذب سطحی، با افزایش *سطح انرژی آزاد، به طور نمایی کاهش می‌یابد* [61]

مدل جذب سطحی فروندلیش را می‌توان به فرم زیر بیان نمود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

در حالی که:

q_e = بار تعادلی روی جاذب (mg/g)

K_F = ظرفیت جذب سطحی در واحد غلظت $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$

$1/n$ = شدت جذب سطحی که به طور تجربی اندازه‌گیری می‌شود و گهگاه تحت عنوان β (بدون بعد) گزارش می‌شود.

C_e = غلظت تعادلی در جریان پساب (mg/L)

فرض استوار است که جاذب دارای سطح غیریکنواختی می‌باشد که از سطوح مختلفی از سایت‌های جذب

زمانی که معادله بر اساس *log-log* رسم شود از خط راست تبعیت می‌کند. می‌توان معادله فروندلیش را به فرم زیر نوشت:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (7)$$

معادله فروندلیش معمولاً توسط مهندسان محیط زیست، برای داده‌های تجربی و همچنین برای تهیه سریع بعضی اطلاعات عمومی در مورد تمایل یک ترکیب به جذب شدن به کار می‌رود. برای مواد شیمیایی جذب شده برگشت ناپذیر، $1/n$ (شیب خط) صفر است. برای مواد شیمیایی که به طور مطلوبی جذب شده‌اند، $1/n$ بین صفر و یک است. برای مواد شیمیایی که به طور نامطلوب جذب شده‌اند $1/n$ بیش از یک می‌باشد. برای مواد شیمیایی که جذب نشده‌اند، $1/n$بی‌نهایت (یا خیلی بزرگ) است .*[62]*

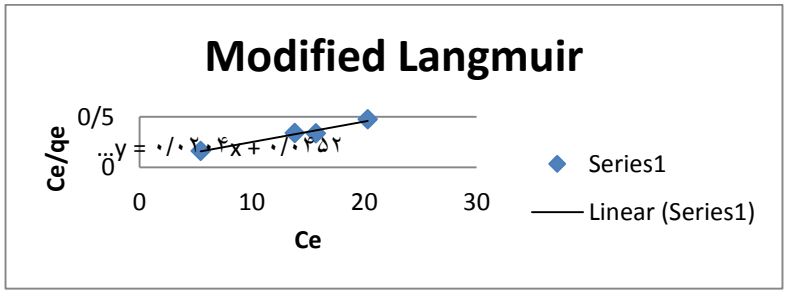
ایزوترم تمکین:

این ایزوترم شامل فاکتوری است که برای محاسبه برهمکنش های جذب شونده – جاذب به کار میرود . فرض بر این است

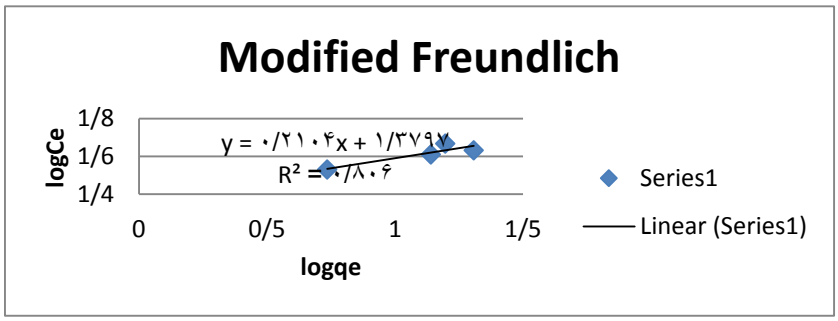
که گرمای جذب که تابع دمایی تمامی مولکولها در یک لایه میباشد، به جای اینکه به صورت لگاریتمی کاهش پیدا کند.به صورت خطی با مساحت پوشاننده جاذب کاهش پیدا میکند [63-65].

نمودار برحسب q_e در مقابل $\ln C_e$ ترسیم میشود.خط راستی توسط $B_1 \ln K_T$ و K_T به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا بدست میاید. ثابت B_1 به گرمای جذب مربوط میشود K_T ثابت تعادل (l/mg) است .

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (8)$$

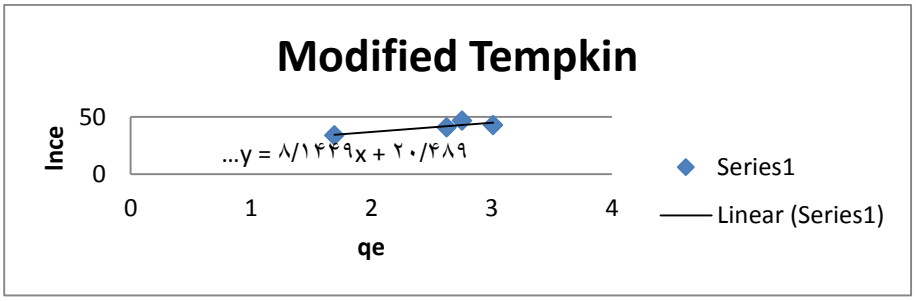


الف:ایزوترم لانگمویر



.

ب: ایزوترم فرندلیچ



ج:ایزوترم تمکین

شکل۹:مدل ایزوترم جذب

جدول۳- ضرایب خطی ایزوترم برای حذف رنگ Reactive blue 19 توسط ترکیب همزمان الیاف و پودرکربن اکتیو

Langmuir			Freundlich			Tempkin		
Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R_2	K_F (L/mg)	n	R_2	K_T (L/mg)	B_1	R_2
49.019	0.4513	0.9764	23.97176436	4.752851711	0.806	327.764	8.1449	0.7714

جذب ترمودینامیک:

برای درک بهتر اثر دما بر روی فرآیند جذب لازم میباشد پارامتر های ترمودینامیک که وابسطه به تغییرات انرژی آزاد گیبس و آنتالپی و آنتروپی میباشد را مورد بررسی قرار داد.آزمایشات انجام شده برای

جذب سطحی محلول رنگزای Reactive blue 19 با غلظتppm ۲۰ بر روی جاذب آنزیم تثبیت شده برروی جاذب الیاف کربن فعال در دمای ºC ۲۵، ºC ۳۰، ºC ۳۵

درجه سانتیگراد،سبب به دست آمدن پارامتر های ترمودینامیک به صورت زیر گردد.

$\Delta G = -RT \ln KC$ (9)

به طوری که KC ثابت تعادلی جذب سطحی می‌باشد. (از مدل لانگمویر)، T دمای مطلق و R ثابت عمومی گازهاست.

ارتباط بین KC و پارامترهای ترمودینامیک $\Delta S, \Delta H$ توسط معادله وانت هوف شرح داده می‌شود.

$$LnK_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

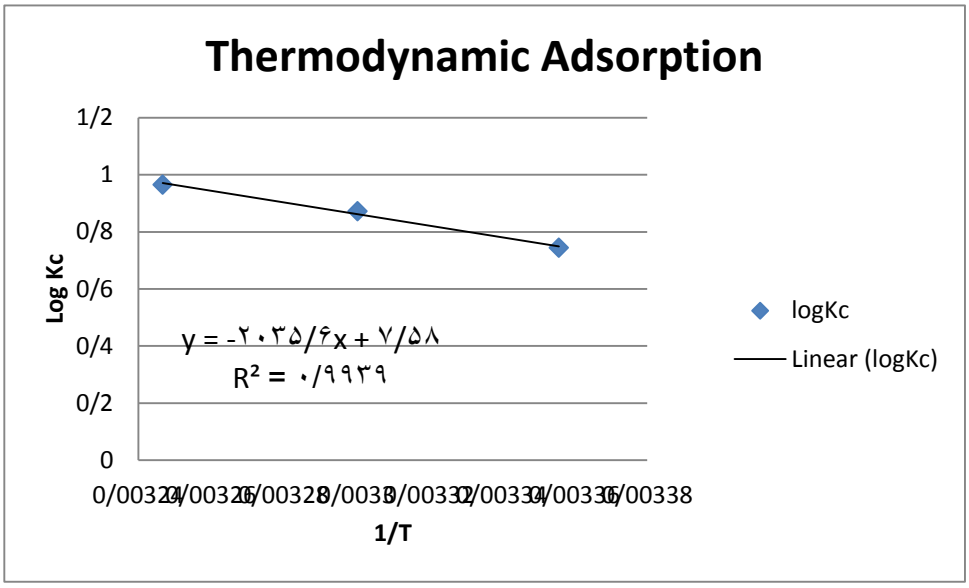
$$\log K_c = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (10)$$

ΔG با استفاده از معادله زیر محاسبه می گردد:

اگرنمودار برحسب لگاریتمKC بر مقابل $\frac{1}{T}$ ترسیم شود ،میتوان $\Delta S, \Delta H$ به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار وانت هوف بدست آورد. همانطور که در جدول شماره ۴ مشاهده میشود با افزایش دما از ۲۵ به ۳۰ و ۳۵ مقدار ΔG به ترتیب-4.2450 ،-4.9735 و -5.5093 تغییر کرد که مقدار منفی تر ΔG بیانگر خود به خودی بودن فرآیند جذب سطحی است .همچنین مقدار مثبت ΔH نشانگر طبیعت گرماگیر فرآیند جذب سطحی و مقدار منفی آن نشانگر طبیعت گرمازای آن می‌باشد. و مقدار مثبت ΔS افزایش بی‌نظمی را در رویارویی دو فاز جامد/ محلول در طول فرآیند جذب سطحی نشان می‌دهد.[66]

جدول۴: پارامترهای ترمو دینامیکی

Adsorbents	Temperature (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
الیاف کربن اکتیو	*298*	*-4.2450*	38.975922	0.145135336
	303	*-4.9735*		
	308	*-5.5093*		



شکل ۱۰:ترمودینامیک جذب سطحی رنگ Reactive blue 19به وسیله توسط ترکیب همزمان الیاف و پودرکربن اکتیو

نتیجه گیری:

در این تحقیق برای حذف رنگزای راکتیو آبی۱۹ از الیاف کربن فعال استفاده شد.با مطالعه اثر پارامترها در روند فرایند،پارامترهای بهینه موثر به ترتیب زمان تماس،pHاولیه، میزان جاذب و غلظت اولیه رنگزا بر بازدهی حذف رنگزا و دور همزن مورد بررسی قرار گرفتند نتایج نشان دهنده سطح ویژه بالای کربن فعال تهیه شده از فاضلاب های صنعتی بود همچنین ،علاوه بر تعیین مشخصات الیاف کربن فعال (خصوصیات مورفولوژی و مشخصات بافتی آن)،.بیشینه حذف رنگزا با *راندمان ۹۸,۳ درصد از محلول در مدت زمان ۱۰ دقیقه*، Phاولیه ۵،میزان جاذب معادل۰,۲۵گرم در لیتر وغلظت اولیه رنگزا ۲۰ppm با دور همزن۶۰rpm مورد بررسی قرار گرفت .از میان مدل های سینتیکی تست شده ،مدل شبه مرتبه دوم) (R2=۰,۹۹۷۷ به خوبی با داده های سینتیکی سازگار بود همچنین با مطالعه ایزوترم های جذب (لانگمیر،فروندلیچ و تمکین) نتایج نشان دهنده مطابقت فرآیند یاد شده با ایزوترم لانگمیر (R2=۰,۹۷۶۴) بود بررسی پارامتر های ترمو دینامیکی شامل انرژی آزاد گیبسΔG ،آنتالپیΔH, و آنتروپی ΔS برای جذب سطحی رنگ Reactive blue 19 بر روی استفاده همزمان از الیاف و پودر کربن فعال نشانگر واکنش خود بخودی و فرآیند گرماگیر را تایید نمود.

منابع

1.Bahmani P, Maleki A, Ghahremani A, Kohzadi Sh. Efficiency of Fenton oxidation process in removal Black-B from aqueous medium. Journal Health and Hygiene 2013; 4(1): 57-67.

2.Anastopoulos I., Kyzas G.Z., J. Mol. Liq. 200 (2014) 381-389.

3. Gök O, Özcan A.S., Özcan A., 2010, Adsorption behaviour of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, Appl. Surf. Sci., 256, 5439-5443

4. Shaul G.M., Holdaworth T.J., Dempsey C.R. and Dostal K.A., Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process, Chemosphere, 22, 107-119 (1991)

5.Anousha M, Samadi MT, Samarghandi M, Hossani N. Evaluate the efficacy of advanced oxidation using TiO2/UV in removal of acid dyes in textile effluent. Eleventh National Conference on Environmental Health, 2008

6. E.K. Raymound, F. Dunald, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, 1984.

7. Mahvi AH, Heibati B. Removal Efficiency of Azo Dyes from textile effluent using activated carbon made from wood and determination of isotherms of Acid Red 18. Journal Health and Hygiene 2010; 1(3): 7-15.

8. X.Y. Yang, B. Al-Duri, Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, Chem. Eng. J. 83 (2001) 15–23.

9. Campos R., Kandelbauer A., Robra K.H., Artur C.P. and Gubitz G.M., Indigo degradation with purified laccases

from Trametes hirsuta and Sclerotim rolfsii, J. Biotechnol., 8, 131-139 (2001)

10. Amin, N.K. (2009). "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics." J. of Hazardous Materials, 165, 52-62.

11. T. Y. Kim, S. J. Kim, J. H. Yang and S. Y. Cho, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10, 201 (2004).

12. S. Papic, N. Koprivanac, A.L. Bozic, A. Metes, Removal of some reactive dyesfrom synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, Dyes Pigments 62 (2004), 291–208.

13. El-Bindary A.A., El-Sonbati A.Z., Al-Sarawy A.A., Mohamed K.S., Farid M.A., J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 1-10.

14. M.Sleiman,D. Vildozo,C.Ferronato,J.M.Chovelon,Photocatatic degradation of azo dye metanil yellow:optimization and kinetic modeling using a chemometric approach,Appl.Catal. B:Environ .77(1-2)(2007) 1-11.

15. Chung K.T. and Stevens S.E., Decolorization of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes, Environ. Toxicol. Chem., 12, 2121-2132 (1993)

16. Fu J., Chen Z., Wang M., Liu S., Zhang J., Zhang J., Han R., Xu Q., Chem. Eng. J. 259 (2015) 53-61.

17. P. Vandevivere, R. Bianchi and W. Verstraete, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72, 289 (1998).

18. M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, Sep. Purif. Technol. 37 (2) (2004) 117–125.

19. O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere 62 (2) (2006) 181–187.

20. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, Bioresource Technology, 77, 247 (2001).

21. J.M. Chern, S.N. Huang, Study of nonlinear wave propagation theory. 1. Dye adsorption by activated carbon, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 253–257.

22. M. Ozacar, I.A. Sengil, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. B 98 (2003) 211–224.

23. Ma T.T., Chang P.R., Zheng P.W., Zhao F., Ma X.F., Chem. Eng. J. 240 (2014) 595–600

24. C. Namasivayam and D. J. S. E. Arasi, Chemosphere, 34, 401 (1997).

25. A. Tor and Y. Çengeloğlu, Journal of Hazardous Materials, B138, 409 (2006).

26. E. Demirbas, N. Dizge, M. T.Sulak and M Kobya, Chemical Engineering Journal, 148, 480 (2009).

27. T. Y. Kim, H. J. Jin, S. S. Park, S. J. Kim and S Y. Cho, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14, 714 (2008).

28. T.V.N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga Azolla filiculoides: batch and column studies, Dyes Pigments 71 (2006) 77–82.

29. M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterization of textile wastewaters—a review, Environ. Technol. 15 (1994) 917–929.

30. M. Bielska, J. Szymanowski, Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration, Water Res. 40 (2006) 1027–1033.

31. J.P.A. Dhas, Removal of colour and COD from textile wastewater using limestone and activated carbon, M.Sc. Thesis, University Science Malaysia, Malaysia (2006).

32. K. Aleksandra, E.L. Grabowska, G. Gryglewicz, Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere, Bioresour. Technol. 99 (2008) 7208–7214.

33. Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, Bioresour. Technol. 97 (2006) 734–739.

34. M.Z. Alam, S.A. Muyibi, J. Toramae, Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches, J. Environ. Sci. 19 (2007) 674–677.

35. A. Bacaoui, A. Dahbi, A. Yaacoubi, C. Bennouna, F.J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3844–3849.

36. A. Bacaoui, A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R.P.T. Luu, F.J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes, Carbon 39 (2001) 425–432.

37. J.H. Tay, X.G. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham, Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk, Chemosphere 44 (2001) 45–51.

38. G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, Micropor. Mesopor. Mater. 82 (2005) 79–85.

39. F.C. Wu, R.L. Tseng, Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO2 gasification for adsorption of dyes and phenols from water, J. Colloid Interface Sci. 294 (2006) 21–30.

40. A.A. Ahmad, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 612–619.

41. M.Y. Noordin, V.C. Venkatesh, S. Sharif, S. Elting, A. Abdullah, Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel, J. Mater. Process. Technol. 145 (1) (2004) 46–58.

42. S. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 60 (2002) 309-319.
43. Alkan M., Demirbas O., Celikcapa S., Dogan M., J. Hazard. Mater. 116 (2004) 135-145
44. Mohan, S.V., Chandrasekhar Rao, N., and Karthikeyan, J. (2002). "Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase on to coal based sorbents: A kinetic and mechanistic study." J. of Hazardous Materials, 90, 189-204
45. Sadaf S., Bhatti H.N., Arif M., Amin M., Nazar F., Chem. Ecol. 31 (2015) 252-264.
46. A.A. El-Bindary, M.A. Abd El-Kawi, A.M. Hafez, I.G.A. Rashed, E.E. Aboelnaga, Removal of reactive blue 19 from aqueous solution using rice straw fly ash, J. Mater. Environ. Sci. 7 (3) (2016) 1023-1036
47. Azizi, A., Alavi Moghaddam, M.R., and Arami, M. (2011). "Wood waste from mazandaran wood and the paper industry as a low cost adsorbent for removal of a reactive dye." J. of Residuals Science and Technology, 8, 21-28
48. Mall I.D., Shrivastava V.C., Kumar G.V.A., Mishra I.M., Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 278 (2006) 175-187.

49. Elkhattabi E., Lakraimi M., Badreddine M., legrouri A., Cherkaoui O., Berraho M., Appl. Water Sci. 33 (2013) 431-438.

50. Dizge N., Aydiner C., Demirbas E., Kobya M., Kara S., J. Hazard. Meter. 150 (2008) 737-746.

51. S. Lagergren and K. Sven, Vetenskapsakad. Handl., 24, 1 (1898).

52. Y. S. Ho, Ph.D Dissertation, The University of Birmingham, Birmingham, UK, 1995.

53. W. J. Weber and J. C. Morris, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89, 31 (1963).

54.Shafaei, A., Zokaie, F., and Kaghazchi, T. (2004). "Equilibrium adsorption of mercury ions." 9th National

Seminar of Iranian Chemical Eng., Iran University of Science and Tech., Tehran. (In Persian)

55. M. Uğurlu, Micropor. Mesopor. Mater., 119, 276 (2009).

56. E. Demirbas, M. Kobya, S. Oncel, and S. Sencan, Bioresource Technol., 84, 291 (2002).

57. N. K. Amin, Desalination, 223, 152 (2008).

58. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916).

59. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917).

60. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).

61. H. M. F. Freundlich, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 57, 385 (1906).

62.K. Fytianos, E. Voudrias, and E. Kokkalis, "Sorption–desorption behavior of 2,4–dichlorophenol by marine sediments," Chemosphere, vol. 40, pp. 3-6, 2000.

63. M.I. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Phys. Chim. USSR 12 (1940), 327–356.

64. C. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73 (1977) 456–464.

65. M. J. Tempkin and V. Pyzhev, Acta Physiochim. USSR, 12, 217 (1940).

colored 66. V.Gokmen, A.Serpen; Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark compounds from apple juice using adsorbent resin. Journal of Food Engineering. 53 (2002) 221-227.

the study of absorption isotherms (Langmuir, Freundlich and Tamkin) of reactive blue 19 removal process from wastewater with the concurrent use of fibers and powder activated carbon

Mohammadsaeed Khazravi[*a], Manoochehr Bahmaie[b], Mohammad Ebrahim Olya[c], Seyed Masoud Etezad[d]

[a,b] Department of Chemistry,Tehran North Branch, Islamic Azad University ,Tehran, Iran

[c,d] Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box 16765-654, Tehran, Iran

Abstract:

The objective of this work is the simultaneous application of active carbon powder and fibers as appropriate adsorbents for Reactive Blue 19 dye. In addition to the determination of the conditions of the adsorption (morphological characteristics and fiber specifications), the effect of differents parameters such as time, pH, adsorbent dose, initial dye concentration, bed height and solution flow rate were investigated. Finally, of the kinetic models tested, pseudo second order model (R^2=0.9977) was found to be well compatible with the kinetic data. Furthermore, the study of absorption isotherms (Langmuir, Freundlich and Tamkin) indicated the compatibility of the process with Langmuir isotherm (R^2=0.9764). The investigation of the effects of thermodynamic parameters including Gibbs free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) in the adsorption of Reactive Blue 19 dye using active carbon powder and fibers simultaneously indicated a spontaneous reaction and an endothermic process.

Keywords: Adsorption; fibers and powder activated carbon; Reactive Blue 19 dye ;absorption isotherms

حذف ماده رنگزای متیلن بلو به روش فتوکاتالیستی با استفاده از کامپوزیت هتروپلی آنیونی

زهرا نوری، زهرا شکری آغبلاغ*، محسن فریدونی، محمد علی رضوانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

چکیده: *فاضلابهای رنگی تولید شده توسط صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، کاغذ سازی، لاستیک و پلاستیک سازی در صورت تخلیه به محیط بدون انجام تصفیه، باعث ایجاد مشکلات فراوانی برای محیط زیست می شوند. وجود مقدار ناچیز رنگ در آب، نه تنها موجب کدورت آب شده بلکه غلظت اکسیژن محلول در آب را نیز کاهش می دهد. همچنین تخلیه پسابهای رنگی به آبهای پذیرنده می تواند موجب ایجاد سمیت برای اکوسیستم ها و نیز احتمال تجمع زیستی در موجودات این محیط ها شود. هدف از این مطالعه رنگزدایی از متیلن بلو به روش فتوکاتالیست می باشد. در این پروژه پلی اکسومتالات* ($H_4SiW_{12}O_{40}$) *که بر روی بسترهای تیتانیوم دی اکسید* (TiO_2) *و کیتوسان* (*CS*) *به روش سل- ژل تثبیت شده، به عنوان فتوکاتالیست* $H_4SiW_{12}O_{40}$-*TiO2@CS استفاده شده است. مواد سنتز شده با استفاده از روش های مختلفی شامل طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه* (*FT- IR*)*، میکروسکوپ الکترونی روبشی* (*SEM*) *شناسایی و بررسی گردیدند. فرآیند رنگ زدایی در مقدار گرم متفاوت از فتوکاتالیست و در نور مرئی و تاریکی صورت گرفت که بهترین حالت ممکن مقدار ۰,۰۲ گرم فتوکاتالیست و قرار دادن در زیر نور UV می باشد. که با استفاده از طیف سنجی UV- vis در بازه ۴۰۰ تا ۸۰۰ مقدار حذف رنگ محاسبه شده است.*

واژه های کلیدی: *فتوکاتالیست، نانوکامپوزیت، پلی‌اکسو متالات.*

مقدمه

یکی از مهمترین آلاینده های صنعتی رنگها می باشند.. رنگ ها، نقش حیاتی در شاخه های مختلف رنگرزی و صنایع نساجی دارد. بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ مصنوعی در دسترس است که اغلب بصورت تجاری در صنایع استفاده می شود. این رنگها معمولا از دو منبع اصلی مشتق شده که به عنوان مثال می توان به قطران زغال ستگ و نفت اشاره کردکه در مجموع تولید سالانه آن به بیش از ۷۰۰ هزار تن می رسد [۱]. غلظت رنگ موجود در فاضلاب متنوع بوده و به نوع صنعت مربوطه بستگی دارد. رنگ متیلن بلو یکی از مواد پرمصرف در صنعت است که برای رنگ کاری کتان، صنایع کاغذسازی، رنگ مو، چوب و ابریشم استفاده می شود [۲]. در بین انواع رنگها، متیلن بلو یک ترکیب آروماتیک

Corresponding: Zahra.shokri@znu.ac.ir

چند هسته ای است که باعث مشکلاتی از جمله تنگی نفس، تهوع، استفراغ، اسهال و گاستروآنتریت می شود [۳]. برای رنگزدایی فاضلابهای صنعتی، روشهای مختلفی وجود دارد، که عبارتند از: فرآیند جذب سطحی، فرآیندهای غشایی، احیاء شیمیایی، انعقاد و لخته سازی، تکنیک های الکتروشیمیایی، تبادل یونی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، فتوکاتالیستی و [۴]. فتوکاتالیست های ناهمگن به عنوان یک روش کارآمد، برای تنزل رنگ در شرایط جوی استفاده می شود [۵]، که نور خورشید را در حضور فتوکاتالیست های نیمه هادی برای سرعت بخشیدن و بازسازی آلاینده های زیست محیطی و تخریبی بسیار سمی مورد استفاده قرار داده است [۶]. نوع اشعه مورد استفاده بستگی به نوع کاتالیست دارد که به عنوان مثال آثار TiO_2 زیر نور ماوراء بنفش (415- 370 nm) قرار گرفته است. نور مرئی همچنین می تواند برای هدف تحریک استفاده شود، اما با توجه به در دسترس نبودن کاتالیزور مناسب به عنوان منبع کمتر موثر برای تابش در نظر گرفته می شود [۸-۷]. فرآیند فتوکاتالیست با جذب نور توسط فتوکاتالیست شروع شده و مقدار ماده فتوکاتالیست در طول فرآیند ثابت باقی می ماند [۹]. مقرون به صرفه بودن ابزارها و روشهای تصفیه از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. برای حذف متیلن بلو که از پرمصرف ترین رنگها در صنعت می باشد می توان از روش فتوکاتالیستی استفاده کرد. فرآیند فتوکاتالیست با استفاده از کاتالیست سنتز شده در این مقاله دارای مزایایی از جمله هزینه کم، سادگی و دوستدار محیط زیست می باشد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات آزمایشگاهی:

برای انجام تست گوگردزدایی از بنزین در این آزمایش ترکیبی از تیتانیوم دی اکسید، کایتوسان و پلی‌اکسومتالات ($H_4SiW_{12}O_{40}$) به صورت نانوکامپوزیت بدست آورده شده، و برای آنالیز این ترکیب از دستگاه‌های IR , SEM مورد استفاده قرار گرفته شده است.

روش سنتز کاتالیست *$H_4SiW_{12}O_{40}$-TiO2@CS*

کاتالیست *$H_4SiW_{12}O_{40}$-TiO2@CS* از روش سل ژل به دست می‌آید. به مقدار ۰,۰۵گرم تیتانیوم دی اکسید را در استیک اسید ۲درصد با استفاده از همزن مغناطیسی حل شد و به طور جداگانه ۰,۰۵ گرم کایتوسان را هم در استیک اسید ۲درصد با همزن مغناطیسی حل شد تا محلولهای شفاف ژله مانندی به‌دست آمد. پس از ۳۰ دقیقه از هم زدن تیتانیوم دی اکسید در حلال استیک اسید ۲ درصد، ۰,۰۵گرم پلی‌اکسومتالات *$H_4SiW_{12}O_{40}$* را به آرامی درآن حل کرده که باعث می‌شود پلی اکسومتالات به خوبی برروی بستر تیتانیوم دی‌اکسید تثبیت شده، ترکیب به‌دست آمده را به آرامی ودر مجاورت التراسونیک و حمام آب گرم به مدت ۶ دقیقه به محلول ژله‌ای کایتوسان اضافه نموده تا با استفاده از این روش نانو کاتالیست تهیه شود و با استفاده از سانتریفیوژ رسوب محلول را بدست آورده و در آون قرار داده تا کاملا خشک شود.

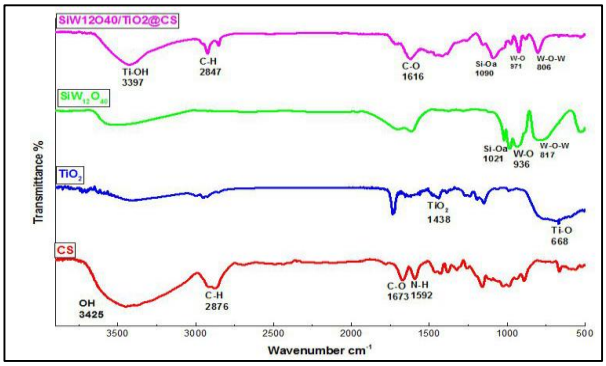
تست رنگزدایی از متیلن بلو:

برای حذف رنگ از متیلن بلو ، ابتدا حجم ۳۰ میلی‌لیتر از رنگ متیلن بلو با غلظت ۲۰ppm تهیه کرده به مقدار ۰/۰۲گرم کاتالیست $H_4SiW_{12}O_{40}$-TiO_2@CS در آن ریخته و به مدت زمان ۶۰ دقیقه در زیر نور UV قرار داده که در اثر تابش نور باعث حذف رنگ شده و با قرار دادن در سانتریفیوژ می‌توان رنگ تخریب شده را از آب جداسازی کرد. البته این نوع حذف رنگ در مقدار گرم متفاوت از کاتالیست و در نور مرئی و انجام شده است که شرایط بهینه عبارت است از مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیست و قرار دادن در زیر نورUV می‌باشد که بااستفاده از طیف سنجی UV-Vis در بازه ۴۰۰تا ۸۰۰ مقدار حذف رنگ را محاسبه کرده، با استفاده از فرمول ذیل مقدار درصد حذف رنگ اندازه گیری خواهد شد. $(\frac{C_i - C_f}{C_i}) \times 100$

که در آن: C_i جذب اولیه رنگینه و C_f جذب رنگینه پس از زمان t (min) می باشد.

نتایج و بحث

در شکل ۱، طیف‌های FT-IR مربوط به پلی اکسومتالات، تیتانیوم دی اکسید، کایتوسان و کاتالیست سنتز شده بررسی شده است. در طیف IR تیتانیوم دی‌اکسید پیک‌های مشاهده شده در ۱۴۳۷ مربوط به O-Ti-O و۶۶۸ مربوط به Ti-O می‌باشد همچنین پیک‌های مربوط به پلی‌اکسومتالات $SiW_{12}O_{40}$ در ناحیه ۱۰۲۱، ۹۲۴و۸۰۱ مشاهده می‌شوند که متعلق به Si-O، W-O، W-O-W می‌باشد. در IR کایتوسان پیکی که در ناحیه ۲۹۲۸مشاهده شده است مربوط به ارتعاش کششی C-H می‌باشد. پیک پهنی که در ناحیه ۳۰۰۰ وجود دارد مربوط به ارتعاش کششی OH است همچنین پیک های مشاهده شده در۱۶۷۲ و۱۵۹۳ مربوط به N-H و C-O می‌باشد. در طیف IR کاتالیست سنز شده پیک های مربوط مواد اولیه قابل مشاهده است.

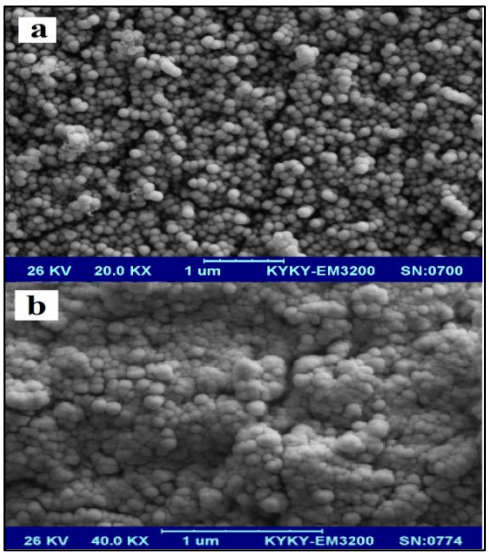


شکل ۱- داده های مربوط به آنالیز طیف FT- IR.

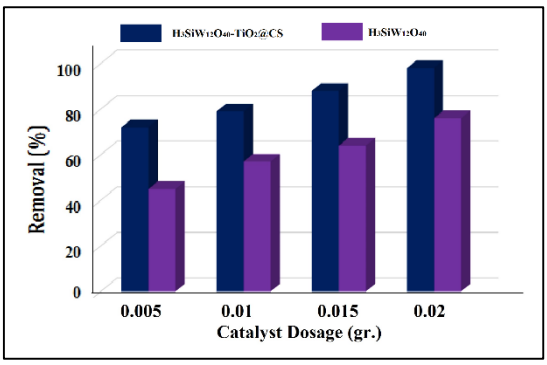
با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌توان سایز نانو و چگونگی سطح کاتالیست رامشخص کرد که در شکل ۲ آورده شده است و مقدار سایز نانوکاتالیست حدودا ۶۰ نانومتر می‌باشد و شکل سطح نانو کامپوزیت حالت گویی شکل می‌باشد.

بررسی اثر غلظت کاتالیست در رنگزدایی از متیلن بلو:

جهت دسترسی به شرایط بهینه در جهت حذف رنگ متیلن بلو تأثیر افزایش غلظت کاتالیست سنتز شده مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان میدهند که با افزایش میزان و غلظت کاتالیست درصد حذف رنگ افرایش می یابد بطوریکه غلظت بهینه جهت تخریب رنگ ۰,۰۲ گرم می باشد. طبق محاسبه انجام گرفته در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۹۸ درصد حذف رنگ انجام گرفته است (شکل ۳).



شکل ۲-تصویر SEM مربوط به a) $SiW_{12}O_{40}$، b) $H_4SiW_{12}O_{40}$-TiO_2@CS.



شکل ۳-اثر غلظت کاتالیست بر حذف رنگ.

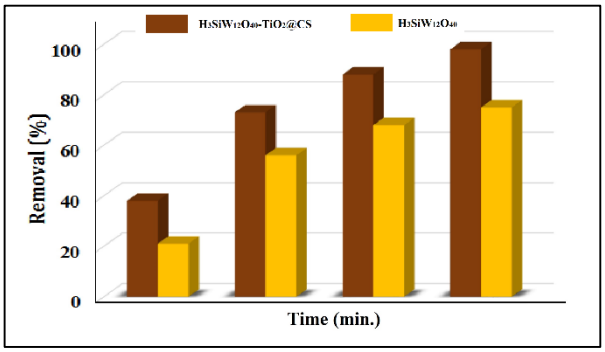
بررسی اثر زمان واکنش در رنگزدایی از متیلن بلو:

یکی دیگر از مهمترین پارامترهای حذف رنگ اثر زمان در مقدار تخریب رنگ است که هرچه مدت زمان حذف کوتاه‌تر باشد نشان خواهد داد که تاثیر گذاری کاتالیست بیشتر بوده است. در این روش در بازه های زمانی ۱۵دقیقه مقدار حذف رنگ اندازه گیری شده است، مقدار حذف در ۶۰ دقیقه به ۹۸ درصد رسیده است (شکل ۴).

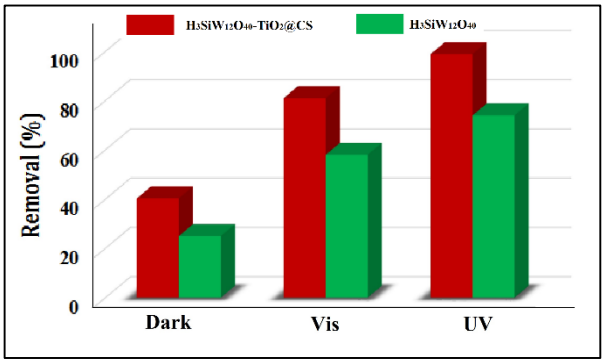
بررسی اثر تابش نور بر واکنش رنگزدایی از متیلن بلو:

تابش نور در تخریب رنگ بسیارموثر بوده که دراین کاتالیست به دلیل وجود تیتانیم دی اکسید که در شرایط نور UV بسیار فعال

می‌باشد تاثیر قابل توجهی در حذف رنگ داشه است که به دلیل حضور پلی‌اکسومتالات که یک ماده قطبی می‌باشد سرعت واکنش تیاتنیم دی‌اکسید را برای حذف رنگ افزایش داده است (شکل ۵).



شکل ٤ - اثر زمان واکنش بر حذف رنگ.



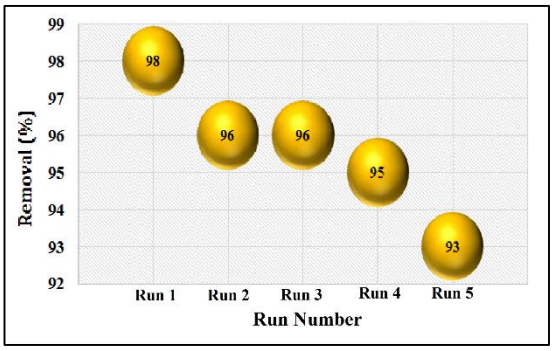
شکل ٥ - اثر تابش نور بر حذف رنگ.

بازیافت کاتالیست:

در صنعت هزینه استفاده از کاتالیست بسیار مهم است دراین صورت کاتالیست‌هایی که قابل بازیافت می باشند بسیار قابل صرفه و مهم می‌باشند،کاتالیست مورد نظر به دلیل استفاده ازکایتوسان و تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان بستر قابل ۵ بار بازیافت شده است که می‌توان در صنعت برای صرفه جویی وکاهش هزینه از مصرف کاتالیست چند بار از آن استفاده کرد (شکل ۶).

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، رنگ زدایی از محلول متیلن بلو به روش فتوکاتالیستی انجام شده است. در این پروژه پلی اگسومتالات $H_4SiW_{12}O_{40}$ که بر روی بسترهای تیتانیوم دی اکسید TiO_2 و CS به روش سل- ژل تثبیت شده، به عنوان فتوکاتالیست $H_4SiW_{12}O_{40}$-TiO_2@CS استفاده شده است. نتایج اثبات می کنند که کاتالیست سنتزی دارای پایداری شیمیایی بالایی بوده بطوریکه تا پنجمین مرتبه بازیافت، شاهد کاهش کوچکی در راندمان حذف رنگ مشاهده می گردد.



شکل ٦ - اثر بازیافت کاتالیست بر حذف رنگ.

منابع

[1] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., Remediation of dyes in textiles effluent, a critical review on current technologies with a proposed alternative, *Bio resour Technol*, **2001**, 77: 247-255.
[2] Clemmensen S., Jensen J. C., Jensen N. J., O.A. Meyer, Olsen K., Würtzen G., Toxicological studies on malachite green: A triphenylmethane dye, *Archives of Toxicology*, **1984**, 56: 43-45.
[3] Wiklund L, Basu S, Miclescu A, et al. Neuro- and cardioprotective effects of blockade of nitric oxide action by administration of methylene blue, *Ann N Y Acad sci*, **2007**, 1122: 231- 244.
[4] Coughlin M. F., Kinkle B. K., Tepper A., Bishop, P. L. Characterization of aerobic azo dye degrading bacteria and their activity in biofilms, *Water science-and technology*, **1997** 36, 215- 220.
[5] Moosvi S., Keharia H., Madamwar D., Decolourization of textile dye reactive violet 5 by a newly isolated bacterial consortium RVM 11.1. *World journal of microbiology and Biotechnology*, **2005**, 21: 667- 672.
[6] Ni M., Leung M. K., Leung D. Y., Sumathy K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, *Renewable Sustainable Energy Rev*, **2007**, 11: 401–425.
[7] Sadik W. A., Nashed A. W., El-Demerdash A. G. M., Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**, 189: 135–140.
[8] Jiang Y., Sun Y., Liu H., Zhu F., Yin H., Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO_2–ZnO, *Dyes Pigm*, **2008**, 48: 77–83.
[9] Bizani E., Fytianos K., Poulios I., Tsiridis V., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater*, **2006**, 136:85–94.

Degradation of Methylene Blue Dye by using Heteropolyionic Composite and Photocatalytic Method

Zahra Noori, Zahra Shokri Aghbolagh*, Mohsen Fereidoni, Mohammad Ali Rezvani

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 451561319, Zanjan, Iran

Abstract*:*

Colored wastewater generated by various including textile, paper, rubber and plastics if discharged into the environment without treatment, cause problems for the environment a small amount of color in the water, not only to water turbidity, but also reduces the concentration of dissolved oxygen in the water. As well as wastewater are discharged to receiving waters may cause toxicity to ecosystems and may also accumulate in organisms and the environment. The aim of the study decolorization of methylene blue using the photocatalyst. In this project polyoxometalate ($H_4SiW_{12}O_{40}$) on substrates such as titanium dioxide (TiO_2) and chitosan (CS) established sol- gel method, used as photocatalysis. Materials synthesized using different methods such as fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy identified and evaluated. The warm colors in different photocatalytic disinfection process and in visible light and took an early materials. The best possible value 0.02gr of photocatalytic and put under the glare is light. Using UV-vis spectroscopy in the range of 400 to 800 removal color is calculated.

Keywords: Photocatalyst; Nanocomposite; Polyoxometalate.

*Corresponding author: zahar.shokri@znu.ac.ir

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ١٣٩٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

حذف آلاینده دارویی سفکسیم از آبهای آلوده به روش فتوکاتالیتیک با استفاده از نانوکاتالیست اکسیدآلومینیوم تهیه شده به روشهای حرارتی و الکتروشیمیایی و بهینه سازی فرآیند به کمک روش رویه پاسخ

فاطمه رضایی[۱]، کامبیز سیدی[*۱]

۱- گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده: *از جمله فرآیندهایی که در سال‌های اخیر به طور گسترده در تصفیه پساب‌های صنایع داروسازی مورد استفاده قرار گرفته است فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. در این کار پژوهشی فیلم نانو ذرات Al_2O_3 به دو روش حرارتی و الکتروشیمیایی بر روی فلز پایه آلومینیوم تهیه شده و کارایی آن‌ها به عنوان فتو کاتالیست در حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم از آبهای آلوده به روش فتوکاتالیتیک درون یک راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز با جریان برگشتی و تحت تأثیر نور UV مورد بررسی قرار گرفته است و عوامل مؤثر در فرآیند تجزیه آنتی‌بیوتیک نظیر pH محلول، مقدار هیدروژن پراکسید، شدت نور تابشی، شدت جریان سیال و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و زمان تماس و بهینه سازی فرآیند با استفاده از طراحی مرکب مرکزی(روش رویه پاسخ)مورد مطالعه قرار گرفته است.*

کلمات کلیدی : *آنتی‌بیوتیک سفکسیم، فرآیند فتوکاتالیتیک، فیلم نانو ذرات Al_2O_3، فتوراکتور لوله‌ای و روش رویه پاسخ*

* نویسنده مسئول: کامبیز سیدی، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، تلفن:۰۴۱۳۱۹۶۶۰۳۳

Email: k.seyyedi@iaut.ac.ir

مقدمه

وارد شدن آنتی بیوتیک ها به محیط زیست از طریق منابع انسانی می‌تواند یک خطر بالقوه ای برای موجودات آبزی و خشکی زی ایجاد کند. اگرچه حضور مقادیر ناچیز آنتی بیوتیک‌ها ممکن است باعث ایجاد پایداری در جمعیت‌های باکتریایی، تکثیر آنها و در آینده نزدیک، باعث بی اثر شدن درمان بیماری‌های مختلف شوند [۱-۶]. آنتی بیوتیک‌ها ترکیبات شیمیایی هستند که از بین برنده میکروارگانیسم ها بوده یا مانع از رشد آنها می‌شوند. بسیاری از این مواد دارای یک منشاء میکروبی می‌باشند اما ممکن است بصورت نیمه سنتزی یا کاملا سنتزی نیز وجود داشته باشند. آنتی بیوتیک‌ها با توجه به معیارهای مختلفی نظیر: طیف، مکانیسم عمل یا ساختار شیمیایی می‌توانند به دسته‌های متفاوتی طبقه بندی شوند [۷-۱۰]. در سال‌های اخیر استفاده از آنتی بیوتیک‌ها در دامپزشکی و طب انسانی گسترده بود در نتیجه احتمال آلودگی آب با این چنین ترکیباتی افزایش یافت. این آلاینده ها به صورت مداوم به محیط طبیعی آزاد می‌شوند [۱۱-۱۶]. وقتی این مواد به عنوان کود در مزارع پخش می‌شوند خاک و در نتیجه آب‌های سطحی و زیر زمینی را از طریق روان آب یا نشت آلوده می‌کنند.

بخش تجربی

مواد، دستگاهها و روش ها

کلیه مواد مورد استفاده از درجه خلوص بالایی برخوردار بودند و بدون نیاز به خالص سازی اولیه همانگونه که خریداری شده بودند مصرف گردیدند. طیف جذبی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تک شعاعی Shimadzu مدل 1240 گزارش

روش تهیه فیلم نازک نانو ذرات Al_2O_3 بر روی Al

الف) روش حرارتی: در این روش ورق آلومینیوم را در ابعاد ۳×۱ سانتی‌متر برش داده و پس از سمباده کاری و شست و شو به طور مشابه آنتی بیوتیک‌های انسانی از طریق دفع (ادرار و مدفوع)، ورود به شبکه فاضلاب و رسیدن به تصفیه خانه‌های فاضلاب می‌توانند وارد محیط زیست شوند. بسیاری از تصفیه خانه‌های فاضلاب برای حذف میکروآلاینده‌های با قطبیت بالا نظیر آنتی بیوتیک‌ها طراحی نشده‌اند. بنابراین آنتی بیوتیک‌های موجود در سطح بعد از شستشو می‌توانند به آب‌های زیرزمینی برسند. در نهایت آب‌های سطحی آلوده شده می‌توانند وارد تصفیه خانه‌های آب آشامیدنی که برای حذف این ترکیبات آماده نشده‌اند شوند و به سیستم‌های توزیع آب برسند. لجن تولید شده در تصفیه خانه‌های فاضلاب به عنوان کود خاک عمل کرده و ممکن است باعث ایجاد مشکلات مشابه زمانی که به عنوان کود به کار می‌روند شود. یکی دیگر از منابع مهم آلوده کننده آزادسازی مستقیم آنتی بیوتیک‌های دامی از طریق کاربرد در کشت آبی می‌باشد. دفع نامناسب داروهای مصرف نشده یا تاریخ گذشته،که به طور مستقیم در شبکه فاضلاب تخلیه می‌شوند یا در محل‌های دفن زباله ته نشین می‌شوند، فاضلاب‌های حاصل از ساخت و ساز یا نشت تصادفی در طول ساخت و ساز یا توزیع همچنین می توانند بعنوان منابع قابل توجهی از آلودگی در نظر گرفته شوند [۱۷-۲۳].

توسط استون و آب‌کشی با آب مقطر، قطعات آماده شده را، در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرارداده و پس از خنک شدن درون راکتور جاسازی می گردد.

شده است و همچنین تصاویرSEM توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده است.

ب) روش الکتروشیمیایی: در این روش ورق آلومینیوم را در ابعاد ۳×۱ سانتی‌متر برش داده و پس از سمباده کاری و شست و شو با استون و آب مقطر، قطعات آماده شده را، درون محلول ۱

مولار اسید سولفوریک به مدت ۱۵ دقیقه تحت جریان ۴V و A ۰/۴ قرار داده و پس از خشک شدن درون راکتور نصب شد.

روش حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم طی فرآیند $UV/ Al_2O_3 / H_2O_2$

الف) با استفاده از محلول مادر و از طریق رقیق‌سازی ۱۵۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۰ میلی گرم بر لیتر سفکسیم تهیه و به ظرف نگه‌داری منتقل می‌شد.

ب) فتوراکتور به داخل جعبه منتقل و در حالی که لامپ UV خاموش بود به مدت ۱۵ دقیقه پمپ روشن شد تا محلول درون راکتور جریان یابد و سیستم به تعادل برسد.

پ) پس از اضافه کردن مقدار معینی از پراکسیدهیدروژن لامپ UV روشن می‌شد تا نمونه تحت تابش نور قرار گیرد. در زمان‌های مختلف از محلول مورد آزمایش نمونه‌برداری گردیده و برای تعیین غلظت باقیمانده آنتی‌بیوتیک، مقدار جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۸۲ نانومتر اندازه‌گیری شد.

ت) با استفاده از نمودار کالیبراسیون و با استفاده از مقدار جذب اندازه‌گیری شده، غلظت باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک سفکسیم محاسبه می‌گردید.

ث) از روی غلظت آنتی‌بیوتیک سفکسیم در لحظه صفر (C_0) و غلظت آن در هر لحظه (C)، کسر تبدیل (X) یا همان راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم محاسبه می‌شد ودرنهایت در نرم افزار Minitab راندمان وارد می‌شود.

ج) نمودار آنالیزهای آن را با نرم افزار Minitab بدست می-آوریم.

د) بستری که در هر آزمایش مورد استفاده قرار می‌گرفت، برای استفاده مجدد باید به مدت ۲ ساعت در داخل آب مقطر نگهداری می‌شد تا آلاینده آنتی‌بیوتیک باقی مانده در سطح آن واجذب گردد.

برای رسم نمودارهای لازم در این کار پژوهشی از R(%) استفاده شده است. (R(% در واقع بیانگر میزان درصد حذف آلاینده بوده و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد:

$$R(\%) = \frac{C_\circ - C}{C_\circ} \times 100$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه آلاینده و C بیانگر غلظت آلاینده در هر لحظه می‌باشد و٪R نیز راندمان در آن لحظه است.

نتایج و بحث

تعیین متغییرها و سطوح آنها و غربالگری داده ها

در پژوهش حاضر با هدف تهیه فیلم نازک نانو ذرات اکسید آلومینیوم بر روی فلز پایه آلومینیوم به روش حرارتی و الکتروشیمیایی و بهینه سازی فرآیند حذف فتوکاتالیتیکی آنتی بیوتیک سفکسیم از آب‌های آلوده با بکارگیری روش رویه پاسخ و بررسی ۶ فاکتور، pH محلول، مقدار هیدروژن پراکسید، شدت نور تابشی، دبی جریان و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به متغییرها طراحی این آزمایش به روش رویه پاسخ با استفاده از نرم افزار Minitab انجام شد که شامل ۱۶ آزمایش مطابق جدول زیر می‌باشد. مهم تشکیل لایه اکسید بر روی سطح فلز و بررسی خواص فتوکاتالیتیکی آن است بنابراین چون ما فقط می خواهیم پارامترهای موثر و غیرموثر را شناسایی کنیم لذا فقط فرآیند غربالگری را روی روش حرارتی انجام داده ایم. این آزمایشات با یکبار تکرار انجام شده اند.

جدول۱ : تعیین متغییرها و سطوح آنها در حذف آنتی بیوتیک سفکسیم برای غربالگری پارامترهای موثر بر فرآیند به روش فتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور به دست آمده با روش حرارتی

No	Time (min)	Sef (mg/l)	PH	Lamp (cm)	Flow rate (l/min)	H2O2 (mM)	R (%)
1	180	50	2	0.5	0.76	8.05	64.25
2	180	10	11	0.5	0.76	8.05	60.20
3	180	10	2	9.0	1.00	8.05	72.60
4	30	10	11	9.0	1.00	0.40	50.00
5	180	50	11	0.5	1.00	0.40	66.65
6	180	10	11	9.0	0.76	0.40	60.00
7	30	10	2	0.5	0.76	0.40	62.40
8	30	10	11	0.5	1.00	8.05	67.25
9	180	50	11	9.0	1.00	8.05	35.00
10	30	10	2	9.0	0.76	8.05	73.00
11	30	50	2	0.5	1.00	8.05	46.55
12	30	50	2	9.0	1.00	0.40	31.00
13	180	10	2	0.5	1.00	0.40	82.75
14	30	50	11	0.5	0.76	0.40	25.40
15	180	50	2	9.0	0.76	0.40	58.65
16	30	50	11	9.0	0.76	8.05	8.55

براساس حد پایین و بالای داده شده به نرم افزار نتایج آنالیز شده پس از انجام ۱۶ آزمایش غربالگری مطابق جدول ۱، نتایج به شرح زیر در نمودار ۱ بدست آمده است.

با توجه به نمودار ۱ هرچه خطوط شیب دارتر باشد آن پارامتر موثرتر است و نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان، با کاهش غلظت سفکسیم، با کاهش pH محلول، با کاهش فاصله لامپ از راکتور و افزایش شدت جریان سیال راندمان حذف افزایش می‌یابد و مشاهده شد که مقدار هیدروژن پراکسید تاثیر چندانی در راندمان حذف نداشته است.

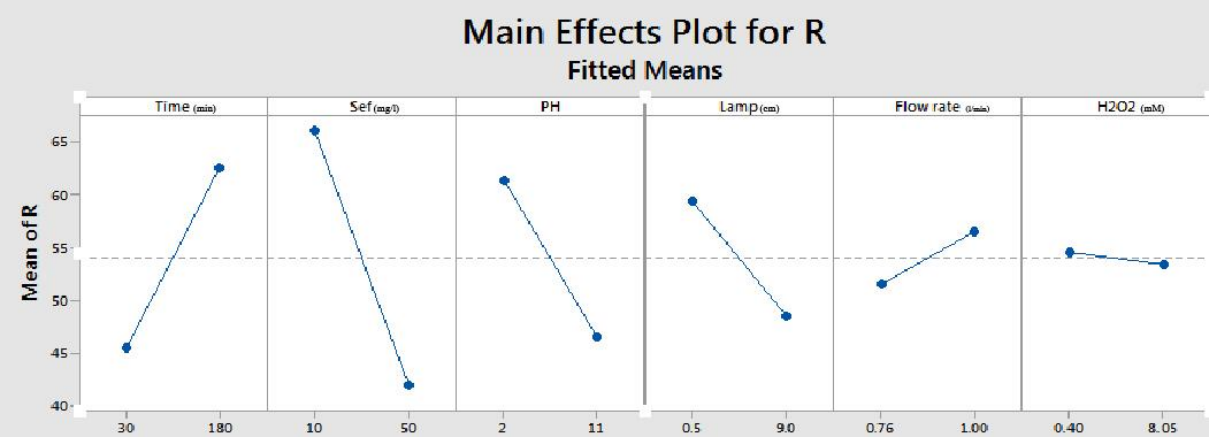
با توجه به نتایج بدست آمده فوق می توان چنین توجیه کرد که با افزایش زمان فرآیند از آنجایی که رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری در محلول تولید می‌شود بنابرین راندمان حذف بالاتر خواهد رفت. با کاهش غلظت سفکسیم به دلیل کمتر بودن تعداد مولکول‌های آلاینده در واحد حجم محلول و ثابت بودن تعداد رادیکال های هیدروکسیل تولید شده در یک زمان مشخص راندمان حذف بیشتر خواهد بود. در مورد تاثیر فاصله لامپ از راکتور با توجه به نمودار ۱ تاثیر فاصله لامپ uv از سطح کاتالیست در تجزیه آنتی بیوتیک سفکسیم کاملا مشخص می‌شود. همان طور که در نمودار ملاحظه می‌شود با افزایش فاصله لامپ از راکتور شدت تابش رسیده به سطح اکسید آلومینیوم کاهش می-یابد در نتیجه الکترون‌های کمتری از سطح فتوکاتالیست تحریک شده و میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی نیز کاهش می‌یابد[۲۴]

بنابراین فاصله ۰/۵ سانتیمتر از لامپ به عنوان مقدار بهینه شدت تابش لامپ uv بر سطح کاتالیست انتخاب شد. نتایج آزمایش تاثیر سرعت جریان محلول در راندمان حذف نشان می‌دهد هر چه محلول با سرعت بیشتر از درون راکتور عبور داده می شود تعداد برخورد مولکول های آلاینده با سطح کاتالیست در واحد زمان بیشتر شده و در نتیجه راندمان حذف افزایش می یابد مطالعات نشان دادند غلظت پراکسید تاثیر چندانی در راندمان حذف ندارد، چون مولکولهای آب در اثر برخورد با نور hυ رادیکال

دلیل آن مقادیر زیاد یون‌های H^+ بر روی سطح اکسید آلومینیوم برای تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و همچنین هیدروکسیل تولید می کنند و طبق واکنش زیر هیدروژن پراکسید در فرآیند فتوکاتالیست نیم رسانا به عنوان گیرنده الکترون عمل می کند و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند لذا غلظت هیدروژن پراکسید در راندمان حذف تاثیر چندانی ندارد [۱۶].

$$Al_2O_3(e^-) + H2O2 \rightarrow Al_2O_3 + HO\cdot + HO^-$$

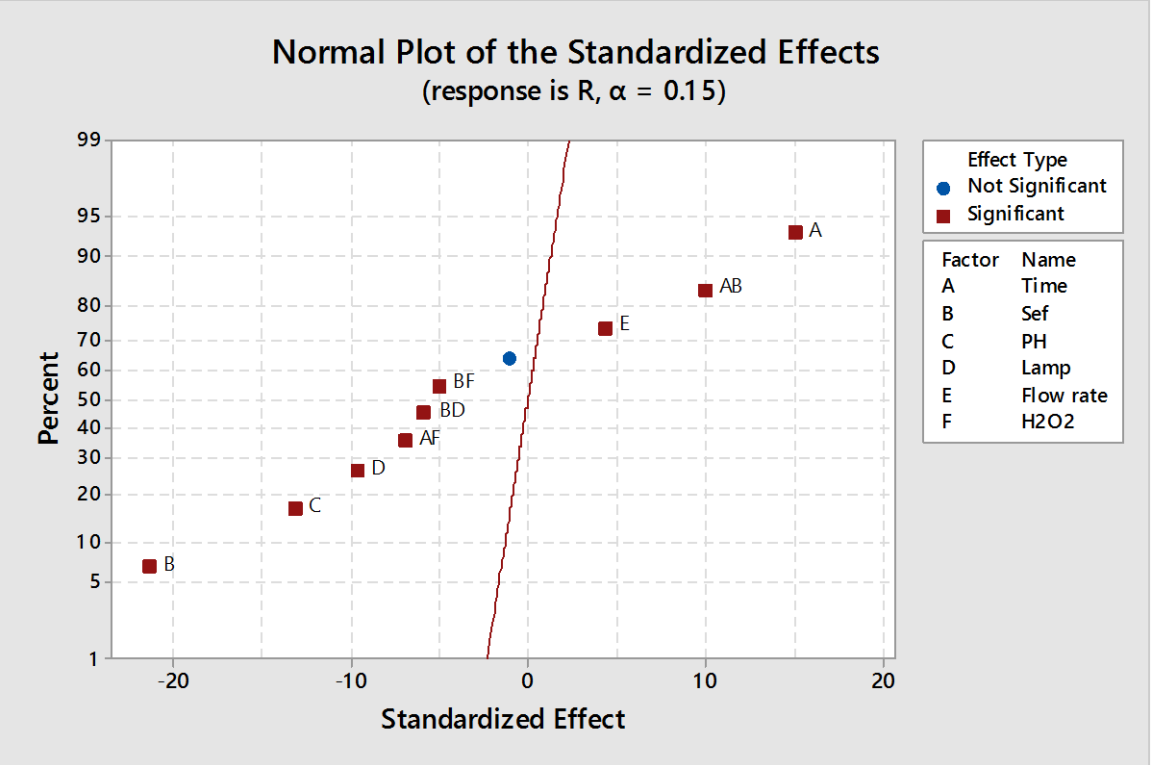
نتایج آزمایش تاثیرpH نشان داد که حذف آنتی بیوتیک سفکسیم در pHهای اسیدی با این روش بهتر صورت می‌گیرد هیدرولیزآنتی بیوتیک و شکستن حلقه بتالاکتام در آن در محیط-های اسیدی بهتر انجام می‌شود.



نمودار ۱: نمودار تاثیرات اصلی فاکتورها برحذف آنتی بیوتیک سفکسیم در غربالگری پارامترهای موثر بر فرآیند به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور به دست آمده با روش حرارتی

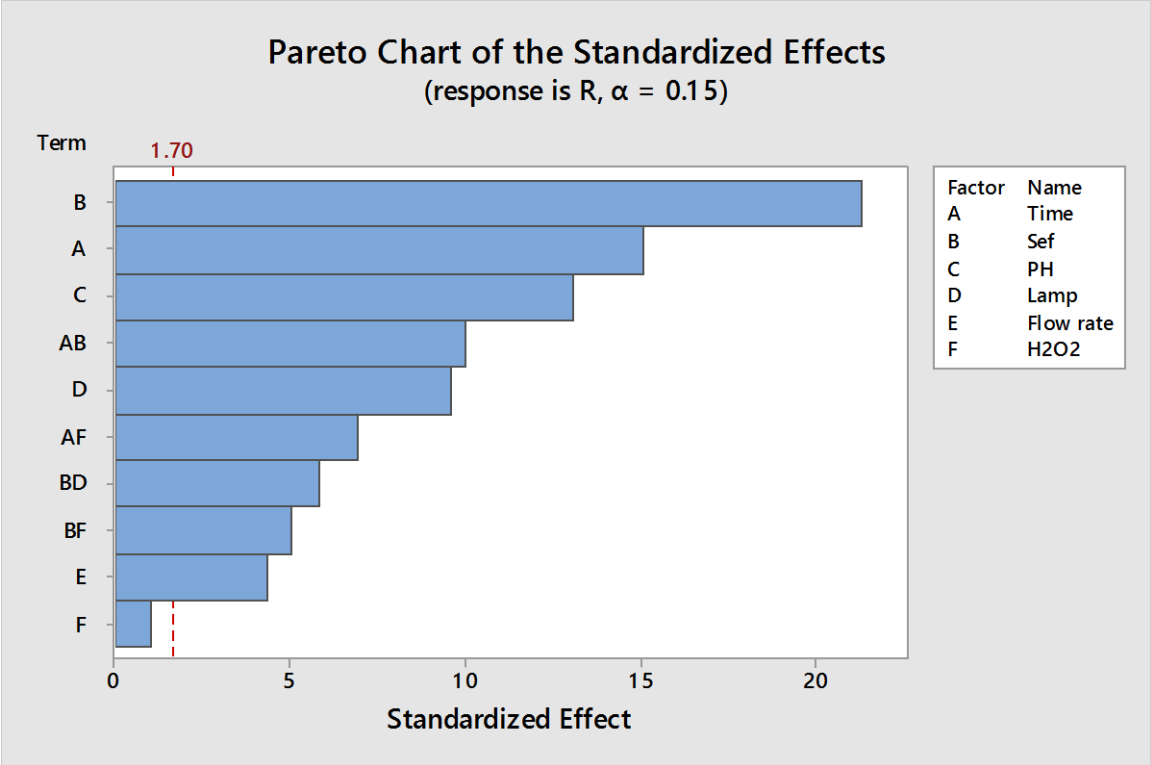
در نمودار نرمال پلات یک خط پایه داریم هرچه این پارامترها به این خط نزدیک‌تر باشند اثر آنها در فرآیند حذف ما در فرآیند حذف بیشتر می‌باشد و پارامترهایی که با مربع قرمز مشاهده می‌کنید این پارامترها موثرهستند و پارامتری که با دایره آبی نشان داده شده غیرموثرمی‌باشد یعنی تاثیری در فرآیند حذف ندارد. هرچه این پارامترها از این خط دورتر باشند اثر آنها کمتر است و در اینجا دایره آبی نشان دهنده مقدار هیدروژن پراکسید می‌باشد که در فرآیند حذف آنتی بیوتیک تاثیری ندارد.

.



نمودار۲: نمودار نرمال پلات فاکتورها در حذف آلاینده مورد نظر

در نمودار پرتویک خط پایه داریم ونشان می‌دهد که اثر گذاری فاکتورها به چه میزان بوده و از طرفی هم یک خطی را رسم کرده و فاکتورهایی که از این خط قرمز عبور کنند به عنوان فاکتور موثر در نظر گرفته می‌شوند و در این نمودار هرچه از پایین به سمت بالا برویم اثر گذاری فاکتورها بیشتر می‌شود. در اینجا هم مشخص شده که هیدروژن پرکسید در فرآیند حذف آنتی بیوتیک تاثیری ندارد.



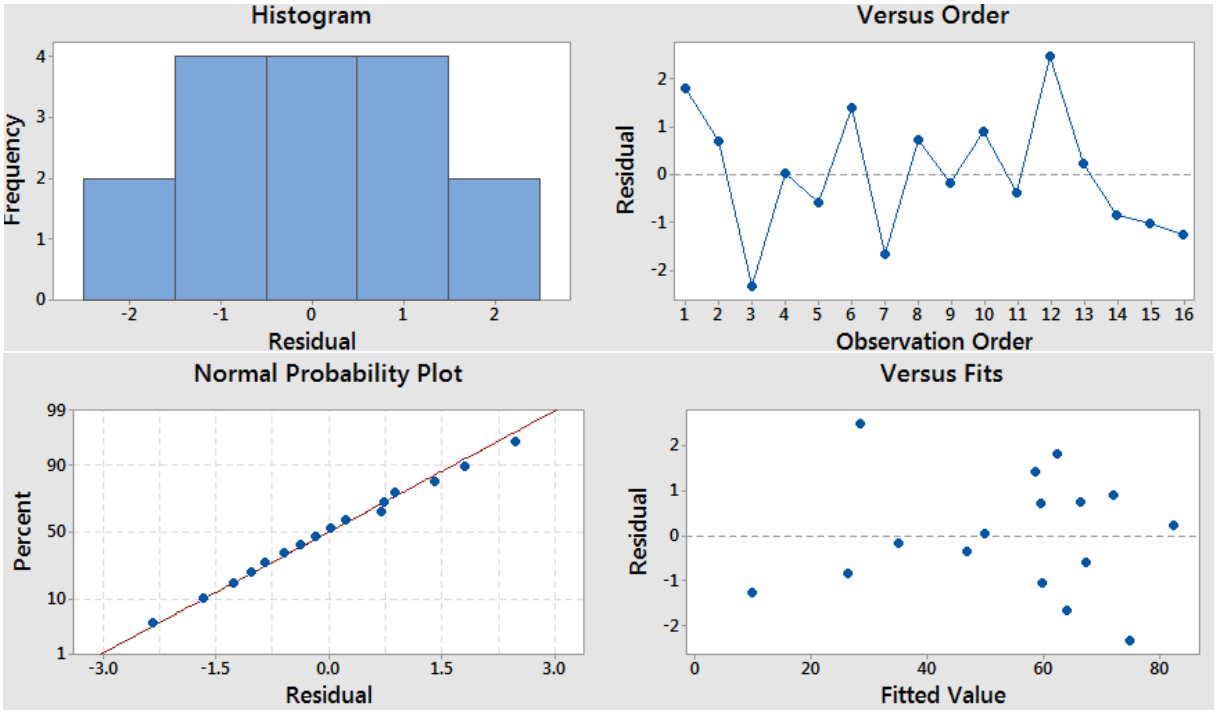
نمودار۳:نمودار پرتو پلات تاثیرات استاندارد روی حذف سفکسیم در غربالگری پارامترهای موثر بر فرآیند به روش فتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور به دست آمده با روش حرارتی

در نمودار ۴ که همگی را یکجا بررسی می‌کنیم در نمودار هیستوگرام هرچه که در واقع پخش باقی مانده‌ها یک حالت قوسین داشته باشند می‌گوییم جمعیت ما از یک جمعیت نرمال تبعیت می کند.

در نمودار نرمال پلات هرچه که نقاط آبی حول خط قرمز قرار بگیرند و به آن خط نزدیک‌تر باشند نتایج نرمال هستند.

با توجه به آزمایش غربالگری اولیه مشخص گردید که غلظت هیدروژن پروکسید تاثیر چندانی در فرآیند حذف نداشته و باتوجه به این که بررسی تاثیر غلظت سفکسیم و فاصله لامپ نشان داد که در غلظت های پایین تر سفکسیم حذف بهتر و در فاصله کمتر از لامپ فرایند حذف با راندمان بالاتر انجام می‌گیرد، بنابراین در بهینه سازی فرآیند مد نظر قرار نگرفتند لذا مقدارهیدروژن پراکسید را حذف و غلظت سفکسیم وفاصله‌ی لامپ را ثابت نگه می‌داریم وpH محلول، زمان و شدت جریان سیال به عنوان متغییرهای اصلی فرآیند در بهینه‌سازی فرآیند مد نظر گرفته شد.

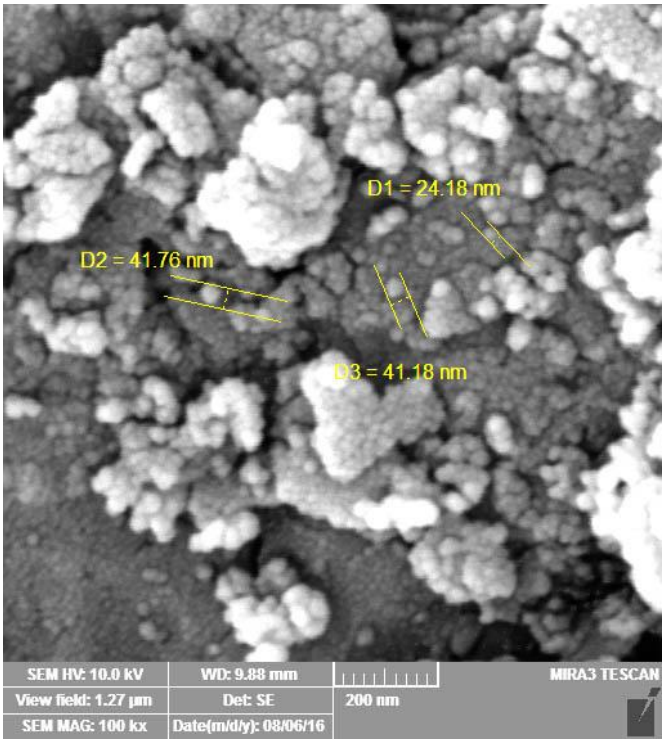
.

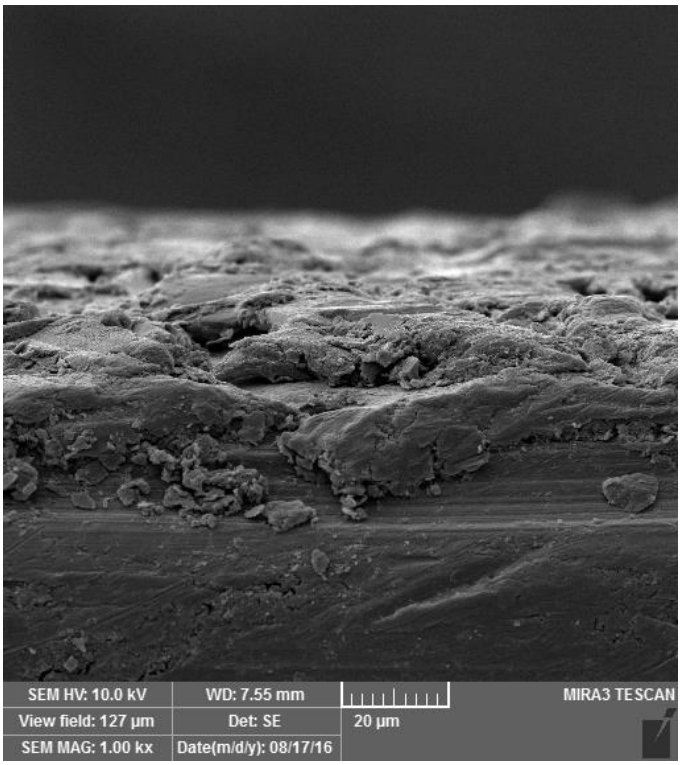


نمودار٤: نتایج کلی بررسی های آزمایش غربالگری متغیر های موثر برفرآیند در حذف سفکسیم

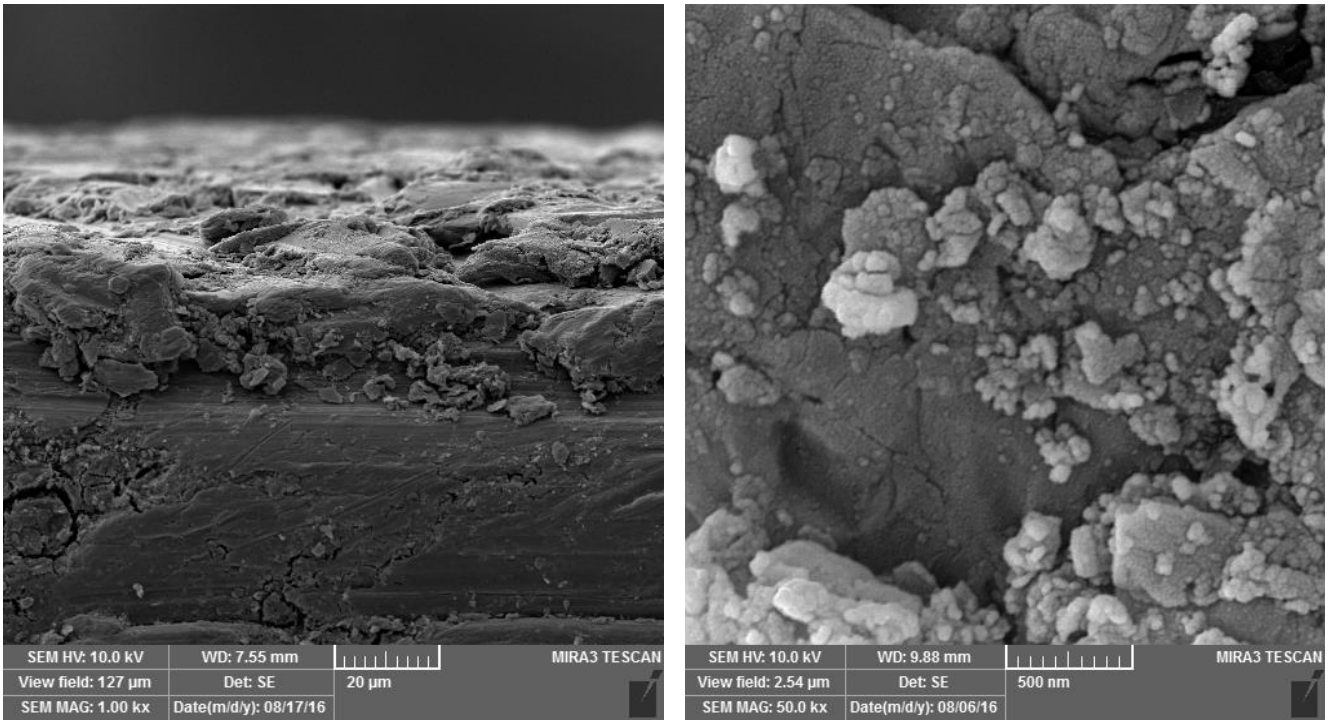
نتیجه گیری

نتایج آزمایش غربالگری نشان داد که با افزایش زمان فرآیند و شدت جریان سیال در کاتالیست تهیه شده به روش حرارتی راندمان حذف افزایش می‌یابد اما با کاهش غلظت سفکسیم و pH و فاصله لامپ از راکتور راندمان حذف افزایش می‌یابد. از بررسی تصاویر SEM نانو ذرات بدست آمده از سطح کاتالیست، می‌توان دریافت که ذرات به طور یکنواخت پخش شده‌اند.





شکل ۱: تصاویر SEM گرفته شده از سطح و سطح مقطع فیلم نانو ذرات Al_2O_3 تهیه شده بر روی فلز آلومینیوم به روش حرارتی



شکل۲: تصاویر SEM گرفته شده از سطح و سطح مقطع فیلم نانو ذرات Al_2O_3 تهیه شده بر روی فلز آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی

منابع

[1] Xu, W.-H., Zhang, G., Zou, S.-C., Li, X.-D., Liu, Y.-C., **2007**. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.* 145, 672-679.

[2] European Union, 1990. COUNCIL REGULATION (EEC) No 2377/90 of 26 June **1990** laying down a Community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. *Official J. Eur. Union L*224, 1-136.

[3] Vieno, N.M., Hrkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., **2007**. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. Environ. *Sci. Technol.* 41, 5077-5084.

[4] Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., **2007**. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 377, 255-272.

[5] Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., **2008**. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater*. 150, 790-794.

[6] De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van Langenhove, H., **2009**. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J. Hazard. Mater*. 161, 701-708.

[7] Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., **2007**. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process – solar irradiation and matrix effect. *J. Photochem. Photobiol. A* 187, 33-39.

[8] Trovo, A.G., Nogueira, R.F.P., Aguera, A., Sirtori, C., Fernandez- Alba, A.R., **2009**. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere* 77, 1292-1298.

[9] Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M., Rashid, S.A., **2010.** Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: *a review. Appl. Catal. A. doi: 10.1016/j.apcata.*2010.08.053.

[10] Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V., Maja, M., **2000**. Electrochemical oxidation of

organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electrochim. Acta* 46, 373-380.

[11] Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H.R., **2008**. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *J. Hazard. Mater.* 150, 322-327.

[12] Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., **2002**. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128, 253-260.

[13] Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K., **2006**. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 119, 97-130.

[14] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., **2009**. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int* 35, 402-417.

[15] Homem, V., Santos, L., **2011**. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices, *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347.

[16] Fatta D, Nikolaou A, Achilleos A, Meric S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC Trend Anal Chem* **2007**:26:515-33.

[17] Doll TE, Frimmel FH. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV light. *Chemosphere* **2003**:52:1757-69.

[18] Carballa M, Manterola G, Larrea L, Ternes T, Omil F, Lema JM. Influence of ozone pretreatment on sludge anaerobic digestion : removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere* **2007**:67:1444-52.

[19] Murugananthan M, Yoshihara S, Rakuma T, Uehara N, Shirakashi T. Electrochemical degradation of 17 β-estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. *Electrochim Acta* **2007**:52:3242-9.

[20] Sires I, Centellas F, Garrido JA, Rodriguez RM, Arias C, Cabot PL, et al. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe^{2+} and UVA light as catalysts. *Appl Catal B Environ* **2007**b:72:373-81.

[21] Emery RJ, Papadaki M, Freitas dos Santos LM, Mantzavinos D. Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environ Int* **2005**:31:207-11.

[22] Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, Ingerslev F, Lutzhoft Holten HC, Jorgensen SE. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review. *Chemosphere* **1998**:36:357-93.

[23] Rosenfeldt EJ, Chen PJ, Kullman S, Linden KG. Destruction of estrogenic activity in water using UVadvanced oxidation. *Sci Total Environ* **2007**:377:105-13.

[٢٤] Nageswara Rao, A., Siurasan Kar, B and Sadasivam, V., **2009**, photocatalytic degradation of midel textile days in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *G. Mol. Gatal. A: chem., 306, 77-87.*

Cefixim drug removal from contaminated water by Photocatalytic using alumina oxide nanocatalysts prepared by thermal and electrochemical methods and process optimization using response surface method

Rezaei F.[1] , Seyyedi K.[1]

[1]Department of Chemistry., Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

Abstract :

In recent years, one of the process that mostly used in treatment of pharmacy wastewater is Advanced Oxidation processes has been among the processes widely used for the treatment of pharmacy wastes. So in this study Al_2O_3 nanoparticles film fabricated by electrochemical and thermal method based on Aluminium metal and its effectiveness as a photocatalyst for the removal Cefixim antibiotic from contaminated water via a tubular reactor and back Flow reactor in presence of UV irradiation has been investigated. The role of Factors affecting the antibiotic removal process such as the contiguity time, concentration of H_2O_2, solution pH, flow rate, intensity of incident light and the initial antibiotic concentration and by Central Composite designd (Response surface Methodologu) was also studied.

Key words: Cefixime antibiotic, photocatalytic process, Al_2O_3 nanoparticles Film, Tubular photo reactor, Response Surface Methodology.

دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)
۵-٦ شهریور ١٣٩٦، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

تعیین پارامترهای موثر بر فرآیند حذف نانوفتوکاتالیتیکی آلاینده دارویی سفکسیم از آبهای آلوده با استفاده از نانو اکسید آلومینیوم به روش طراحی فاکتورهای جزیی

فاطمه رضایی[۱]، کامبیز سیدی[*۱]

۱- گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده: *از جمله فرآیندهایی که در سال‌های اخیر به طور گسترده در تصفیه پساب‌های صنایع داروسازی مورد استفاده قرار گرفته است فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. در این کار پژوهشی فیلم نانو ذرات Al_2O_3 به دو روش حرارتی و الکتروشیمیایی بر روی فلز پایه آلومینیوم تهیه شده و کارایی آن‌ها به عنوان فتو کاتالیست در حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم از آبهای آلوده به روش فتوکاتالیتیک درون یک راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز با جریان برگشتی و تحت تأثیر نور UV مورد بررسی قرار گرفته است و عوامل مؤثر در فرآیند تجزیه آنتی‌بیوتیک نظیر pH محلول، مقدار هیدروژن پراکسید، شدت نور تابشی، شدت جریان سیال و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و زمان تماس و بهینه سازی فرآیند با استفاده از طراحی مرکب مرکزی(روش رویه پاسخ)مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که برای ۱۵۰۰ mL محلول حاوی ۲۰ mgL^{-1} آنتی بیوتیک سفکسیم در شرایط زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، در $pH=$ ۲/۵، شدت جریان ورودی به راکتور ۱/۲۲ $Lmin^{-1}$ در هر دو نوع فیلم تهیه شده به روش حرارتی و الکتروشیمیایی حدود ۵۳٪ از ماده آلاینده آنتی‌بیوتیک حذف می‌شود.*

کلمات کلیدی : *آنتی‌بیوتیک سفکسیم، فرآیند فتوکاتالیتیک، فیلم نانو ذرات Al_2O_3، فتوراکتور لوله‌ای و روش رویه پاسخ*

* نویسنده مسئول: کامبیز سیدی، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، تلفن:۰۴۱۳۱۹۶۶۰۳۳

Email: k.seyyedi@iaut.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، حضور آنتی بیوتیک‌ها در ماتریس های زیست محیطی بررسی شده‌اند. در واقع اولین مورد گزارش شده از آلودگی آب (آب سطحی) بوسیله آنتی بیوتیک‌ها در سال ۱۹۸۲ در انگلستان بود زمانی که وات و همکارانش ماکرولیدها، تتراسایکلین و سولفونآمیدها را در یک رودخانه با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر شناسایی کردند. پس از این مورد مطالعات مختلفی در مورد پیدایش بقایای آنتی بیوتیک‌ها در اکوسیستم‌های آبی گزارش شده‌اند: آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی، آب‌های دریاها، آب نوشیدنی، فاضلاب، تصفیه خانه‌های فاضلاب و پساب‌های بیمارستان‌ها آنتی‌بیوتیک‌ها همچنین در ماتریس‌های خشکی و لجن‌ها نیز شناسایی شدند. معمولا آنتی بیوتیک‌ها در پساب‌های بیمارستانی در محدوده بالاتر از میلی گرم بر لیتر، در فاضلاب شهری در محدوده پایین‌تر از میلی گرم بر لیتر و در آب‌های سطحی، دریا و آب‌های زیر زمینی در محدوده نانو گرم بر لیتر شناسایی شده‌اند. علاوه بر این، این امر تایید شده است که رسوبات ناشی از رودخانه‌هایی که پیرامون نواحی کشاورزی می‌باشند غلظت بالایی از آنتی بیوتیک‌ها را نسبت به ماتریس سایر روان آب‌ها یا نسبت به دیگر رسوبات ناشی از رودخانه‌هایی که دور از زمین‌های کشاورزی قرار گرفته‌اند دارد. این نشان دهنده احتمال آلوده شدن روان آب از زمیـن‌های کشـــاورزی می‌باشد [۱-۱۱].

تجزیه و تحلیل خاک پس از کاربرد کود دامی یا لجن به عنوان کود حضور بقایای آنتی بیوتیکی قابل اندازه گیری را در این ماتریس برای چند ماه نشان داد. همچنین حضور مثبت بقایای آنتی بیوتیک‌ها در سبزیجات و غلات و حبوبات نظیر هویج، کاهو، پیاز، کلم، خیار و ذرت نیز گزارش شده‌اند.

تجمع وتداوم آنتی بیوتیک‌ها در محیط زیست حتی در غلظت‌های پایین می‌تواند اثرات مضری هم در اکوسیستم‌های آبی و هم خشکی ایجاد کند (نانو گرم بر لیتر تا میلی گرم بر لیتربرای ماتریس‌های آبی و مقادیر پایین تا متوسط میلی گرم بر کیلو گرم برای رسوبات). استفاده گسترده و وسیع از این ترکیبات در داروهای انسانی و دامی و ورود مستمر آنها به ماتریس‌های محیط زیستی ممکن است این چنین تجمع و تداوم را توضیح دهد. ماهیت بسیار قطبی و غیرفرار بسیاری از آنتی بیوتیک‌ها مانع از انتشار آنها از این ماتریس‌ها می‌شود. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی هر آنتی بیوتیک (به عنوان مثال ساختار مولکولی، اندازه و شکل، حلالیت و آب گریزی) توزیع آنها در ماتریس‌های زیست محیطی (مواد جامد یا آب) را تعیین خواهد کرد. علاوه بر این حقایق، حضور آنتی بیوتیک‌ها می‌تواند سبب پایداری میکرو ارگانیسم‌ها شده و باعث مشکلات جدی برای بهداشت عمومی که شامل مشکلات به وجود آمده در درمان بیماری‌ها و عدم تعادل اکوسیستم‌های میکروبی می-باشند [۱۲-۲۳].

بخش تجربی

مواد، دستگاهها و روش ها

کلیه مواد مورد استفاده از درجه خلوص بالایی برخوردار بودند و بدون نیاز به خالص سازی اولیه همانگونه که خریداری شده بودند مصرف گردیدند. طیف جذبی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تک شعاعی Shimadzu مدل 1240 گزارش شده است.

روش تهیه فیلم نازک نانو ذرات Al_2O_3 بر روی Al

الف) روش حرارتی: در این روش ورق آلومینیوم را در ابعاد ۳×۱ سانتی‌متر برش داده و پس از سمباده کاری و شست و شو توسط استون و آب‌کشی با آب مقطر، قطعات آماده شده را، در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرارداده و پس از خنک شدن درون راکتور جاسازی می گردد.

ب) روش الکتروشیمیایی: در این روش ورق آلومینیوم را در ابعاد ۳×۱ سانتی‌متر برش داده و پس از سمباده کاری و شست و شو با استون و آب مقطر، قطعات آماده شده را،

درون محلول ۱ مولار اسید سولفوریک به مدت ۱۵ دقیقه تحت جریان ۴V و ۰/۴ A قرار داده و پس از خشک شدن

روش حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم طی فرآیند $UV/ Al_2O_3 / H_2O_2$

الف) با استفاده از محلول مادر و از طریق رقیق‌سازی ۱۵۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی۲۰ میلی گرم بر لیتر سفکسیم تهیه و به ظرف نگه‌داری منتقل می‌شد.

ب) فتوراکتور به داخل جعبه منتقل و در حالی که لامپ UV خاموش بود به مدت ۱۵ دقیقه پمپ روشن شد تا محلول درون راکتور جریان یابد و سیستم به تعادل برسد.

پ) پس از اضافه کردن مقدار معینی از پراکسیدهیدروژن لامپ UV روشن می‌شد تا نمونه تحت تابش نور قرار گیرد. در زمان‌های مختلف از محلول مورد آزمایش نمونه‌برداری گردیده و برای تعیین غلظت باقیمانده آنتی‌بیوتیک، مقدار جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج۲۸۲ نانومتر اندازه‌گیری شد.

ت) با استفاده از نمودار کالیبراسیون و با استفاده از مقدار جذب اندازه‌گیری شده، غلظت باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک سفکسیم محاسبه می‌گردید.

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه آلاینده و C بیانگر غلظت آلاینده در هر لحظه می‌باشد و٪R نیز راندمان در آن لحظه است.

نتایج و بحث

بررسی عوامل مؤثر در حذف فتوکاتالیستی آلاینده آنتی‌بیوتیک سفکسیم طی فرآیند UV/ Al_2O_3 به روش حرارتی و الکتروشیمیایی

به منظور بررسی عوامل مؤثر در حذف فتوکاتالیستی آلاینده آنتی‌بیوتیک سفکسیم طی فرآیند UV/ Al_2O_3 به روش حرارتی در ابتدا محلول‌هایی از آنتی‌بیوتیک سفکسیم با غلظت ۲۰میلی گرم بر لیتر در pHهای مختلف تهیه و در حضور فتوکاتالیست تهیه شده به روش حرارتی و الکتروشیمیایی قرار داده می‌شود، سپس جذب محلول به درون راکتور نصب شد.

ث) از روی غلظت آنتی‌بیوتیک سفکسیم در لحظه صفر (C_0) و غلظت آن در هر لحظه (C)، کسر تبدیل (X) یا همان راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم محاسبه می‌شد ودرنهایت در نرم افزار Minitab راندمان وارد می‌شود.

ج) نمودار آنالیزهای آن را با نرم افزار Minitab بدست می‌آوریم.

د) بستری که در هر آزمایش مورد استفاده قرار می‌گرفت، برای استفاده مجدد باید به مدت ۲ ساعت در داخل آب مقطر نگهداری می‌شد تا آلاینده آنتی‌بیوتیک باقی مانده در سطح آن واجذب گردد.

برای رسم نمودارهای لازم در این کار پژوهشی از R(%) استفاده شده است. (R(% در واقع بیانگر میزان درصد حذف آلاینده بوده و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد :

$$R(\%) = \frac{C_\circ - C}{C_\circ} \times 100$$

وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم (۲۸۲نانومتر) در فواصل زمانی تعیین شده، اندازه‌گیری شده، و از معادله‌ی به دست آمده، غلظت باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک محاسبه گردید، که نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول‌های (۱) و (۲) قابل مشاهده است. چون در محیط های قلیایی راندمان حذف قابل توجه بود بنابراین در روش بهینه سازی لازم دانستیم که محدوده ی pH را وسیع تر انتخاب کنیم. این آزمایشات با یکبار تکرار انجام شده اند.

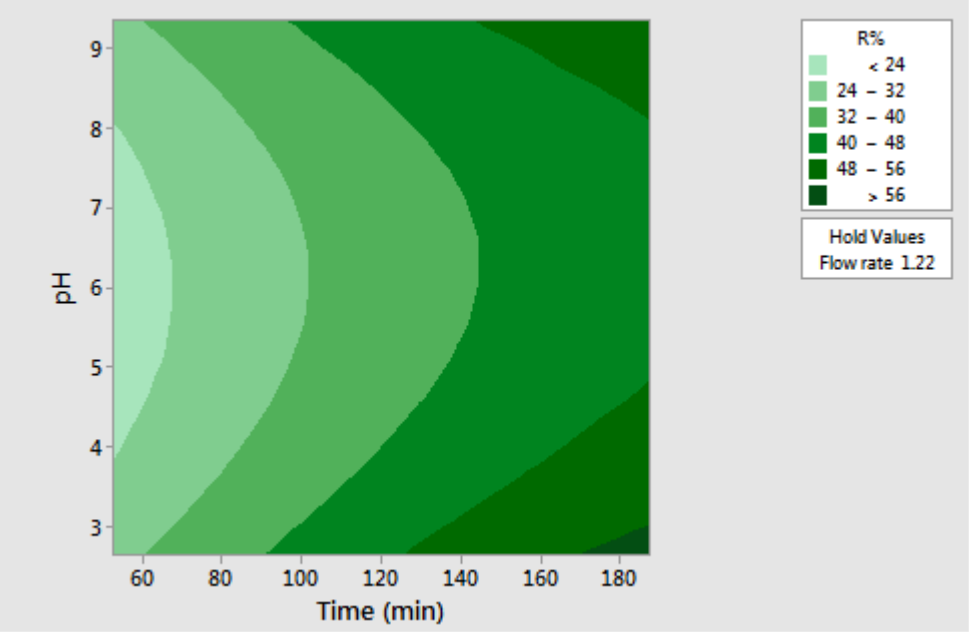
جدول (۱): نتایج به دست آمده از عوامل موثر در راندمان حذف سفکسیم با فیلم تهیه شده به روش حرارتی فاصله لامپ از راکتور ۰,۵ سانتی متر و غلظت انتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر

NO	Time (min)	pH	Flow rate	R%
1	120.000	6.00000	1.22000	35.65
2	160.000	8.00000	1.44000	46.15
3	120.000	6.00000	1.22000	35.65
4	120.000	6.00000	1.22000	35.65
5	120.000	6.00000	1.58999	44.05
6	187.272	6.00000	1.22000	48.70
7	120.000	6.00000	0.85001	34.15
8	120.000	6.00000	1.22000	35.65
9	160.000	4.00000	1.44000	48.05
10	120.000	6.00000	1.22000	35.65
11	80.000	8.00000	1.00000	39.04
12	160.000	8.00000	1.00000	44.75
13	52.728	6.00000	1.22000	19.60
14	160.000	4.00000	1.00000	41.40
15	80.000	4.00000	1.44000	32.15
16	120.000	6.00000	1.22000	35.65
17	120.000	9.36359	1.22000	41.75
18	80.000	4.00000	1.00000	27.25
19	120.000	2.63641	1.22000	52.00
20	80.000	8.00000	1.44000	26.10

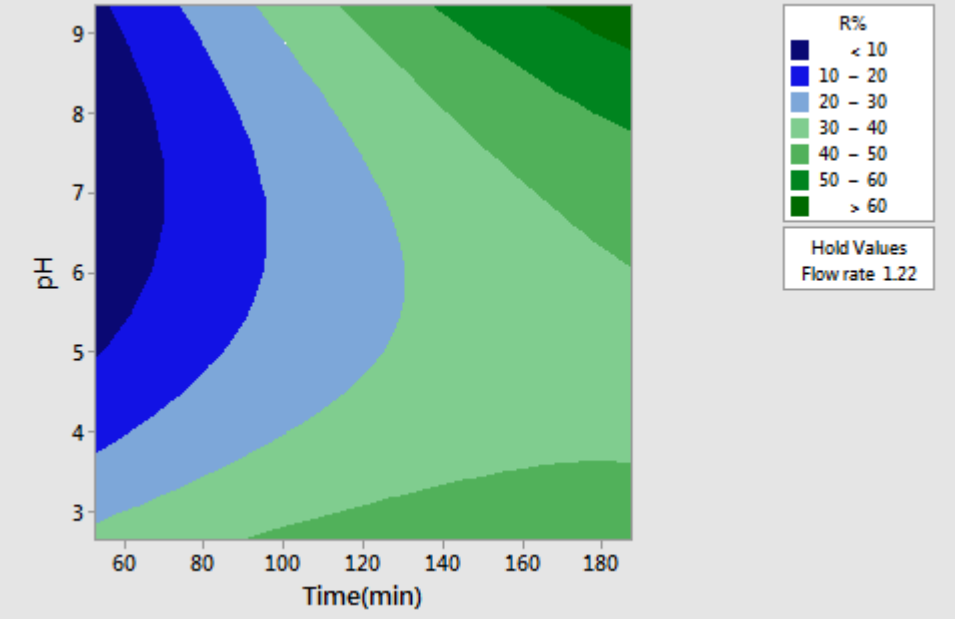
جدول(۲): نتایج به دست آمده از عوامل موثردر راندمان حذف سفکسیم با فیلم تهیه شده به روش الکتروشیمیایی فاصله لامپ از راکتور ۰,۵ سانتی متر و غلظت انتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر

No	Time(min)	pH	Flow rate	R%
1	120.000	6.00000	1.22000	27.15
2	160.000	8.00000	1.44000	32.05
3	120.000	6.00000	1.22000	27.15
4	120.000	6.00000	1.22000	27.15
5	120.000	6.00000	1.58999	33.90
6	187.272	6.00000	1.22000	44.05
7	120.000	6.00000	0.85001	9.00
8	120.000	6.00000	1.22000	27.15
9	160.000	4.00000	1.44000	42.40
10	120.000	6.00000	1.22000	27.15
11	80.000	8.00000	1.00000	7.95
12	160.000	8.00000	1.00000	53.75
13	52.728	6.00000	1.22000	7.45
14	160.000	4.00000	1.00000	13.40
15	80.000	4.00000	1.44000	18.40
16	120.000	6.00000	1.22000	27.15
17	120.000	9.36359	1.22000	37.55
18	80.000	4.00000	1.00000	12.60
19	120.000	2.63641	1.22000	56.55
20	80.000	8.00000	1.44000	19.95

بررسی تاثیر همزمان pH وزمان فرآیند در راندمان حذف به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های حرارتی و الکتروشیمیایی

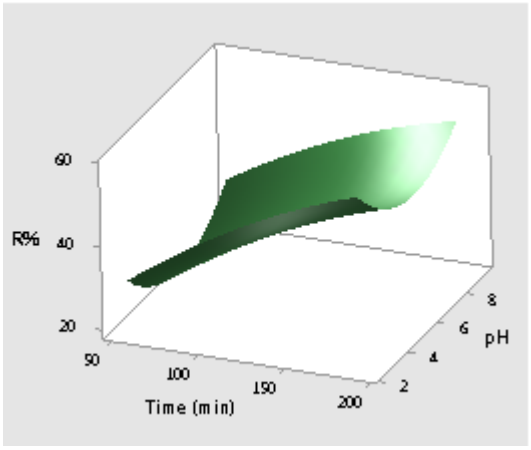


a) حرارتی

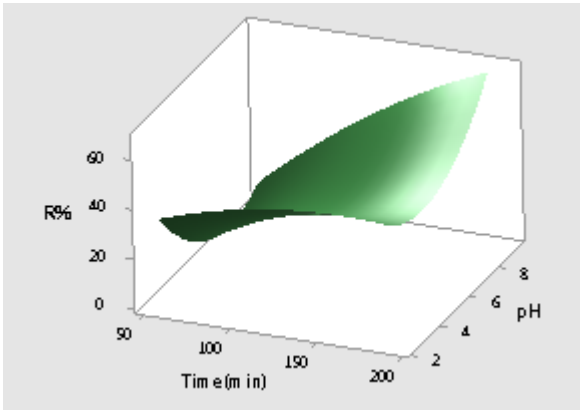


b) الکتروشیمیایی

شکل(۱): تأثیر فاکتورهای pH و زمان در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های a) حرارتی و b) الکتروشیمیایی به صورت دوبعدی با کنتور فاصله لامپ از راکتور ۰/۵ سانتیمتر و غلظت آنتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر



a) حرارتی



b) الکتروشیمیایی

شکل (۲): تأثیر فاکتورهای pH و زمان در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های a)حرارتی و b)الکتروشیمیایی به صورت سه بعدی یا سطح پاسخ فاصله لامپ از راکتور ۰/۵ سانتیمتر و غلظت آنتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر

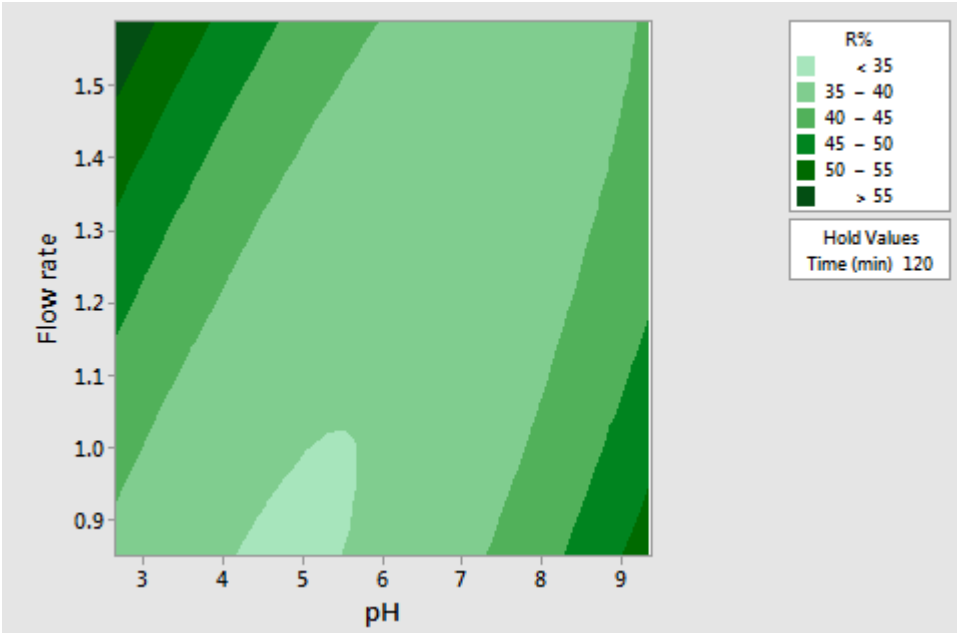
با توجه به نتایج به دست آمده از شکل(۱)(۲) با افزایش زمان فرآیند در pH های اسیدی راندمان حذف بالاتر می‌باشد همان طور که می دانیم با افزایش زمان به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر میزان تجزیه آلاینده افزایش پیدا می‌کند که این تاثیر را در هر دو مورد حذف فوتوکاتالیتیکی با استفاده از کاتالیزورهای تهیه شده به روش حرارتی و الکتروشیمیایی قابل مشاهده است. در مورد تاثیر pH همان طور که از نمودارها قابل مشاهده است هم در pH های اسیدی و هم در pH های قلیایی راندمان حذف قابل توجهی(بالای ٪۵۰) مشاهده می‌شود که می‌توان به صورت زیر تفسیر نمود از آنجایی که pH_{zpc} اکسید آلومینیوم حدود ۱۰ می‌باشد بنابراین در pH های پایین تر به خصوص اسیدی‌تر سطح اکسید آلومینیوم بار مثبت پیدا می کند و در نتیجه مولکول‌های سفکسیم که دارای حلقه-های آروماتیکی و پیوندهای دوگانه پر از الکترون می باشد به راحتی جذب سطح کاتالیست شده و طی واکنش‌های فوتوکاتالیستی و توسط رادیکال هیدروکسیل تجزیه می-شوند و در نتیجه راندمان حذف بالاتر خواهد بود اما علت بالا بودن راندمان حذف در pH های قلیایی نیز به دو دلیل زیر می‌باشد :

۱- مقادیر زیادی از یون‌های هیدروکسیل روی سطح کاتالیست وجود داشته و زمینه برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل مهیا است.

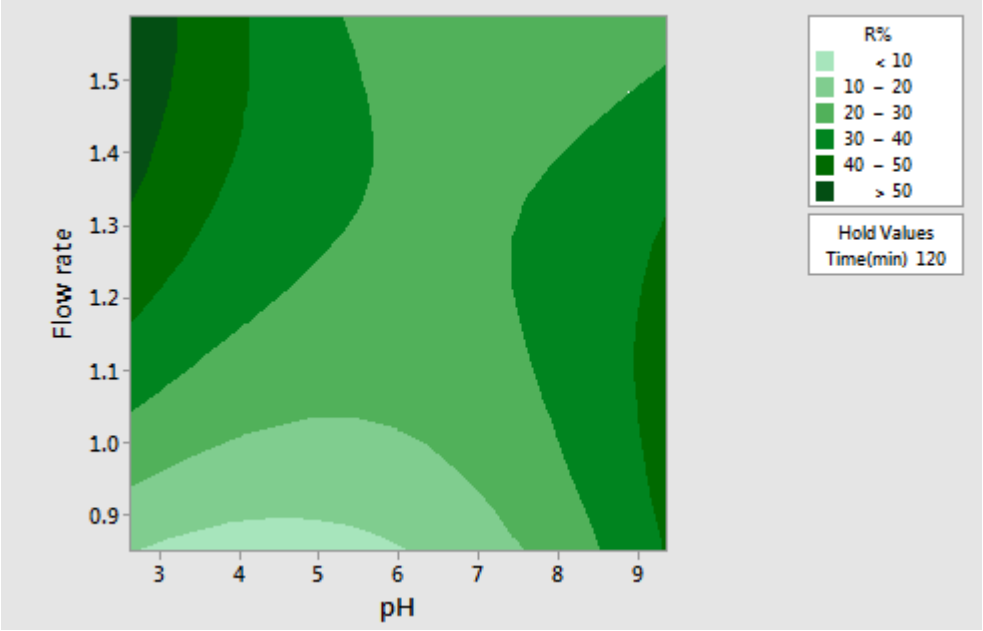
۲- هیدرولیز آنتی بیوتیک سفکسیم به دلیل بی‌ثباتی حلقه بتا لاکتام در pHهای بالا افزایش پیدا می‌کند.

.

بررسی تاثیر همزمان pH وشدت جریان سیال در راندمان حذف به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های حرارتی و الکتروشیمیایی

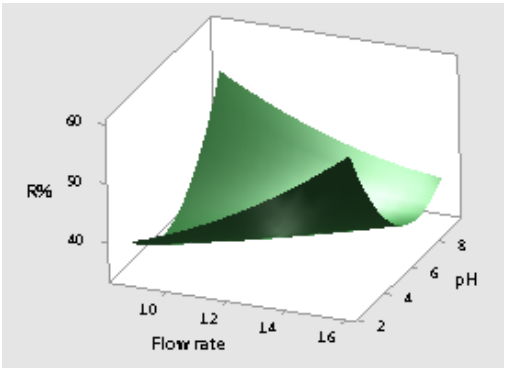


a) حرارتی

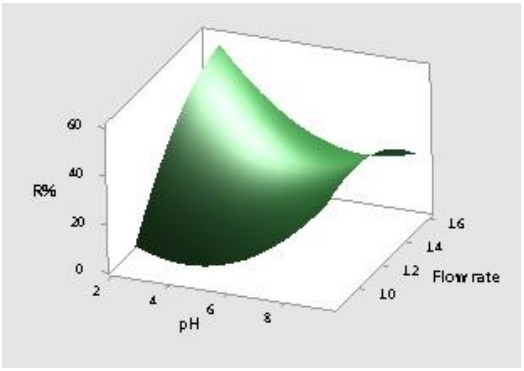


b) الکتروشیمیایی

شکل(۳): تأثیر فاکتورهای pH و شدت جریان در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های a)حرارتی و b)الکتروشیمیایی به صورت دوبعدی یا کنتور فاصله لامپ از راکتور۰/۵ سانتیمتر و غلظت آنتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر



a) حرارتی

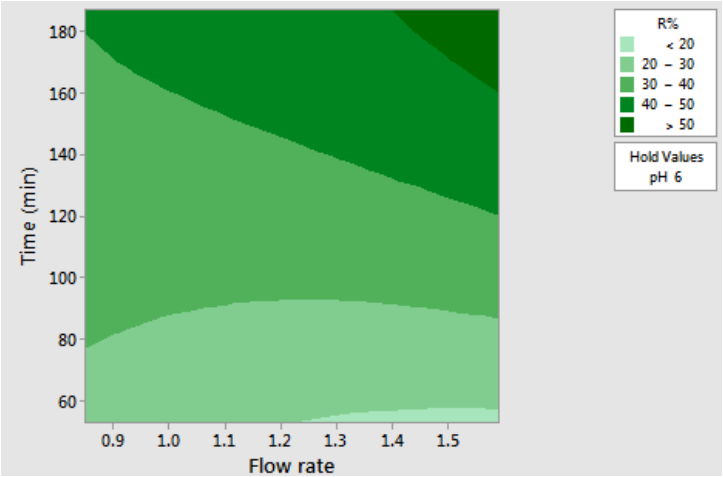


b) الکتروشیمیایی

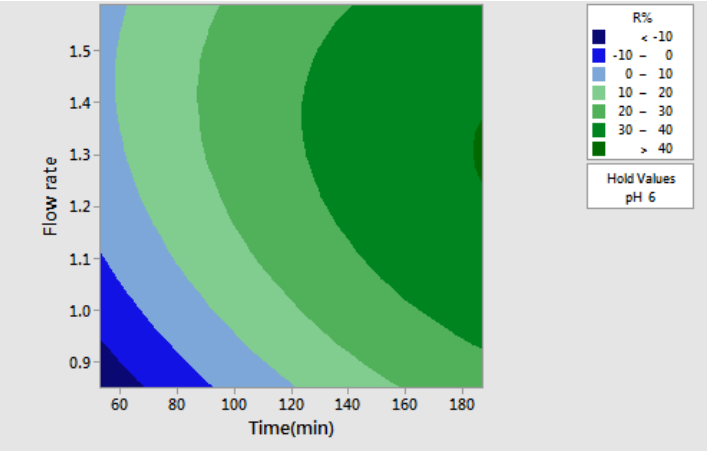
شکل (٤): تأثیر فاکتورهای pH و شدت جریان در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های a)حرارتی و b)الکتروشیمیایی به صورت سه بعدی یا سطح پاسخ فاصله لامپ از راکتور۰/۵ سانتیمتر و غلظت آنتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر

با توجه به نتایج بدست آمده از شکل های (۳) (٤) مشاهده می‌شود که در pHهای اسیدی هر چه شدت جریان سیال عبوری از راکتور افزایش می‌یابد راندمان حذف بیشتر می‌شود (بالای ۵۰٪) که دلیل آنرا می‌توان چنین توصیف کرد با افزایش سرعت جریان تعداد برخورد مولکول‌های آلاینده با سطح کاتالیست در واحد زمان افزایش یافته و میزان تخریب آن بیشتر می گردد اما همان طور که مشاهده می شود در pHهای قلیایی در شدت جریان های پایین تر عملکرد راکتور بیشتر شده و زمان کافی برای واکنش اکسیداسیون با رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد.

بررسی تاثیر همزمان زمان فرآیند وشدت جریان سیال در راندمان حذف به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های حرارتی و الکتروشیمیایی

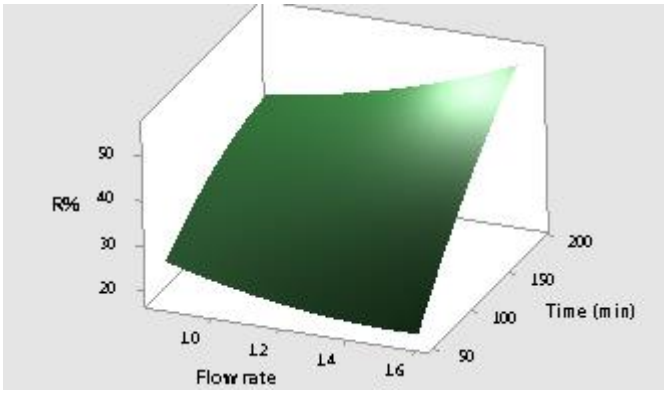


a) حرارتی

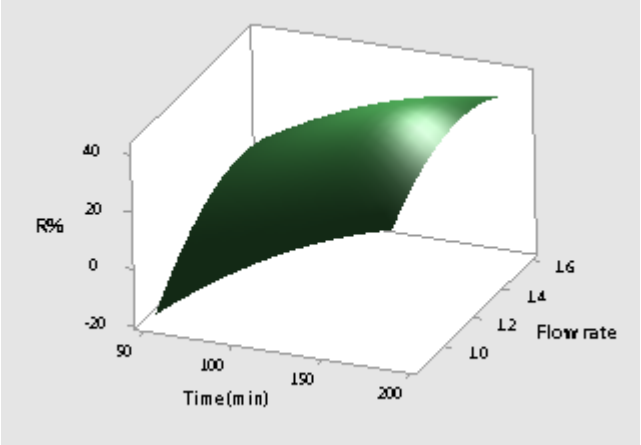


b)الکتروشیمیایی

شکل(۵): تأثیر فاکتورهای زمان فرآیند و شدت جریان در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های a)حرارتی و b)الکتروشیمیایی به صورت دوبعدی با کنتور فاصله لامپ از راکتور ۰/۵ سانتیمتر و غلظت آنتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر



a) حرارتی



b) الکتروشیمیایی

شکل(۶): تأثیر فاکتورهای زمان فرآیند و شدت جریان در تخریب آنتی‌بیوتیک سفکسیم به روش فوتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیزور تهیه شده به روش های a) حرارتی و b) الکتروشیمیایی به صورت سه بعدی یا سطح پاسخ فاصله لامپ از راکتور۰/۵ سانتیمتر و غلظت آنتی بیوتیک سفکسیم ۵۰ میلی گرم بر لیتر

معادله رگراسیون بدست آمده

از این معادله می‌توان بدون اینکه آزمایشی انجام داد کمترین زمان مقدار راندمان حذف را به دست آورد، فقط با دانستن pH نمونه آلاینده، شدت جریان محلول و زمان کاری راکتور می‌توان راندمان حذف را محاسبه کرد. این معادله با توجه به شرایط و نتایج آزمایش متفاوت می‌باشد.

همان طور که از شکل (۵) مشاهده می‌شود با افزایش زمان فرآیند و افزایش شدت جریان سیال راندمان حذف در کاتالیست تهیه شده به روش حرارتی بیشتر می‌باشد که دلایل آن قبلا توضیح داده شده است. اما همان طور که از شکل (۶) مشاهده می‌شود در کاتالیست تهیه شده به روش الکتروشیمیایی راندمان حذف در طیف وسیعی از شدت جریان سیال در زمان‌های بالای فرآیند با راندمان حذف بالای ٪۴۰ همراه است اما در شدت جریان‌های نسبتا بالاتر عملکرد بهتری مشاهده می‌شود.

معادله اول برای حرارتی و معادله دوم برای الکتروشیمیایی

Regression Equation in Uncoded Units

R% = 34.6 + 0.102 Time (min) - 2.08 pH - 20.6 Flow rate - 0.000621 Time (min)*Time (min) + 0.876 pH*pH + 15.6 Flow rate*Flow rate - 0.0067 Time (min)*pH + 0.229 Time (min) *Flow rate - 6.56 pH*Flow rate

Regression Equation in Uncoded Units

R% = -179 + 0.419 Time(min) - 7.9 pH + 288 Flow rate - 0.00118 Time(min)*Time(min) + 1.410 pH*pH - 70.5 Flow rate*Flow rate + 0.0517 Time(min)*pH - 0.149 Time(min) *Flow rate - 12.64 pH*Flow rate

تعیین شرایط بهینه نهایی

با توجه به نتایج جداول (۱) و (۲) در هر دو روش حرارتی و الکتروشیمیایی با راندمان ٪۵۳ شرایط بهینه به صورت زیراست:

pH=2.6 , Time=120(min) , Flow rate=1.22(l/min)

نتیجه گیری

در بررسی تاثیر همزمان pH و زمان فرایند مشاهده شد که در pHهای اسیدی راندمان حذف در هر دو نوع کاتالیست تهیه شده به روش حرارتی و الکترو شیمیایی بیشتر می‌باشد. در بررسی تاثیر همزمان pH و شدت جریان سیال مشاهده شد که در pHهای اسیدی هر چه شدت جریان سیال عبوری از راکتور افزایش می‌یابد راندمان حذف بیشتر می‌شود و بالعکس در pHهای قلیایی نیز در شدت جریان‌های پایین‌تر عملکرد راکتور بهتر می‌باشد. در بررسی تاثیر همزمان زمان فرآیند و شدت جریان سیال مشاهده شد که با افزایش زمان فرآیند و افزایش شدت جریان سیال در کاتالیست تهیه شده به روش حرارتی بیشتر می‌باشد و در کاتالیست تهیه شده به روش الکتروشیمیایی راندمان حذف در طیف وسیعی از شدت جریان سیال در زمان‌های بالای فرآیند با راندمان حذف بالای ٪۴۰ همراه است. بهینه‌سازی فرآیند نشان می‌دهد که حدود ٪۵۰ با این روش می‌توان حذف آلاینده آنتی بیوتیک سفکسیم را داشته باشیم. با توجه به آزمایش های انجام شده از روی جدول های(۱) و (۲) در هر دو روش حرارتی و الکتروشیمیایی نتیجه می گیریم که بالاترین راندمان ٪۵۳ در pH=2.6, Time=120(min),Flowrate=1.22(l/min) مشاهده شد. بررسی نمودارهای دوبعدی و سه بعدی طرح رویه پاسخ نشان داد که با کاهش pH محلول و افزایش مدت زمان تماس و شدت جریان محلول، راندمان هم افزایش می‌یابد.

منابع

[1] Xu, W.-H., Zhang, G., Zou, S.-C., Li, X.-D., Liu, Y.-C., **2007**. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut***.** 145, 672-679.

[2] European Union, 1990. COUNCIL REGULATION (EEC) No 2377/90 of 26 June **1990** laying down a Community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. *Official J. Eur. Union L*224, 1-136.

[3] Vieno, N.M., Hrkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., **2007**. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. Environ. *Sci. Technol.* 41, 5077-5084.

[4] Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., **2007**. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 377, 255-272.

[5] Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., **2008**. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater*. 150, 790-794.

[6] De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van Langenhove, H., **2009**. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J. Hazard. Mater*. 161, 701-708.

[7] Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., **2007**. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process – solar irradiation and matrix effect. *J. Photochem. Photobiol. A* 187, 33-39.

[8] Trovo, A.G., Nogueira, R.F.P., Aguera, A., Sirtori, C., Fernandez- Alba, A.R., **2009**. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere* 77, 1292-1298.

[9] Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M., Rashid, S.A., **2010.** Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: *a review. Appl. Catal. A. doi: 10.1016/j.apcata*.2010.08.053.

[10] Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V., Maja, M., **2000**. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electrochim. Acta* 46, 373-380.

[11] Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H.R., **2008**. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *J. Hazard. Mater*. 150, 322-327.

[12] Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., **2002**. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng*. 128, 253-260.

[13] Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K., **2006**. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 119, 97-130.

[14] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., **2009**. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes**.** *Environ. Int* 35, 402-417.

[15] Homem, V., Santos, L., **2011**. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices, *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347.

[16] Fatta D, Nikolaou A, Achilleos A, Meric S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC Trend Anal Chem* **2007**:26:515-33.

[17] Doll TE, Frimmel FH. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV light. *Chemosphere* **2003**:52:1757-69.

[18] Carballa M, Manterola G, Larrea L, Ternes T, Omil F, Lema JM. Influence of ozone pretreatment on sludge anaerobic digestion : removal of pharmaceutical and personal care products**.** *Chemosphere* **2007**:67:1444-52.

[19] Murugananthan M, Yoshihara S, Rakuma T, Uehara N, Shirakashi T. Electrochemical degradation of 17 β-estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. *Electrochim Acta* **2007**:52:3242-9.

[20] Sires I, Centellas F, Garrido JA, Rodriguez RM, Arias C, Cabot PL, et al. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe^{2+} and UVA light as catalysts. *Appl Catal B Environ* **2007**b:72:373-81.

[21] Emery RJ, Papadaki M, Freitas dos Santos LM, Mantzavinos D. Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environ Int* **2005**:31:207-11.
[22] Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, Ingerslev F, Lutzhoft Holten HC, Jorgensen SE. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review. *Chemosphere* **1998**:36:357-93.
[23] Rosenfeldt EJ, Chen PJ, Kullman S, Linden KG. Destruction of estrogenic activity in water using UVadvanced oxidation. *Sci Total Environ* **2007**:377:105-13.

Determine the parameters affecting the process of removing nano Photocatalyticy cefixim pharmaceutical contaminants from contaminated water using nano aluminum oxide component design factors

Rezaei F.[1] , Seyyedi K.[1*]

[1]Department of Chemistry., Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

Abstract :

In recent years, one of the process that mostly used in treatment of pharmacy wastewater is Advanced Oxidation processes has been among the processes widely used for the treatment of pharmacy wastes. So in this study Al_2O_3 nanoparticles film fabricated by electrochemical and thermal method based on Aluminium metal and its effectiveness as a photocatalyst for the removal Cefixim antibiotic from contaminated water via a tubular reactor and back Flow reactor in presence of UV irradiation has been investigated. The role of Factors affecting the antibiotic removal process such as the contiguity time, concentration of H_2O_2, solution pH, flow rate, intensity of incident light and the initial antibiotic concentration and by Central Composite designd (Response surface Methodologu) was also studied. Results showed that during photocatalyst process for 1500 mL of containing 20 mgL^{-1} Cefixime antibiotic via a tubular photoreactor and backflow, about 53% of the pollutant antibiotic was removed under the conditions below: contiguity duration 120 minute, pH=2/5 and reactor input flow rate 1/22 $Lmin^{-1}$ in the film prepared by thermal and electrochemical method.

Key words: Cefixime antibiotic, photocatalytic process, Al_2O_3 nanoparticles Film, Tubular photo reactor, Response Surface Methodology.

اثر طول پیوند دوگانه لیگاندهای بای پیریدیل بر روی خواص نوری کمپلکس های دو هسته ای قلع

عزت اله نجفی*، الهام محمدی

دانشگاه پیام نور مرکز زنجان، دانشکده علوم

چکیده: *دو کمپلکس دی اورگانو قلع* [μ-(4,4′-bipy){$Me_2Sn(cupf)_2$}$_2$] و [μ-(4-bpdb){$Me_2Sn(cupf)_2$}$_2$] *که در ساختار آنها از کوپفرون به عنوان لیگاند اصلی و از لیگاندهای بای پیریدیل به عنوان لیگاندهای کمکی استفاده شده است، تهیه شد. لازم به ذکر است که جهت تغییر خواص نوری ترکیبات تهیه شده، لیگاندهای با پیریدیل با طول پیوند دوگانه متفاوت استفاده شد. هر دو کمپلکس تهیه شده به طور کامل بررسی شدند وبر اساس* $^1H\ NMR$ *، IR، UV و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. آنالیز تک بلور با اشعه* X *نشان داد که کمپلکس های تهیه شده ساختار مشابه داشتند. نتیجه بررسی خواص نوری ترکیبات تهیه شده نشان داد که ماهیت لیگاندهای کمکی تاثیر قابل مشاهده ای بر روی خواص نوری این گروه کمپلکس ها دارد . جابجایی ماکزیمم پیک نشری نشانگر ارتباط بین طول پیوند کانجوی لیگاندهای بای پیریدیل وطول موج نشری می باشد. . با توجه به اینکه ترکیبات تهیه شده دارای خواص نوری قابل قبولی بودند از آنها در تهیه دیود نورگسیل استفاده شد.*

واژه های کلیدی: *پراش اشعه ایکس ، خواص نوری، دیود نورگسیل، الکترولومینسانس*

مقدمه

اخیرا، دیودهای نورگسیل به علت پتانسیل نشر نورشان در طیف گسترده ای از طول موج ها بسته به انتخاب ترکیب نورگسیل مناسب و به علت کاربردهای گسترده شان درصنعت نمایشگرها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱-۳]. فاکتورهای مهمی که بر نشر یک طول موج خاص اثر می گذارد انتخاب لیگاند و فلز مناسب برای تهیه کمپلکس می باشد لیگاند و فلز در پروسه انتقال الکترون در دیودهای نورگسیل و خواص نوری کمپلکس تهیه شده اثر می گذارند [۴-۶]. یک تعداد زیادی از کمپلکس های فلزی از فلزات عناصر اصلی و واسطه برای ساخت دیودهای نورگسیل گزارش شده است. یون های فلزی مورد استفاده برای تهیه کمپلکس های مورد استفاده در ساخت دیودهای نورگسیل باید از دسته یون های فلزی باشند که انتقالات درون فلزی یعنی انتقالات d-d نداشته باشند. چون این انتقالات در انتقالات لیگاند دخالت کرده و موجب کاهش بازده نوری آنها می شود. بیشتر یون های فلزی استفاده شده برای تهیه کمپلکس های الکترولومینسانسی، آلومینیوم، بور، برلیم، و روی می باشند [۷-۹]. درمقابل، خواص الکترولومینسانسی کمپلکس های فلزی گروه ۴ کمتر مورد توجه قرار گرفته است. شیمی کوئوردیناسیون فلز قلع به علت حالت های والانس متغیرش و ساختارهای گوناگونش بسیار مورد توجه قرارگرفته است. همچنین چون قلع(IV) شرط عدم انتقال درون فلزی را دارا می باشد. بنابراین، سنتز کمپلکس های قلع با لیگاندهای کانجوکه که خواص فتولومینسانسی بالایی داشته باشند برای مطالعات نوری و استفاده از آنها در ساخت دیودهای نورگسیل باید جالب و سودمند باشد.

* نویسنده مسئول: ezzat.najafi@gmail.com

بنابه گزارشات قبلی، خواص الکترولومینسانسی دیودهای نورگسیل به صورت قوی به ساختارمولکولی ترکیبات دوپه شده در ساخت آنها بستگی دارد [۱۰، ۱۳]. با توجه به اطلاعات بدست آمده، از ارتباط خواص الکترولومینسانسی دیودهای نور گسیل با ساختار کمپلکس های قلع تا به حال هیچ گزارشی وجود ندارد. این نکته برای ما جالب بود که بدانیم ساختاری از کمپلکس های قلع دوپه شده در ساختار دیودهای نور گسیل چگونه بر عملکرد دیودهای نورگسیل اثر می گذارد.

بخش تجربی

سنتز کمپلکس [μ-(4, 4′-bipy){Me$_2$Sn(cupf)$_2$}$_2$]·EtOH (۱)

برای تهیه این ترکیب، ۴و۴′ – بای پیریدین(۰/۵ میلی مول، ۰/۰۸گرم) در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد و به ۱۰میلی لیتر محلول اتانولی دی متیل قلع دی کلرید (۱ میلی مول، ۰/۲۲گرم) اضافه شد. به سرعت یک رسوب سفید رنگ تشکیل شد. بعد از این که محلول ۱۰ دقیقه در دمای اتاق بهم زده شد نمک کوپفرون (۲ میلی مول، ۰/۳۱گرم) به مخلوط واکنش اضافه شد. بلا فاصله نمک آمونیوم کلرید تشکیل شد و محلول زرد رنگ تشکیل شده به مدت یک ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس محلول صاف شد و محلول بدست آمده برای بلور گیری به روش تبخیر آهسته مورد استفاده قرار گرفت. بعد از یک هفته بلورهای مورد نظر تشکیل شد.

سنتز کمپلکس [μ-(4-bpdb){Me$_2$Sn(cupf)$_2$}$_2$]·MeOH (۲)

برای تهیه این ترکیب، ۱و۴-بیس(۴-پیریدیل)-۲و۳-دی آزا-۱و۳-بوتا دی ان(4-bpdb) (۰/۵ میلی مول، ۰/۱۱گرم) در ۱۰ میلی لیتر متانول حل شد و به ۱۰میلی لیتر محلول متانولی دی متیل قلع دی کلرید (۱ میلی مول، ۰/۲۲گرم) اضافه شد. به سرعت یک رسوب سفید رنگ تشکیل شد. بعد از این که محلول ۱۰ دقیقه در دمای اتاق بهم زده شد نمک کوپفرون (۲ میلی مول، ۰/۳۱گرم) به مخلوط واکنش اضافه شد. بلا فاصله نمک آمونیوم کلرید تشکیل شد و محلول زرد رنگ تشکیل شده به مدت یک ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس محلول صاف شد و محلول بدست آمده برای بلور گیری به روش تبخیر آهسته مورد استفاده قرار گرفت. بعد از یک هفته بلورهای مورد نظر تشکیل شد.

نتایج و بحث

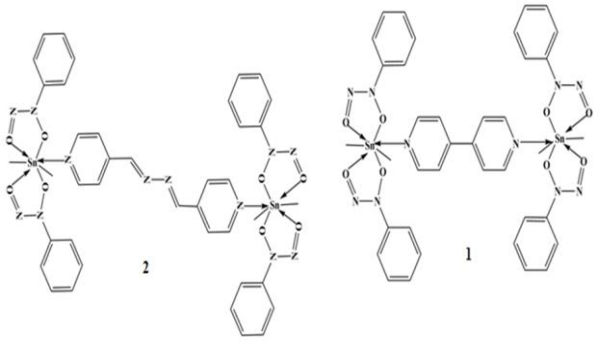
شناسایی و بررسی ساختاری کمپلکس های دی اورگانو قلع با طول پیوند دوگانه متفاوت

ساختارخطی کمپلکس های تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف زیر قرمز ترکیبات تهیه شده، غیبت فرکانس ها ی کششی در حدود ۳۱۶۰cm^{-1} که مربوط به نمک آمونیوم لیگاند کوپفرون می باشد به صورت آشکاردلیلی بر تشکیل پیوند Sn–O می باشد. مقدار عددی فرکانس کششی پیوندSn–O اطلاعات مهمی را در مورد مد پیوندی لیگاند در اختیار قرار می دهد. مشاهده شده که اگر آنیون کوپفرونات به صورت کلیت دو دندانه معمول به اتم قلع کوئوردینه شود، فرکانس کششی پیوند Sn–O در ناحیه ۴۰۶ cm^{-1} -۳۹۹ ظاهر می شود. در حالی که برای الگوی کوئوردیناسیونی پل، مقدارفرکانس کششی پیوند Sn–O درحدود ۳۸۹ cm^{-1} قرار می گیرد [۱۵]. در ترکیبات **۱** و **۲**، باند Sn–O در حدود ۴۰۰ cm^{-1} قرار دارد. در مقایسه با لیگاندهای بای پیریدیل آزاد، نوارهای جدید نزدیک cm^{-1} ۴۶۱ مربوط به تشکیل پیوند Sn–N می باشد که نشان از کوئوردینه شدن اتم نیتروژن به اتم قلع می باشد. حضور فرکانس کششی یگانه Sn–C در حدود ۵۲۰ در طیف زیر قرمزترکیبات تهیه شده نشان می دهد که زاویه پیوندی C–Sn–C در حدود ۱۸۰ درجه می باشد. این نتایج با نتایج بدست آمده از طریق پراش اشعه X همخوانی دارد.

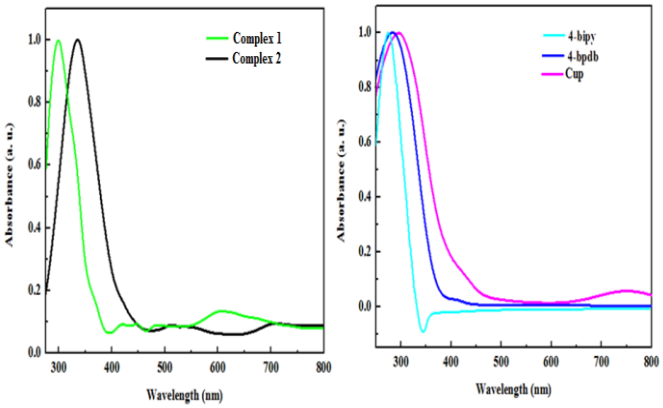
برای تعیین ویژگی های ساختاری ترکیبات تهیه شده در محلول طیف رزونانس مغناطیسی این ترکیبات ثبت گردید(شکل ۳ پیوست). طیف ^{1}H NMR ترکیبات تهیه شده پیک های آروماتیک و آلیفاتیک مورد انتظار را با انتگرال صحیح نشان دادند. ثابت کوپلاژ ($^2J^{117/119}$Sn-H) ۱۱۶ Hz برای هر دو کمپلکس نشان می دهد که در هر دو ترکیب عدد کوئوردیناسیون اتم قلع هفت بوده و هندسه اطراف اتم قلع در هر دو ترکیب دو

هرمی با قاعده پنج ضلعی می باشد. براساس مقدار ثابت کوپلاژ $^{2}J^{117/119}Sn\text{-}H$ زاویه پیوندی C-Sn-C، ۱۷۱° برای هر دو ترکیب برآورد می شود[۱۱۸]. در طیف ^{13}C NMR ترکیبات تهیه شده، نوارهای مربوط به لیگاندها نسبت به حالت آزادشان به سمت میدان های پایین تر جابجا شده اند که این جابجایی می تواند مربوط به کوئوردینه شدن لیگاندهای بای پیریدیل و کوپفرون به اتم قلع و تشکیل پیوندهای Sn-N و Sn-O باشد.

طیف جذبی ترکیبات تهیه شده و لیگاندهای تنها در محلول دی کلرو متان در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف جذبی لیگاندهای ۴و۴- باپیریدین، ۱و۴- بیس (۴- پیریدیل)-۲و۳- دی آزا-۱و۳- بوتادی ان و کوپفرون پیک هایی را به ترتیب در ۲۷۳، ۲۸۲ و۲۹۲ nm نشان می دهند. کمپلکس ها **۱** و **۲** ماکسیمم جذبیشان به ترتیب در ۳۰۲ و ۳۳۴ nm می باشد. نوارهای جذبی در کمپلکس ها و لیگاندها می تواند مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ در حلقه های آروماتیک باشد. نوارهای جذبی کمپلکس ها نسبت به این نوارها در لیگاندهای آزاد در طول موج های بلندتر ظاهر می شوند که این تغییر می تواند به کوئوردینه شدن لیگاندها به فلز و تشکیل سیستم کانجوگه با نرمش کمتر مربوط باشد. همچنین این جابجایی نشان می دهد که طیف جذبی کمپلکس ها به علت وجود لیگاندها می باشد. این جابجایی به سمت طول موج های بلندترمی تواند به علت افزایش انرژی اوربیتالی π^* لیگاندها بعد از کوئوردینه شدن اتم های نیتروژن به اتم قلع باشد [۱۲۳].



شکل ۱- ساختار خطی کمپلکس های دی اورگانو قلع با طول پیوند دو گانه متفاوت



شکل۲- طیف جذبی کمپلکس های دی اورگانو و لیگاندهای تنها در محلول دی کلرو متان

ساختار بلوری کمپلکس های دی اورگانو قلع با طول پیوند دوگانه متفاوت

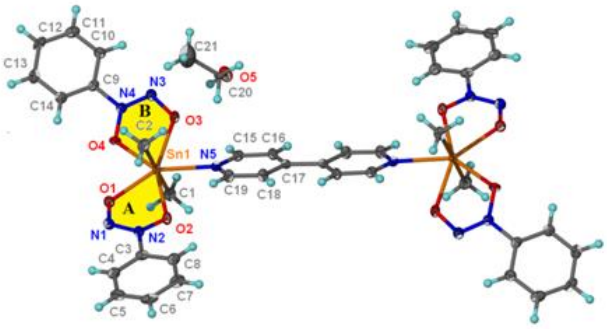
ساختار مولکولی این ترکیبات به وسیله پراش اشعه ایکس از تک بلور تعیین شد. ساختار مولکولی و سلول واحد ترکیبات **۱** و **۲** در شکل های۳ تا۶ نشان داده شده است.

ترکیب ۱ در سیستم مونو کلینیک با گروه فضایی $P2_1/n$ متبلور شده و در هر سلول واحد دو مولکول قرار دارد. ساختار مولکولی این ترکیب $[(CH_3)_2Sn(O_2N_2(C_6H_5)_2]_2.4,4'\text{-bpy}$ از واحدهای دو هسته ای مرکز متقارن تشکیل شده که واحد بی تقارن این ترکیب یک اتم قلع مستقل دارد. هندسه اطراف اتم قلع در این ترکیب دو هرمی پنج ضلعی انحراف یافته می باشد. موقعیت های استوایی از این اتم قلع به وسیله دو اتم کربن ازدو گروه متیل و موقعیت های استوایی به وسیله سری اتم های دهنده O_4N ازلیگاندهای کوپفرونات و بای پیریدیل احاطه شده است. مجموع زاویه های پیوندی گروه های O(1)-Sn(1)-O(2)، ۶۷/۹۵° ; O(1)-Sn(1)-O(4)، ۷۴/۹۷° ;O(4)- Sn(1)-O(3)، ۶۶/۹۲° ;O(3)-Sn(1)-N(5)، ۷۴/۴۷° ;O(2)-Sn(1)-N(5)، ۷۵/۸۸° ، ۳۶۰/۱ درجه می باشد که نشان می دهد که اتم های Sn(1), O(1), O(2), O(3), O(4) و N(5) در یک صفحه قرار دارند. گروه های نیتروزوهیدروکسیل آمیناتو از آنیون های کوپفرونات دقیقا هم صفحه با هم دیگر هستند. حلقه فنیل با صفحه حاصل از گروه N(O)NO با کمی

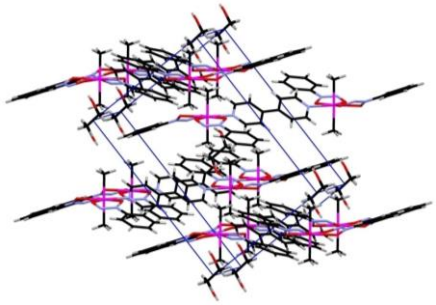
تفاوت در زاویه دی هدرال از دو گروه O(2)-N(2)-C(3)-C(8) و O(4)-N(4)-C(9) C(10) تقریبا هم صفحه می باشد. در ساختار ترکیب **۱**، هر نصفی از مولکول دارای دو واحد SnO_2N_2 به عنوان حلقه های کلیت پنج عضوی A و B با زاویه های بایت (A) ۶۷/۹۵° و (B) ۶۶/۹۲° می باشد (شکل ۳). طول چهار پیوند Sn-O اطراف اتم قلع یکسان نمی باشد. طول دو پیوند Sn-O در حلقه کلیت پنج عضوی A (Δ = 0.003 Å) تقریبا یکسان می باشد در حالی که این طول های پیوندی در حلقه B (Δ = 0.048 Å) می باشد. طول پیوندهای Sn-O مشابه به چنین طول پیوندهایی هستند که در دیگر کمپلکس های دی اورگانو کوپفرونات گزارش شده است. طول پیوند Sn-N (۲/۴۱۵ Å) مقداری از این طول پیوندی (۲/۴۰۲ Å) که در ساختار پلی مری $[Me_2SnCl_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ مشاهده شده است بلند تر است. طول کلیه پیوندهای Sn-C مشاهده شده درترکیب **۱** برابر بوده و در رنج معمول چنین پیوندهای هستند که در ترکیبات دی اورگانو قلع پیدا شده است.

به صورتی که در شکل ۵ مشاهده می شود، ساختار بلوری ترکیب **۲** مشابه به ساختار **۱** می باشد. براساس اطلاعات بدست آمده این کمپلکس اولین کمپلکس دی اورگانو قلع با لیگاند ۱و۴- بیس (۴- پیریدیل) -۲و۳- دی آزا – ۱و۳- بوتادی ان می باشد. در حالی که کمپلکس های بسیاری از فلزات عناصر اصلی و واسطه با لیگاند ۱و۴- بیس (۴- پیریدیل) -۲و۳- دی آزا – ۱و۳- بوتادی ان گزارش شده است. ترکیب **۲** در سیستم تری کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ متبلور شده و در هر سلول واحد یک مولکول قرار دارد.

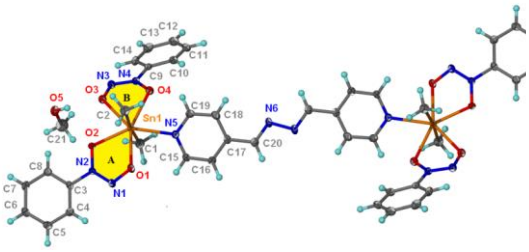
ظاهرا فاکتور اصلی که انباشتگی را در ساختارترکیبات تهیه شده کنترل می کند حضور برهم کنش های درون و بین مولکولی می باشد. پیوندهای هیدروژنی مابین C-H و اتم های اکسیژن و نیتروژن و بر هم کنش های π–π مابین حلقه های پیریدیل از لیگاندهای بای پیریدیل و حلقه های فنیل از آنیون کوپفرونات ازدو مولکول مجاور (شکل ۷) باعث رشد ساختار کمپلکس های تهیه شده به شبکه های سوپرا مولکولی دو بعدی می شود.



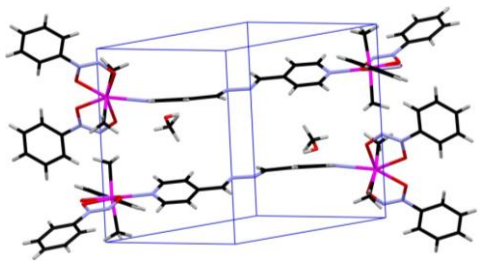
شکل ۳- ساختارمولکولی ترکیب دی اورگانو قلع (۱)



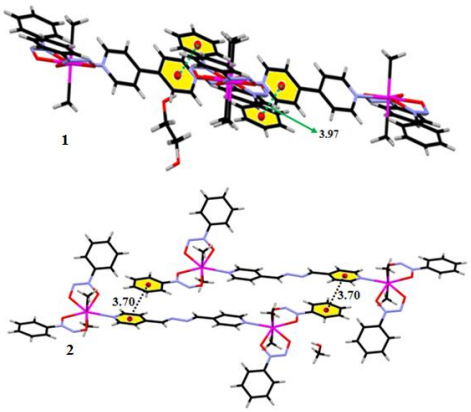
شکل۴- سلول واحد ترکیب دی اورگانو قلع (۱)



شکل ۵- ساختارمولکولی ترکیب دی اورگانو قلع (۲)



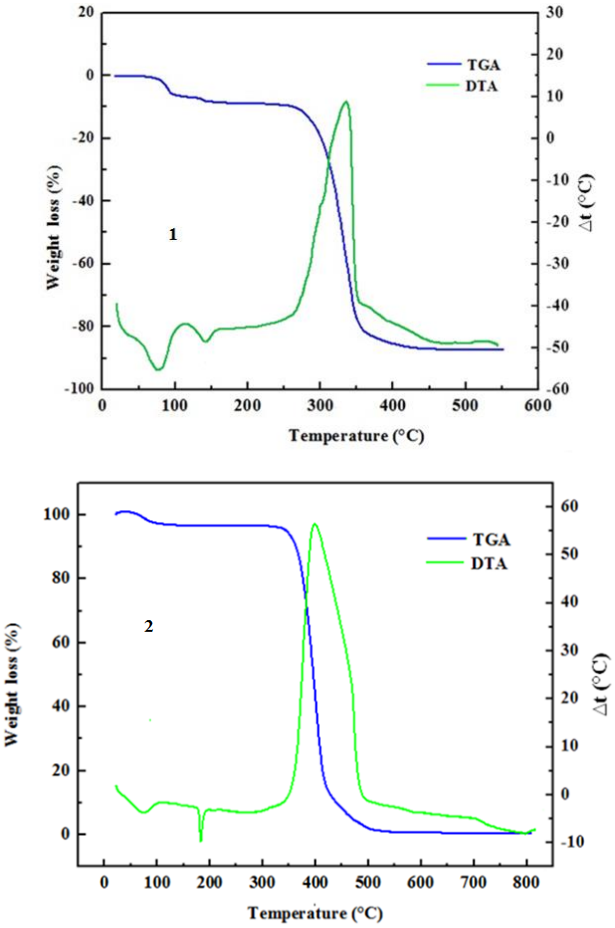
شکل۶- سلول واحد ترکیب دی اورگانو قلع (۲)



شکل ۷- برهم کنش های π-π در ترکیبات دی اورگانوقلع با طول پیوند دوگانه متفاوت

بررسی رفتار گرمایی کمپلکس های دی اورگانو قلع

آنالیز گرمایی(TGA-DTA) به منظور مطالعه رفتار گرمایی ترکیبات ۱ و ۲ بکاربرده شد. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می شود ترکیبات ۱ و ۲ به ترتیب تا دمای ۱۲۰ و۱۷۵°Cپایدار می باشند. اولین کاهش جرمی، مابین ۸۰ تا ۹۰°C در منحنی TGA هر دو کمپلکس که با یک پیک گرماگیر در منحنی DTA همراه می باشد می تواند مربوط به خارج شدن مولکول های حلال شبکه ازترکیبات باشد. دومین پیک گرماگیر در منحنی DTA از کمپلکس های ۱ و۲ به ترتیب در ۱۳۵ و ۱۸۰°Cبدون کاهش جرم در منحنی TGA آنها می تواند مربوط به ذوب شدن کمپلکس ها باشد. کاهش جرم قابل توجه بین ۲۷۰ تا ۳۶۰°C برای کمپلکس ۱ و بین ۳۶۰ تا ۵۰۰°C برای کمپلکس ۲ با یک نوار گرمازا در همان ناحیه دمای در منحنی DTA آنها می تواند مربوط به خارج شدن لیگاندها باشد. جامد باقی مانده در ۵۰۰°C مربوط به نانو ذرات اکسید قلع می باشد. این بررسی ها نشان داد که ترکیبات تهیه شده از پایداری گرمایی خوبی برخوردارند. بعلاوه این ترکیبات در بسیاری از حلال های آلی مانند متانول و کلروفرم قابل حل هستند. بنابراین فیلم های نازک از این ترکیبات می تواند به وسیله هر دو روش لایه نشانی چرخشی وتبخیری تهیه شود. این خواص نشان می دهد این ترکیبات می توانند برای تهیه لایه های



نشری در دیودهای نورگسیل استفاده شوند.

شکل ۸- رفتار گرمایی کمپلکس های دی اورگانو قلع

خواص نوری کمپلکس های دی اورگانو قلع

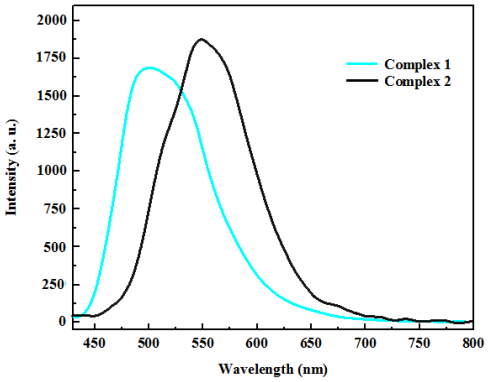
خواص فتولومینسانسی هر دو کمپلکس ۱ و ۲ و اثر طول پیوند دوگانه لیگاندهای بای پیریدین برروی خواص نوری کمپلکس های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. طیف فلوئورسانسی کمپلکس های ۱ و ۲ در شکل ۹ نشان داده شده است. مطابق شکل ۹ مشاهده می شود که این ترکیبات خواص فلوئورسانسی خوبی را از خود نشان می دهند. به صورت قابل انتظار طیف های نشری در طول موجهای بلندتری با یک جابجایی کروماتیسیتی[۱] قرمز کاملا مشخص نسبت به طیف های جذبی ظاهر شده اند. ماکسیمم طول موج نشری برای کمپلکس های ۱ و ۲ در محلول دی کلرو

[۱] -chromaticity

متان در دمای اتاق به ترتیب ۵۰۰ و ۵۴۸nm می باشد. مقدارماکسیمم نوارهای نشری نشان می دهد که ما بین طول پیوند دوگانه لیگاندهای بای پیریدیل و طول موج نشری یک ارتباط مستقیم وجود دارد. شکل ۹ نشان می دهد که استفاده از 4-bpdb به جای 4-bipy در ساختار کمپلکس ۲ شدت نشری این کمپلکس را افزایش می دهد. بعلاوه، هر دو نوار نشری و جذبی کمپلکس ۲ نسبت به کمپلکس ۱ جابجای قابل توجهی را نشان می دهند. این نتایج نشان می دهد که گاف انرژی[۲] HOMO– LUMO با افزایش سیستم π– الکترون غیرمستقر کاهش می یابد. در مقایسه با ماکسیمم جذبی در کمپلکس ۱، ماکسیمم جذبی کمپلکس ۲ در حدود ۳۲nm جابجایی به سمت طول موجهای بلندتر نشان می دهد. طیف فلوئورسانس ترکیب ۲ یک نشر قوی را در ناحیه سبز نشان می دهد که ماکسیمم نشری این ترکیب یک جابجایی قرمز نسبت به ترکیب ۱ نشان می دهد که می تواند به علت افزایش طول سیستم π– مزدوج هسته فلوئورسانسی باشد این نتایج با نتایج بدست آمده از طیف جذبی همخوانی دارد.

برای این که بتوان ترکیبات تهیه شده را در ساخت دیود های نور گسیل استفاده کرد باید سطوح انرژی ترکیبات تهیه شده را تعیین کرد(جدول ۱). برای تعیین سطوح انرژی ترکیبات تهیه شده از روش ولتامتری چرخه[۳] ای استفاده شد.

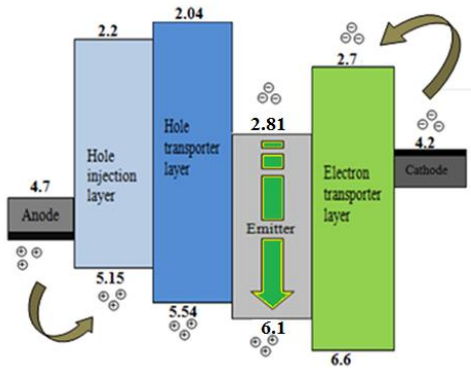
باتوجه به جدول سطوح انرژی، از این ترکیبات می توان به عنوان لایه نشری همراه رنگدانه های دیگر(PVK و PBD) در ساخت دیودهای نورگسیل استفاده کرد. سطوح انرژی این ترکیبات مابین ۲/۹-۶/۲ eV می باشد و طبق شکل ۱۰، LUMO و HOMO این ترکیبات به ترتیب پایین تر از LUMO و HOMO ترکیبات PBD و PVK می باشد. پس از ترکیبات تهیه شده می توان در ساخت دیودهای نور گسیل استفاده کرد.



شکل ۹- طیف فتولومینسانس کمپلکس های دی اورگانو قلع

جدول ۱- سطوح انرژی کمپلکس های دی اورگانو قلع

Complex	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)
۱	۲/۷	۵/۸
۲	۲/۹	۶



شکل ۱۰- دیاگرام سطوح انرژی که سدهای انرژی را برای تزریق بار در دیودها نشان می دهد

[۲]- energy gap

[۳] - Cyclic voltammetry

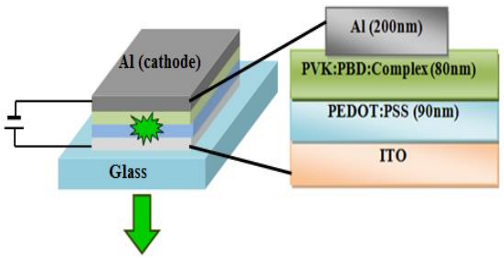
۳-۲-۴- خواص الکترولومینسانسی کمپلکس های دی اورگانو قلع

برای مطالعه اثر ساختار ترکیبات تهیه شده برروی خواص الکترولومینسانسی دیودهای نورگسیل و به منظور اثبات استفاده از آن ها در دیودهای نورگسیل، کمپلکس های تهیه شده در دیودهای نورگسیل استفاده شدند و خواص الکترولومینسانسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. ساختار کلی دیودهای ساخت شده به صورت زیر می باشد:

ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PVK:PBD(80 nm)/Al(200 nm) و

ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PVK:PBD:tin complexes (80 nm)/Al(200 nm).

که به صورت شماتیک در شکل ۱۱ نشان داده شده است.



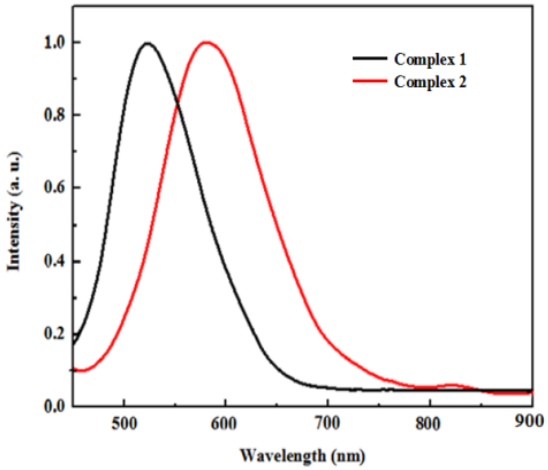
شکل۱۱- ترتیب آرایش و ضخامت لایه ها در دیودهای نورگسیل

شکل ۱۲ طیف الکترولومینسانسی نرمالایز شده دیودهای تهیه شده از کمپلکس های دی اورگانو قلع را نمایش می دهد. یک دیود بدون حضور کمپلکس های تهیه شده به منظور ثبت طیف الکترولومینانسی ترکیب PVK:PBD و به منظور پیدا کردن ارتباط بین طیف های الکترولومینسانسی کمپلکس های آلی قلع تهیه شده و PVK:PBD برای تشخیص خواص الکترولومینسانسی ترکیب PVK:PBD از ترکیبات قلع، ساخته شد. طیف الکترولومینسانسی دیود ساخته شده از PVK:PBD یک نوار پهنی در ناحیه آبی از خود نشان داد. در حالی که دیود های ساخته شده از کمپلکس های ۱ و ۲ به ترتیب نوارهایی را در نواحی سبز و زرد- نارنجی از خود نشان دادند. مشابه به خواص فتولومینسانسی، خواص الکترولومیسانسی ترکیبات ۱ و ۲ به ساختار کمپلکس دوپه شده وابسته هستند. نوار الکترولومنسانسی ترکیبات تهیه شده با تغییر لیگاند 4-bpdb به لیگاند 4-bipy از ناحیه طول موجهای بلند به سمت طول موج های کوتاه جابجایی نشان می دهد. طیف الکترولومینسانسی ترکیبات قلع تهیه شده نسبت به طیف الکترولومینسانسی PVK:PBD یک جابجای قرمز بلند نشان می دهد که ثابت می کند که انتقال انرژی موثری در لایه نشری اتفاق می افتد. به طور کلی وقتی ولتاژ به الکترودها اعمال می شود الکترون و حفره ها به داخل بستر تزریق می شوند. تعدادی از الکترون ها و حفره ها تحت نیروی الکتریکی باهم ترکیب شده و اگزیتونها[۴] را تشکیل می دهند که این باعث نشر نور در لایه نشری می شود. تشکیل اکسیمرها[۵] به خاطر همپوشانی طیف های جذبی و نشری در مولکولهای PVK امکان پذیر می باشد. اما به وسیله افزایش مولکولهای PBD به داخل مولکولهای PVK امکان تشکیل اکسیمرها کاهش می یابد. نتیجه اینکه، برای رسیدن به یک تعادل قابل قبول از الکترون ها و حفره ها، هر دو ماده انتقال دهنده حفره و الکترون باید باهم ترکیب شوند. از طرف دیگر باید توجه شود که مقدار بالای PBD به علت کاهش مقدار PVK منجر به کاهش پایداری دیود تهیه شده می شود. نسبت موثر PVK:PBD، ۱۰۰:۴۰ پیشنهاد شده است که این نسبت تشکیل اکسیمرها را کاهش داده و پایداری دیود را افزایش می دهد. استفاده از ماده بین لایه ای PEDOT:PSS به تزریق حفره ها به داخل لایه نشری کمک می کند و باعث افزایش جریان و تشکیل اگزیتون ها می شود. کمپلکس های ۱ و ۲ دوپه شده به داخل PVK: PBD به ترتیب نشرهایی را در ۵۲۵ و ۵۷۸ nm نشان می دهند. مشابهت طیف فتولومینسانس و الکترولومینسانس ترکیبات قلع تهیه شده نشان می دهد که نشر از حالت های برانگیخته سیگنلت کمپلکس های قلع چهار ظرفیتی می باشد که به وسیله ترکیب الکترونها و حفره های تزریقی تشکیل می شود. خواص

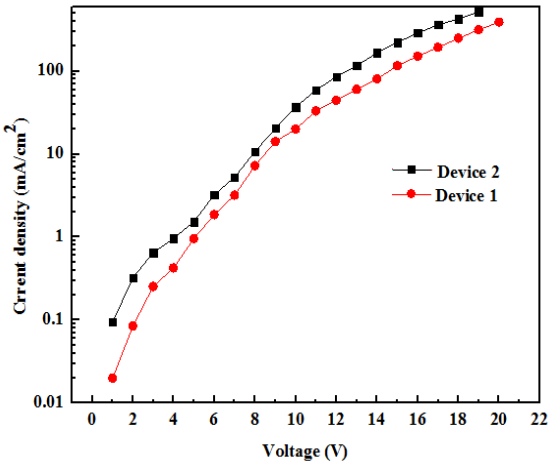
[۴]- exciton

[۵] - excimer

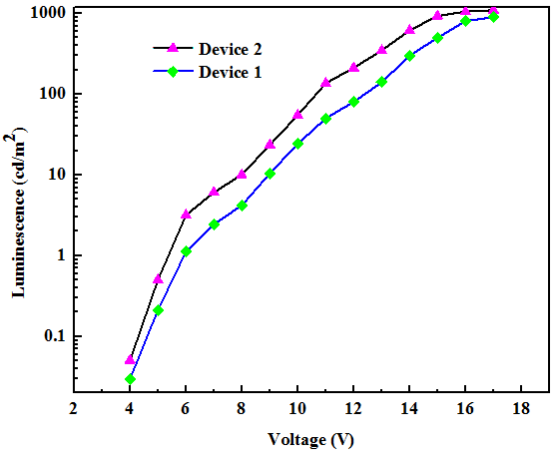
الکتریکی کمپلکس های قلع دوپ شده داخل PVK: PBD در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با اعمال ولتاژ، الکترون – حفره به داخل لایه ها تزریق شده و دانسیته جریان[۶] افزایش می یابد. همانطور که مشاهده می شود در ولتاژ ۱۱ ولت، دانسیته جریان برای کمپلکس ۲ نسبت به کمپلکس ۱ بالاتر است. کمپلکس ۱ به علت افزایش سد تزریق الکترون نیاز به ولتاژ کاری[۷] بالاتری از کمپلکس ۲ دارد. تزریق حامل ها از الکترودها به داخل بستر با افزایش سد تزریق کاهش پیدا می کند. شکل ۱۴ خواص لومینسانس- ولتاژ دیودهای تهیه شده را نشان می دهد. ماکسیمم روشنایی نشر برای دیودهای ۱ و ۲ به ترتیب ۹۰۰ و ۱۰۹۸ cd/m^2 می باشد. ولتاژ اعمالی برای دیود ۲ پایین تر از دیود ۱ می باشد.



شکل ۱۲- طیف الکترولومینسانس دیود های تهیه شده از کمپلکس های دی اورگانو قلع



شکل ۱۳- نمودار جریان – ولتاژ برای دیودهای تهیه شده از کمپلکس های دی اورگانو قلع



شکل ۱۴- نمودار لومینسانس- ولتاژ برای دیودهای تهیه شده از کمپلکس های دی اورگانو قلع

نتیجه‌گیری

در ترکیبات دی اوگانو قلع تهیه شده کمپلکس **۲** با طول پیوند دوگانه بلندتردارای قدرت نشر بالاتری است. به علاوه، هر دو نوار جذبی و نشری در کمپلکسی با طول پیوند دوگانه بلندترنسبت به کمپلکسی با طول پیوند دوگانه کوتاهتربه طور قابل توجهی جابجایی به سمت طول موج های بلندتر نشان می دهد. نتایج بررسی نشان می دهد که طول پیوند دو گانه لیگاندها در کمپلکس های قلع یک پارامتر مناسب برای تغییر و تنظیم طول موج نشری می باشد. نتیجه کلی اینکه ترکیبات تهیه شده، کاندیدای مناسبی به عنوان لایه نشری در ساخت دیودهای نور گسیل می باشند.

تقدیر و تشکر

کمال تقدیر و تشکر را از دانشگاه پیام نور مرکز ابهر داریم که حمایت کافی را در انجام این کار تحقیقی انجام داده است.

منابع

1- Farzan M., Elahi S.M., Salehi H., Abolhassani M.R., An investigation of electronic and *optical properties* of

[۶] -current density

[۷] -driving voltage

antibacterial activity of new Cd(II) metal complex based on multidentate Schiff base ligand N,N′-Bis(3-methoxysalicylidenimino)-1,3-diaminopropane, *J. Mol. Struct.***2017**,1134: 617-624.

13- Krisyuk V.V., Baidina I.A., Turgambaeva A.E., kyzy S.U., Igumenov I.K., Structure and thermal *properties* of *Pb*(II) *complex* with functionalized β-diketonate, *J. Organomet. Chem.*,**2016**, 819: 115-119.

InN nanosheet by first principle study, *Optics.Communications.*, **2017**, 395: 293-300.

2- Zaki A.A., Hagar M., Radwan N.R.E., Synthesis and *optical properties* of new alkylated pyridinium halides, Opt-Inter. J. Ligh. Elect. Optic, **2017**, 139:95-103.

3- Wu Y., Cheng T., Zheng L., Chen H., Sensitivity of mixing states on optical properties of fresh secondary organic carbon aerosols, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **2017**,*195*, 147-155.

4- Venkatesan G., Kathiravan V., Pari S. *Optical* and electrical *properties* of glycine manganese chloride crystal, *Physica B: Condensed Matter*, **2017**, 515: 99-103.

5- J. Fu, G. Zhou, Z. Hou, H.Tian, X. Cang, Experiment research on *optical properties* of all microstructure *optical* fiber laser, *Opt. Laser Technol.*, **2017**,*91:* 22-26.

6- P. Bugajny, L. Szulakowska, B.Jaworowski, P.Potasz, Optical properties of geometrically optimized graphene quantum dots, *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **2017**, 85: 294-301.

7- Rastar A., Yazdanshenas M.E., Rashidi A., Bidoki S.M., Estimation and prediction of optical properties of PA6/TiO2 nanocomposites, *Arabian J. Chem.*, **2017**,10: s219-s224.

8- Narimani M., Nourbakhsh Z., Topological phase and *optical properties* of LuNiBi bulk and nano-layer, Thin Solid Films, **2017**, 634: 112-120.

9- Ahmad S.H.A., Saidur R., Mahbubul I.M., Al-Sulaiman F.A., Optical properties of various nanofluids used in solar collector: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews.*,**2017**, 73*:* 1014-1030.

10- Yie H., Kim S., Kim Y., Kim H., Modifying optical properties of phosphor-in-glass by varying phosphor size and content, J. Non-Cryst. Solids, **2017**, 463: 19-24.

11-Wu D., Xiao L., Shi Y., Zhang Q., Tian Y., Novel Zn(ll)/Cd(ll) complexes based on ferrocenyl terpyridine: Crystal structures, electrochemical and third-order nonlinear optical properties using tunable femtosecond laser, *J. Organomet. Chem.***2017**, 830: 67-73.

12- D. Majumdar, S. Das, J. K. Biswas, M.Mondal, Synthesis, structure, fluorescent property, and