

Effects of the conjugation length of bipyridyl ligand on the optical properties of binuclear tin(IV) complexes

Elham Mohammadi, ezzatollah Najafi*

Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran 19395-3697, Iran

Abstract:

The tin(IV) complexes of bipyridyl ligands 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene (4-bpdb) and 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy) were prepared and characterized by ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn NMR, IR, and UV spectroscopies, single-crystal X-ray diffraction and elemental analysis. The prepared complexes were used as electroluminescence dopant materials to fabricate organic light-emitting diodes (OLEDs). The maximum emission peaks showed that a good correlation exists between the p-conjugation length of bipyridyl ligands and emission wavelength. Replacing 4-bpdb with the long π -conjugation length, 4,4'-bipy, resulted in red shifts in both absorption and fluorescence spectra and moderately enhanced the photoluminescence intensity and the fluorescence quantum yield. Moreover, the prepared complexes were used as electroluminescence dopant material to fabricate organic light-emitting diodes (OLEDs).

Keywords: X-ray diffraction, Optical properties, OLEDs, electroluminescence

*Corresponding author: ezz.at.najafi@gmail.com

تهیه کمپلکس های قلع جدید با مشتقات لیگاند هیدروکسی کینولین به عنوان پیش ماده جهت تهیه دیودهای نور گسیل

عزت اله نجفی*، الهام محمدی

دانشگاه پیام نور مرکز زنجان، دانشکده شیمی

چکیده

به منظور بررسی اثر استخلاف در لیگاندهای متصل به اتم قلع بر روی خواص نوری کمپلکس ها و استفاده از آن ها در ساخت دیودهای نور گسیل، کمپلکس های از قلع با لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین، $[\text{SnCl}_2(\text{Me-HQ})_2]$ ، $[\text{SnCl}_2(\text{HQ})_2]$ ، $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-Cl})_2]$ ، $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-2Cl})_2]$ و $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-NO}_2)_2]$ سنتز و شناسایی شدند. طیف سنجی های IR و NMR و آنالیز عنصری برای شناسایی این کمپلکس ها به کار برده شد و نتایج نشان داد که کلیه این ترکیبات دارای ساختار متشابهی هستند. ساختار بلوری کمپلکس های $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-2Cl})_2]$ و $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-NO}_2)_2]$ به وسیله پراش اشعه ایکس تعیین شد. ماکسیم نوارهای نشری این ترکیبات نشان داد که ارتباط خوبی بین ماهیت الکترون دهنده گی و الکترون کشندگی گروه های استخلافی بر روی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین و طول موج های نشری وجود دارد. استفاده از این ترکیبات به عنوان پیش ماده در تهیه دیودهای نورگسیل نشان داد که این ترکیبات می توانند به عنوان لا به نشری در تهیه ادوات نوری استفاده شوند.

واژه های کلیدی: دیود نورگسیل؛ کمپلکس های قلع (IV)؛ خواص نوری؛ ساختار کریستالی

مقدمه

در سال های اخیر توجه به ساخت دیودهای نورگسیل آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. موادی که برای ساخت اینگونه دیودها استفاده می شوند به سه دسته تقسیم می شوند: (۱) رنگینه های آلی (۲) کمپلکس های فلزی کلیت شده (۳) پلیمرها. کمپلکس های فلزی به علت سادگی در سنتز، پایداری گرمایی بالا و نشر در ناحیه گسترده ای از طول موج ها، از اهمیت بالایی برخوردار هستند [۲]. یون های فلزی که برای تهیه کمپلکس های فلزی جهت استفاده در ساخت دیودهای نورگسیل انتخاب می شوند باید از دسته فلزاتی باشند که انتقالات d-d از خود نشان ندهند. چون این انتقالات فلزی ممکن است درخواص لومینسانسی لیگاند دخالت کرده و بازده آن را کاهش دهد. به همین جهت از یون های آلومینیوم، بور، برلیوم و روی تا به امروز

به علت نیاز بازار به قطعات نورگسیل برای ساخت ابزارها و صفحات نمایش و استفاده روز افزون از دیودهای نورگسیل با نور سفید اولین نسل دیودهای نورگسیل یعنی دیودهای نورگسیل غیر آلی به وجود آمدند. علی رغم اینکه دیودهای غیر آلی از روشنایی بالایی برخوردار بودند ولی هزینه ساخت آنها بالا بود و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبودند. از طرف دیگر طول موج نشری آنها قابل تغییر نبود و امکان طراحی و ساخت یک دیود با طول موج دلخواه وجود نداشت. از آن زمان تا کنون، کلیه تلاش ها در جهت ساخت دیودهایی با هزینه پایین و امکان تغییر طول موج بوده است [۱].

تهیه دیود های نور گسیل با استفاده از کمپلکس های

تهیه شده

ساختار کلی دیود های تهیه شده به صورت زیر می باشد:

ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PVK:PBD: complex (80 nm)/Al(200 nm)

برای تهیه نمونه تمیز کردن سطح شیشه که به وسیله ITO¹ لایه نشانی شده است اولین مرحله می باشد. برای شستشو از حلالهای مختلف استفاده می شود تا بر اساس نوع حلال آلودگی های مواد آلی و معدنی از سطح لایه جدا شود. قبل از شستشو ابتدا شیشه های ITO در محلول آب و مایع شوینده خوب شستشو داده می شود. استفاده از دستکش در تمام این مراحل ضروری است زیرا چربی ها و آلودگی های دست بسیار مستعد هستند که می توانند سطح ITO را آلوده نمایند. بعد از این که ITO ها در محلول شسته شدند آنها را در ظرف در بسته حاوی آب مقطر قرار داده و در داخل آلتراسونیک به مدت ۱۵ دقیق نگهداری می کنند هر چه زمان نگهداری در آلتراسونیک بیشتر باشد شستشوی سطح بهتر خواهد بود. ترتیب شستشوی ITO و حلال های مورد استفاده در فرآیند شستشو عبارتند از: آب مقطر دی یونیزه، استون، دی کلرو اتان، متانول، استون و آب مقطر دی یونیزه است. بعد از تکمیل مراحل شستشو نمونه در داخل آون قرار می گیرد تا باقیمانده مولکول های حلال از خلل و فرج آن خارج شود. بعد از این نمونه آماده است تا لایه نشانی ها بر روی آن انجام گیرد. تا قبل از استفاده، ITO ها در یک ظرف به دور از آلودگی گرد و غبار نگهداری می شوند. PEDOT:PSS² به عنوان لایه تزریق کننده حفره³ (HIL) به صورت چرخشی بر روی نمونه تهیه شده لایه نشانی می شود. PEDOT:PSS به صورت محلول در آب، آماده خریداری می باشد. استفاده از این لایه موجب کاهش سد تزریق شده و تزریق حفره ها در ولتاژهای کاری پایین تر را امکان پذیر می کند. PEDOT یک پلیمر رسانا دارای رسانندگی نزدیک به $1000 S/cm$ است و جذب کمی در نور مرئی دارد. پلیمر PSS برای ایجاد حلالیت در آب به این ماده اضافه می شود. ضخامت

به طور گسترده در تهیه کمپلکس هایی با خواص نوری بالا استفاده شده است. تعداد زیادی از این کمپلکس ها نیز در تولید دیودهای نورگسیل استفاده شده اند.

چون بور، برلیم و آلومینیوم الکترون های d ندارند و روی به علت آرایش الکترونی d^{10} این نوع انتقالات را ندارد. این کمپلکس های فلزی می توانند هم به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون هم به عنوان لایه نشری به کار برده شوند. برخلاف استفاده گسترده از ترکیبات فوق در ساخت دیودهای نورگسیل از کمپلکس های قلع کمتر در این راستا استفاده شده است [۳]. اگرچه کمپلکس های قلع (IV) شرایط لازم برای ساخت دیودهای نورگسیل را دارا می باشند. در کمپلکس های قلع (IV) انتقالات درون فلزی (d-d) وجود ندارد که در خواص لومینسانسی لیگاند دخالت کرده و راندمان کوانتومی را کاهش دهد. با توجه به نکات بالا و شرایط الکترونی اتم قلع، بررسی خواص نوری کمپلکس های قلع و استفاده از آنها در ساخت دیودهای نورگسیل در این کار پژوهشی مورد توجه قرار گرفت. علاوه بر بررسی خواص نوری کمپلکس های قلع به بررسی اثر گروه های استخلافی بر روی خواص فتولومینسانسی و الکترو لومینسانسی آنها نیز پرداخته شد

بخش تجربی

برای سنتز کمپلکس های قلع (IV) با مشتقات ۸-هیدروکسی کینولین: $[SnCl_2(Me-HQ)_2]$ (۱)، $[SnCl_2(HQ)_2]$ (۲)، $[SnCl_2(HQ-Cl)_2]$ (۳)، $[SnCl_2(HQ-2Cl)_2]$ (۴)، $[SnCl_2(HQ-NO_2)_2]$ (۵) لیگاند هیدروکسی کینولین (HQ) (۱ میلی مول) به یک محلولی از دی کلرید قلع (۰/۵ میلی مول، ۰/۱۲ گرم) در ۱۰ میلی لیتر دی متیل سولفوکسید افزوده شد. محلول به مدت دو ساعت در دمای محیط به هم زده شد و سپس محلول شفاف صاف شد. محلول جداسازی شده برای گرفتن بلورهای مناسب به روش تبخیر آهسته مورد استفاده قرار گرفت. بعد از یک هفته کریستال های زرد رنگ مناسب تشکیل و جداسازی شد.

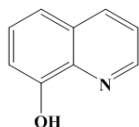
³- hole-injection layer

¹ - Indium tin oxide

²- poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)

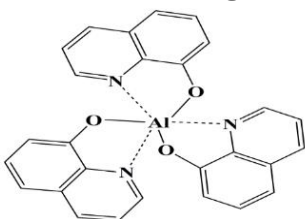
های لیگاندهای کمپلکس های قلع بروی خواص نوری کمپلکس ها بود.

۸- هیدروکسی کینولین (شکل ۲) یکی از لیگاندهایی است که خواص فتولومینسانسی بالایی دارد. کمپلکس های زیادی با فلزات عناصر اصلی و واسطه با این لیگاند گزارش شده است که از بین این کمپلکس ها تعدادی که فلز مرکزی آنها شرایط لازمه را دارد در ساخت دیودهای نورگسیل استفاده شده اند [۹-۴]. بررسی ها نشان داده که کمپلکس های حاصله از مشتقات این لیگاند خواص الکترو لومینسانسی خوبی از خود بروز می دهند.



شکل ۲- ساختار لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

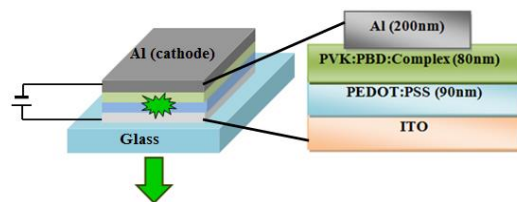
آلومینیوم تریس ۸- هیدروکسی کینولین^۶ (شکل ۳) یکی از ترکیباتی است که امروزه به طور گسترده در ساخت دیودهای نورگسیل استفاده می شود [۱۰-۱۲]. با توجه به پیشینه خوبی که کمپلکس های ۸-هیدروکسی کینولین در ساخت دیودهای نورگسیل از خود نشان داده اند در این کار پژوهشی ما علاقمند به سنتز کمپلکس های قلع با لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین شدیم. بعلاوه، از لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین با استخلاف های متفاوت برای بررسی اثر استخلاف ها بر روی خواص نوری کمپلکس ها و دیودهای حاصله از این کمپلکس ها استفاده شد، به منظور اینکه طول موج نثری از این کمپلکس ها کنترل شود.



شکل ۳- ساختار کمپلکس آلومینیوم تریس ۸- هیدروکسی کینولین

لایه ۱۰۰ نانومتر است که به روش لایه نشانی چرخشی لایه نشانی می شود. سپس نمونه در داخل آون قرار داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ثابت ۱۲۰°C قرار می گیرد.

این عمل موجب تبخیر حلال شده و از سوی دیگر در میزان یکنواختی سطح بسیار موثر است. تحت هر شرایطی که از یکنواختی و صاف بودن سطح کاسته شود تزریق بار به لایه های بعدی مشکل خواهد شد. در مرحله سوم PVK^۴، PBD^۵ و کمپلکس مورد نظر بانسبت ۱۰:۴۰:۱۰ در دی متیل فرم آلدهید حل شد و بروی نمونه لایه نشانی می شوند. بعد از لایه نشانی نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰°C درجه در داخل آون قرار می گیرد. در مرحله آخر یک قطعه آلومینیومی به عنوان کاتد بروی نمونه تهیه شده با فشار ۵-۱۰×۸ میلی بار قرار می گیرد. PVK به عنوان انتقال دهنده حفره و PBD به عنوان انتقال دهنده الکترون با هم یک محیط دو قطبی را ایجاد می کنند. اولی پلیمر و دومی مولکول کوچک است که هر دو با هم کار انتقال حامل به ماده سومی (کمپلکس قلع) که به عنوان رنگینه شناخته می شود را بر عهده دارند. ساختار کلی دیودهای تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ضخامت و ترتیب لایه ها در دیودهای نور گسیل تهیه شده

نتایج و بحث

در جهت بررسی اثر ساختار کمپلکس های قلع بروی خواص نوری آنها یک سری از کمپلکس های قلع (IV) تهیه شدند که در این دسته از کمپلکس های قلع کلیه فاکتورها به جز استخلاف های لیگاندهای کوئوردینه شده به اتم قلع ثابت نگه داشته شدند. هدف از طراحی این دسته از ترکیبات قلع بررسی اثر استخلاف

⁶ -aluminum tris(8-hydroxyquinoline)

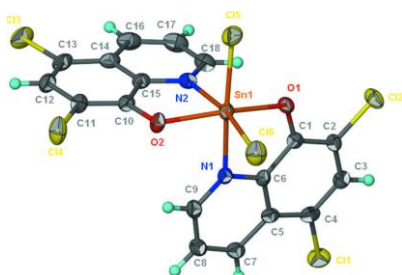
⁴ - polyvinyl carbazole

⁵ - 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole

مشاهده شد و حضور دو مولکول از لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین به وسیله طیف جرمی در ساختار کمپلکس ها تایید گردید. مشابهت در اطلاعات اسپکتروسکوپی این ترکیبات، می تواند دلیلی بر مشابهت ساختاری آنها باشد. دو نمونه از ترکیبات تهیه شده که بلورهایی با کیفیت بالا داشتند به وسیله پراش اشعه X تعیین ساختار شدند. اطلاعات بلورشناسی با اطلاعات IR و NMR به صورت کامل همخوانی دارند.

ساختار بلوری $\text{SnCl}_2(\text{Cl}_2\text{-HQ})$

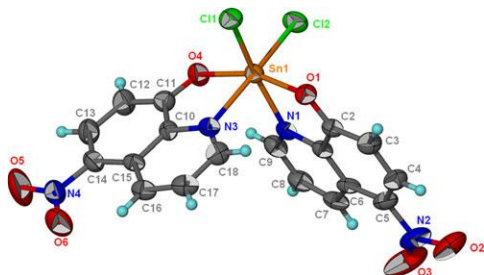
ساختار مولکولی این ترکیب به وسیله پراش اشعه ایکس از تک بلور تعیین شد. ساختار مولکولی این ترکیب به ترتیب در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- ساختار مولکولی کمپلکس $\text{SnCl}_2(\text{Cl}_2\text{-HQ})$

ساختار بلوری $\text{SnCl}_2(\text{NO}_2\text{-HQ})$

ساختار مولکولی این ترکیب به وسیله پراش اشعه ایکس از تک بلور تعیین شد. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل ۶ نشان داده شده است.

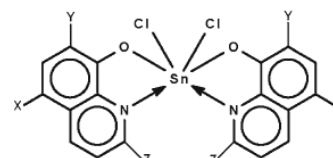


شکل ۶- ساختار مولکولی کمپلکس $\text{SnCl}_2(\text{NO}_2\text{-HQ})$

بررسی خواص نوری کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

شناسایی و بررسی ساختاری کمپلکس های هیدروکسی کینولین از قلع

همه کمپلکس ها به وسیله واکنش قلع (II) کلرید با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین با نسبت مولی ۱ به ۲ در حلال دی متیل سولفو کسید در دمای اتاق تهیه شدند (شکل ۴).



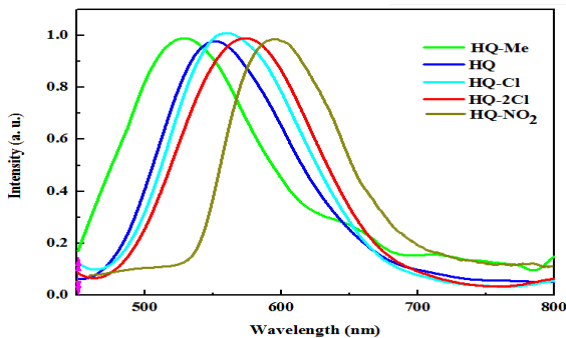
$\text{Cl}_1=\text{H}$ (2); $\text{X}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{CH}_3$ (1); $\text{X}=\text{Z}$ $\text{H}_1=\text{H}$, $\text{Y}=\text{X}$ $\text{H}_1=\text{NO}_2$, $\text{Y}=\text{H}$ (4); $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Z}=\text{Cl}$ $\text{Y}=\text{H}$ (3); $\text{X}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{Y}$ H (5)= Z

شکل ۴- ساختار خطی کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

انجام این واکنش ها نسبتا آسان می باشد و تغییر رنگ در مرحله انجام واکنش دلیل بر پیشرفت واکنش ها می باشد. همه ترکیبات تهیه شده از نظر گرمایی پایدار هستند. کلیه ترکیبات تهیه شده به وسیله طیف سنجی های IR و NMR و جرمی و همچنین به وسیله آنالیز عنصری شناسایی شدند. در طیف IR کمپلکس های تهیه شده، غیبت نوار پهن در ناحیه $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ و حضور ارتعاشات مربوط به پیوند Sn-O در حدود 460 cm^{-1} به طور واضح نشان می دهد که پروتون زدایی^۷ لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین در مسیر کوئوردینه شدن لیگاند به اتم قلع صورت گرفته است.

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 مورد انتظار را با انتگرال و چندگانگی درست نشان دادند. اطلاعات ^{119}Sn NMR این ترکیبات نشان داد که قلع (II) در طی واکنش به قلع (IV) اکسید شده و اتم قلع در همه ترکیبات شش کوئوردینه می باشند. یون های مولکولی هر پنج ترکیب در طیف جرمی مربوطه شان

⁷-deprotonation



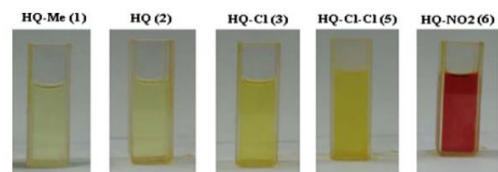
شکل ۸- طیف فتولومینسانس کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

بررسی خواص الکترولومینسانسی کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

به منظور مطالعه اثر ساختار ترکیبات بر روی خواص الکترولومینسانسی دیودهای نورگسیل و برای اثبات استفاده از کمپلکس های تهیه شده در دیودهای نورگسیل، از کمپلکس ها برای ساخت دیودهای نورگسیل استفاده شد و خواص الکترولومینسانسی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۹ طیف الکترولومینسانسی نرمالایز شده ترکیبات قلع تهیه شده را نمایش می دهد. یک دیود بدون حضور کمپلکس های تهیه شده به منظور ثبت طیف الکترولومینسانسی ترکیب PVK:PBD و برای پیدا کردن ارتباط بین طیف های الکترولومینسانسی کمپلکس های قلع تهیه شده و PVK:PBD و برای تشخیص خواص الکترولومینسانسی ترکیب PVK:PB ساخته شد. طیف الکترولومینسانس 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 تهیه شده نوارهایی را در نواحی زرد- نارنجی از خود نشان دادند. خواص نوری دیودهای ساخته شده از کمپلکس ها به نوع استخلاف در کمپلکس ها وابسته است. ماکسیم نوارهای الکترولومینسانس از طول موج های بلندتر به سمت طول موج های کوتاه تر جابجا می شود وقتی که استخلاف کمپلکس ها از الکترون کشنده به الکترون دهنده تغییر می کند. این تغییرات در هر دو طیف

خواص فتولومینسانسی این ترکیبات و اثر استخلاف های لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین بر روی خواص فتولومینسانسی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین خواص فتولومینسانسی بالایی دارد و از طرفی در ساختار ترکیبات تهیه شده دو مولکول از این لیگاند وجود دارد. پس انتظار می رود که ترکیبات تهیه شده خواص فتولومینسانسی خوبی از خود نشان دهند. طیف فتولومینسانس این ترکیبات از طول موج ۴۵۰ تا ۶۵۰ nm بوسیله لیزر ۱۰۰ میلی ولتی با طول موج برانگیختنی ۴۰۵ nm اندازه گیری شد. اندازه گیری رنگ سنجی^۸ کمپلکس های تهیه شده در شکل ۷ نشان داده شده است. به صورتی که نشان داده شده با تغییر گروههای استخلافی کشنده با گروه های دهنده رنگ کمپلکس ها به سمت طول موج های بلندتر جابجا می شود. طیف فتولومینسانس ترکیبات نیز در شکل ۸ نشان داده شده است. ماکسیم نوارهای نوری نشان می دهد که ارتباط خوبی بین ماهیت الکترون دهنده گی و الکترون کشندگی گروههای استخلافی بر روی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین و طول موج های نوری وجود دارد. پس در اینگونه کمپلکس ها، طول موج نوری می تواند به صورت موفقیت آمیز به وسیله گروههای استخلافی تنظیم شود. نکته جالب اینکه، استخلاف گروه متیل در موقعیت ۲ لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین باعث شده که طول موج نوری یک جابجایی آبی^۹ در مقایسه با ترکیب بدون استخلاف نشان دهد. با توجه به اینکه این ترکیب خواص فتولومینسانسی خوبی را از خود نشان دادند، پس از این ترکیبات می توان در ساخت دیودهای نورگسیل استفاده نمود.



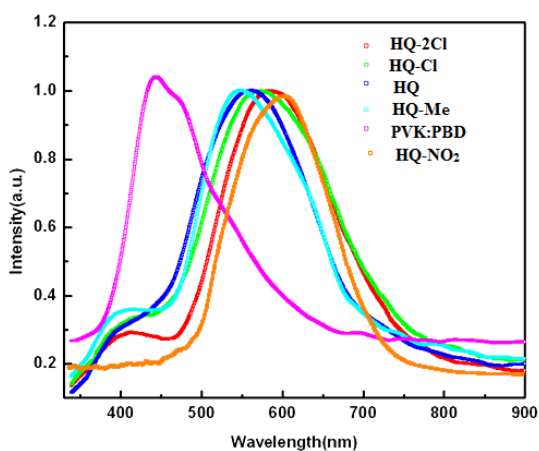
شکل ۷- اندازه گیری کلرومتریکی^{۱۰} کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

¹⁰-Colorimetric

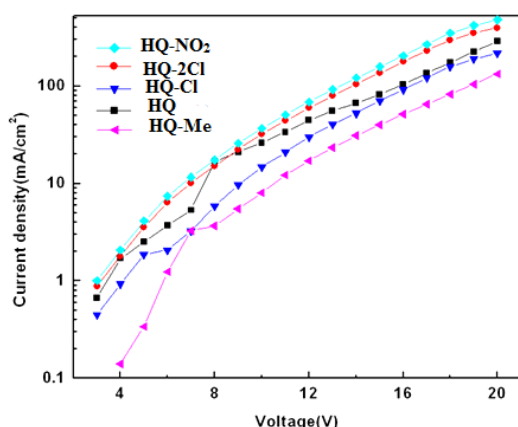
⁸-Colorimetric

⁹-blue shift

نشری میزبان بهتر از این همپوشانی با کمپلکس های قلع با استخلاف الکترون دهنده می باشد. بنابراین انتقال انرژی از میزبان به کمپلکس های قلع با استخلاف الکترون کننده و بدون استخلاف بهتر از این انتقال انرژی به کمپلکس های قلع با استخلاف الکترون دهنده خواهد بود. این موضوع می تواند یک دلیلی باشد برای اینکه کمپلکس های قلع با استخلاف الکترون کننده شدت الکترو لومینسانس بالاتری دارند.

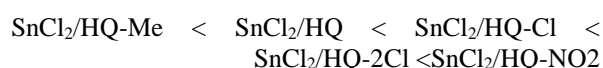


شکل ۹- طیف الکترو لومینسانسی کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین



شکل ۱۰- نمودار جریان- ولتاژ در کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

الکترو لومینسانس و فتولومینسانس مشابه می باشد. در طیف الکترو لومینسانس، کمپلکس های قلع یک جابجایی قرمز^{۱۱} نسبت به طیف الکترو لومینسانس PVK:PBD نشان می دهد. این جابجایی نشان می دهد که یک انتقال انرژی موثری در لایه نشری اتفاق می افتد. خواص الکتریکی کمپلکس های قلع دوپه شده داخل PVK: PBD در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با اعمال ولتاژ، الکترون - حفره به داخل لایه ها تزریق شده و دانسیته جریان^{۱۲} افزایش می یابد. همانطور که مشاهده می شود در ولتاژ ۱۴ ولت، دانسیته جریان کمپلکس هایی با استخلاف الکترون کننده نسبت به کمپلکس هایی با استخلاف الکترون دهنده بالاتر است. کمپلکس هایی با استخلاف الکترون دهنده نیاز به یک ولتاژ اعمالی بالاتری از کمپلکس هایی با استخلاف الکترون کننده دارند. ولتاژ اعمالی بالا در کمپلکس هایی با استخلاف الکترون دهنده باعث افزایش سد انرژی شده و از تزریق حامل های بار از الکترودها به داخل بستر جلوگیری می شود. شکل ۱۱ نمودار لومینسانس بر حسب جریان را برای دیودهای تهیه شده از کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین نشان می دهد. ترتیب افزایش لومینسانس برای دیودها به صورت زیر می باشد:



اعتقاد بر این است که عملکرد الکترو لومینسانسی دیود ها مانند روشنایی و بازده نوری وابسته به انتقال انرژی و انتقال بار از PVK:PBD به کمپلکس های قلع می باشد. شکل ۱۲ طیف نشر الکترو لومینسانس PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس های قلع را نشان می دهد. بین طیف الکترو لومینسانسی PVK:PBD به عنوان میزبان با طیف جذبی کمپلکس های قلع به عنوان میهمان مقداری همپوشانی وجود دارد. برطبق نظریه رزونانس انتقال انرژی دی پل - دی پل فورستر^{۱۳}، سرعت انتقال انرژی متناسب با انتگرال همپوشانی بین طیف های نشر دهنده و جذب پذیرنده می باشد [۱۳]. برطبق شکل ۱۲، انتگرال همپوشانی بین طیف جذبی کمپلکس هایی با استخلاف الکترون کننده و طیف

¹³ -Theory of dipole-dipole Forester resonance energy transfer

¹¹ - Red shift

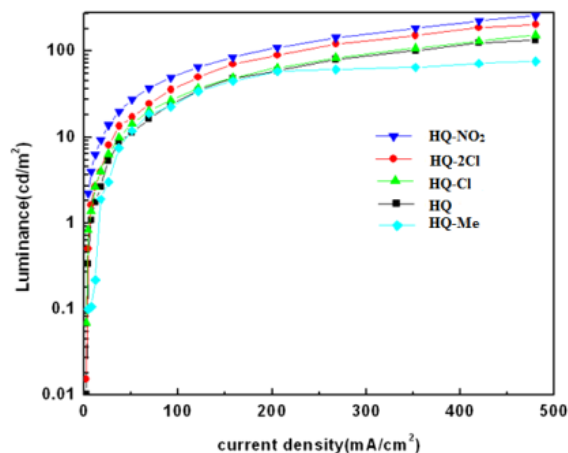
¹² -current density

تقدیر و تشکر

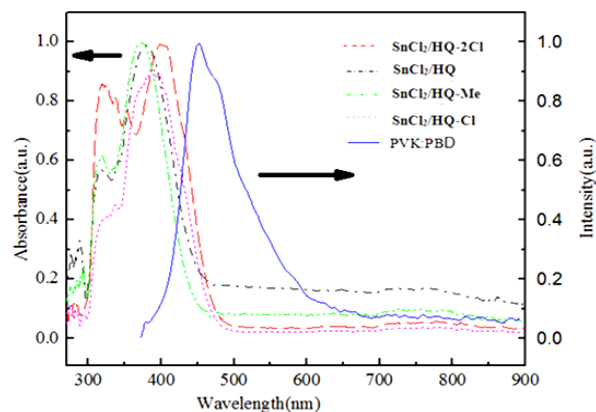
از دانشگاه پیام نور مرکز زنجان، گروه فیزیک و شیمی دانشگاه شهید بهشتی و همکار عزیز جناب آقای دکتر محمد جانقوری به خاطر امکاناتی که در اختیار گروه تحقیقاتی ما قرار دادند به منظور انجام این کار پژوهشی کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

- 1- L. Peternai, J. Kovac, G. Irmer, S. Hasenohrl, R. Srnanek, *Microelectronics J.* 487 (2006) 37.
- 2- Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 324 (1993) 514.
- 3- X. T. TAO, M. Shimomura, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 12.
- 4- V.K. Rai, R. Srivastava, G. Chauhan, K. Saxena, S. Chand, M.N. Kamalasanan, *Jap.J. Appl. Phys.* 47 (2008) 56
- 5- V.K. Rai, R. Srivastava, G. Chauhan, K. Saxena, S. Chand, M.N. Kamalasanan, *Mater. Lett.* 68 (2008) 105.
- 6- Y. Hamada, T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35Part2 (1996) 1339.
- 7- J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 815.
- 8- S.F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N. X. Hu, Z. Popovic, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3671.
- 9- Q. Wu, J.A. Lavigne, S. Wang, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5248.
- 10- S.M. Kelly, *Flat panel display: Advanced organic materials.* Connor JA (ed) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. (2000).
- 11- M.M. Richlter, *Electrochemiluminescence (ECL).* Chem. Rev. 104(2004) 3003.
- 12- S. Wang, *Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors,* *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 79.
- 13- M.D. Galanin. *Luminescence of Molecules and Crystals,* Cambridge International Science Publishing, Cambridge.(1996) 69-80.



شکل ۱۱- نمودار لومینسانس- ولتاژ در کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین



شکل ۱۲- همپوشانی طیف نشر الکترو لومینسانس PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس های قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

نتیجه گیری

نتیجه کلی از بررسی اثر استخلاف های لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین بر روی خواص نوری کمپلکس های قلع این بررسی نشان داد که کمپلکس های ۸- هیدروکسی کینولین قلع پتانسیل خوبی در تنظیم طول موج نشری دارند. خواص فتولومینسانسی و الکترو لومینسانسی کمپلکس های ۸-هیدروکسی کینولین قلع وابسته به خواص الکترون کشندگی و دهندگی استخلاف های لیگاند می باشند. طول موج نشری کمپلکس های تهیه شده می تواند در رنج گسترده ای از طول موج ها به وسیله نوع گروه استخلافی تنظیم شود.

Preparation of new 8-hydroxyquinoline complexes as precursor for the preparation of Light Emitting Diodes

Ezzatollah Najafi*, Elham Mohammadi

Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Zanjan 19395-3697, Iran

Abstract:

In order to investigate the effect of substituent group on the ligands attached to the tin atom on their optical properties and application of them in the fabrication of OLEDs, a series of 8-hydroxyquinoline complexes of tin, $[\text{SnCl}_2(\text{Me-HQ})_2]$, $[\text{SnCl}_2(\text{HQ})_2]$, $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-Cl})_2]$, $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-2Cl})_2]$ and $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-NO}_2)_2]$, were prepared. The elemental analyses, IR and NMR spectroscopies data of aforementioned complexes revealed that prepared compounds have similar structure. Moreover, the molecular structure of two representative complexes, $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-2Cl})_2]$ and $[\text{SnCl}_2(\text{HQ-NO}_2)_2]$, were determined by single-crystal X-ray diffraction. Optical properties of 8-hydroxyquinoline complexes of tin demonstrated that a good correlation exists between the electron withdrawing and donating nature of the substituent group on the 8-hydroxyquinoline and emission wavelengths. Prepared compounds have been used as precursor in fabrication of OLEDs.

Keywords: OLED, Tin(IV) complex, Optical properties, Crystal structure

*Corresponding author: Tel: +98-9127722889, E-mail address: ezzat.najafi@gmail.com.

تهیه نیتروآلدول ها در حضور کاتالیزگر سزیم کربنات به عنوان روشی ملایم، موثر و با قابلیت انجام در مقیاس بالا

محسن مرادیان*، نیلوفر پرنده خوزانی

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ۸۷۳۱۷، جمهوری اسلامی ایران، فاکس: ۰۳۱۵۵۹۱۲۳۹۷؛ تلفن: ۰۳۱۵۵۹۱۳۰۵۵؛ پست الکترونیک: m.moradian@kashanu.ac.ir

چکیده: تهیه نیتروآلدول ها از واکنش هنری پیروی می کند که یکی از کاربردی ترین و اصلی ترین واکنش ها در شیمی آلی است. از کاتالیزگرهای مختلفی در شرایط گوناگون مانند بازهای آلی و معدنی، حلال های پروتونی و غیر پروتونی، کمپلکس های آلی فلزی جهت تهیه نیتروآلدول ها استفاده شده است. ما با استفاده از مشتقات آلدهید و نیترومتان تحت حضور سزیم کربنات به عنوان کاتالیزگر در دسترس و موثر در حلال دی متیل سولفوکساید (DMSO) نیتروآلدول ها را با بازده بالا (۹۹٪-۹۵٪) و در دمای محیط و زمان بین ۲۰ تا ۶۰ دقیقه تهیه کردیم. از حلال های آلی دیگری نیز استفاده شد اما با بررسی های به عمل آمده مناسب ترین حلال برای واکنش مذکور حلال دی متیل سولفوکساید است. تهیه نیتروآلدول ها در مقیاس بالا نیز انجام شد. تهیه نیتروآلدول ها حائز اهمیت زیادی است و می توان از آن ها با آب گیری در تهیه نیتروالفین ها استفاده کرد. همچنین به عنوان پیش ماده در سنتز بسیاری از ترکیبات دیگر و در داروسازی استفاده فراوان می شود.

واژه های کلیدی: نیتروآلدول، واکنش هنری، تراکم آلدولی، نیتروالکل

مقدمه

از مواد آلی رانسان می دهد [۱]. برای تهیه نیتروآلدول ها می توان از کاتالیزگرهای متفاوت در شرایط گوناگون استفاده کرد. از جمله این کاتالیزگرها می توان به بازهای آلی و معدنی، نمک های آمونیوم چهارتایی، حلال های پروتونی و غیر پروتونی و کمپلکس های آلی فلزی اشاره کرد. معمولاً در این واکنش ها مقدار نیتروآلکان اضافی جهت پیش رفتن کامل واکنش استفاده می شود اما اگر از آلدهید اضافی استفاده شود تراکم آلدولی رخ می دهد و محصول جانبی به دست می آید. اولین کاتالیزگری که در این واکنش مورد استفاده قرار گرفته، آلکوکسیدها و

واکنش هنری که با نام نیتروآلدول نیز معروف است یکی از واکنش های مهم در شیمی آلی است که منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن بین نیتروآلکان ها و آلدهیدها یا کتون ها می شود. این واکنش در حضور باز انجام می شود و منجر به تولید ترکیب هایی با دو گروه عاملی فعال الکی و نیترو می گردد و با نام نیتروالکل ها نیز شناخته می شود. تبدیل نیتروآلدول ها به ترکیب های جدید از طریق احیا، اکسایش و آب گیری، به ترتیب به آمینوالکل ها، نیتروکتون ها و نیتروآلکن ها، بخش کوچکی از اهمیت این گروه

بخش تجربی

به مخلوطی از آلدهید انتخاب شده (۱ میلی مول) و ۰/۴۲ میلی لیتر نیترومتان (۸ میلی مول) در حلال دی متیل سولفو کساید، مقدار ۰/۰۳ گرم (۱۰ مول درصد) کاتالیزگر سزیم کربنات اضافه شده است. مخلوط نهایی در دمای محیط و استیرر قرار داده شده است. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش، استخراج با حلال دی کلرومتان و آب جهت خلص سازی محصول انجام شد که محصول با راندمان بالا (۹۹٪-۹۵٪) به دست آمد.

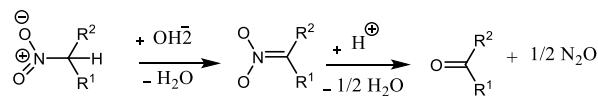
برای نمونه اطلاعات طیفی یکی از مشتق های نیتروآلدول به نام ۲-نیترو-۱-(۳-نیتروفیل) اتانول تهیه شده، در زیر آورده شده است.

M.P_{Rep} (°C) = ۱۴۶-۱۴۲; IR (KBr) ν (cm⁻¹): ۳۰۶۴, ۳۱۱۴, ۲۸۵۴, ۲۸۵۳, ۲۴۰۲, ۱۳۲۲, ۱۳۰۲, ۱۲۸۴; ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): ۳/۱۸ (۱H; OH), ۴/۶۳ (m, ۲H; CH₂NO₂), ۵/۶۷ (d, J = ۶/۸ Hz, ۱H; CHOH), ۷/۶۲ (t, J = 8 Hz, 1H; ArH), ۷/۷۸ (d, J = ۷/۶ Hz, 1H; ArH), ۸/۲۴ (d, J = ۸ Hz, 1H; ArH), ۸/۳۳ (s, 1H; ArH); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): ۶۸/۲۸, ۸۰/۶۵, ۱۲۱/۱۴, ۱۲۳/۸۲, ۱۲۸/۷۸, ۱۳۰/۱۳, ۱۴۰/۲۱, ۱۴۸/۶۰

نتایج و بحث

واکنش هنری، شامل افزایش نیتروآلکانها به عنوان نوکلئوفیل بر روی گروه کربونیل در آلدهیدها است. محصول این واکنش ترکیب نیتروآلدول می باشد. با توجه به این که گروه نیترو کشنده ی الکترون است باعث اسیدی شدن هیدروژن های موقعیت آلفای خود می شود. این هیدروژن ها به راحتی با بازهای ضعیفی همانند پتاسیم کربنات، سدیم کربنات و یا آمین های نوع سوم جابه جا شده و کربن نوکلئوفیل ایجاد می کنند. رزونانس بار منفی کربن بر روی گروه نیترو، باعث پایداری آن شده و در نهایت به کربن گروه کربونیل حمله ی نوکلئوفیلی انجام می دهد. دانشمندان تاکنون با استفاده از بازهای متنوع و گوناگونی توانسته اند این واکنش را انجام داده و محصول نیتروآلدول را به دست آورند (طرح (۲)).

هیدروکسیدهای متنوع فلزی در محیط الکی یا آبی بوده است. استفاده از بازهای آلی مثل ۳،۳،۱،۱-تترامیل گوانیدین (TMG) ، در حلال های دی اتیل اتر و تتراهیدروفوران نیز به عنوان کاتالیزگری موثر جهت تشکیل نیتروآلدولها معرفی شده است. مشتق هایی از گوانیدین حتی متصل به یک پلیمر به عنوان باز آلی در این واکنش مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که به عنوان کاتالیزگر موثر می تواند استفاده شود [۴-۲]. توسعه ی کاتالیزگرها و محرک های واکنش میان نیتروآلکانها و آلدهیدها، هنوز مورد تحقیق پژوهشگران می باشد، زیرا باید از واکنش های جانبی جلوگیری شود و نیتروآلدول تهیه شود. از واکنش های جانبی می توان به آب زدایی محصول و تولید نیتروآلکن، محصول تراکم آلدولی، اپی مر شدن محصول نیتروآلدول با کربونیل اولیه و واکنش نف اشاره نمود (طرح (۱) [۵]).



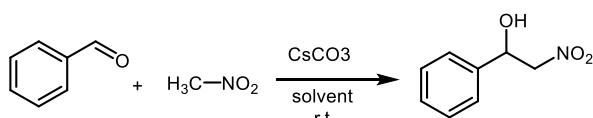
طرح ۱- مکانیسم واکنش نف

گروهی از مشتق های پروآزافسفات آرنها را به صورت موثر در واکنش های تشکیل نیتروآلدول توسط ورکاد ارائه شد. لیتم کاتالیزگر جهت تهیه نیتروآلدولها از آلدهیدهای آلیفاتیک و آروماتیک و نیتروآلکان های متفاوتی مثل نیترومتان، نیترواتان، نیتروپروپان ارائه شده است [۶]. واکنش هنری در محیط آبی نیز انجام می شود. چون نیاز به حلال آلی را برطرف می کند حائز اهمیت فراوان است. بالینی و همکارانش با استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم کلرید به عنوان کاتالیزگر انتقال فاز و در حضور سدیم هیدروکسید و در محیط آبی، واکنش مذکور را ارائه دادند. شرایط بدون حلال نیز در ریزموج و با استفاده از آمونیوم استات در حضور پتاسیم هیدروکسید نیز مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است.

پس از بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، اثر حلال‌های مختلف بر روی واکنش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول (۲) آورده شده است.

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول (۲) مناسب‌ترین و بهترین حلال دی‌متیل سولفو کساید است.

جدول ۲ - بررسی اثر حلال بر روی واکنش هنری

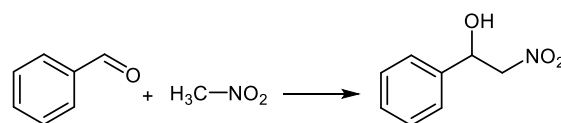


بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	حلال	ردیف
۱۵	۱۵۰	دی‌کلرومتان	۱
۲۳	۱۴۰	تتراهیدروفوران	۲
۳۵	۱۱۵	استون‌تریل	۳
۱۸	۱۲۰	اتانول	۴
۲۰	۱۲۰	اتیل استات	۵
۲۸	۱۲۵	استون	۶
۹۷	۲۰	دی-متیل سولفو کساید	۷

شرایط واکنش: مقادیر ۱/۰ میلی‌مول بنز آلدهید، ۸/۰ میلی‌مول نیترومتان در حضور کاتالیزگر سزیم کربنات به میزان ۱۰ مول درصد در حلال‌های مختلف تحت واکنش قرار گرفتند.

بعد از درک بهترین شرایط واکنش، با استفاده از برخی سوبستراهای استخلافی آلدهیدها، مشتق‌های مختلفی از ترکیب-های نیتروآلدول در حضور کاتالیزگر سزیم کربنات به میزان ۱۰ مول درصد در حلال دی‌متیل سولفو کساید تهیه شدند. نتایج این بررسی در جدول (۳) آمده است.

باتوجه به نتایج جدول (۳) مشخص است که گروه‌های الکترون کشنده‌ی موجود بر روی آلدهید از جمله نیترو و هالوژن-ها باعث افزایش بازده نیتروآلدول مربوطه می‌شود و متقابلاً گروه-های الکترون دهنده با غیر فعال کردن گروه کربونیل باعث کاهش راندمان می‌شوند.



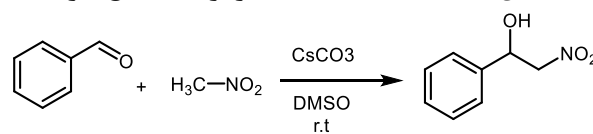
طرح ۲- واکنش تهیهی نیتروآلدول

بهینه سازی مقدار کاتالیزگر برای تهیهی نیتروآلدول ها

برای بهینه سازی مقدار کاتالیزگر در واکنش تهیهی نیتروآلدول-ها، مقادیر مختلف از کاتالیزگر سزیم کربنات را در واکنش مخلوط بنز آلدهید و نیترومتان در حلال دی‌متیل سولفو کساید اضافه کرده و با مقایسه‌ی راندمان هر واکنش، بهترین میزان برای بالاترین راندمان به عنوان مقدار بهینه شده برای کاتالیزگر انتخاب شد. در جدول (۱) نتایج این واکنش‌ها آورده شده است.

با توجه به نتایج بیان شده در جدول (۱) می‌توان دریافت که مقدار بهینه برای کاتالیزگر برابر ۱۰ مول درصد می‌باشد.

جدول ۱ - بهینه سازی مقدار کاتالیزگر در واکنش هنری



بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	مقدار کاتالیزگر (مول درصد)	ردیف
۱۴	۲۰	۱	۱
۲۲	۲۰	۳	۲
۳۷	۲۰	۵	۳
۵۱	۲۰	۷	۴
۶۳	۲۰	۸	۵
۹۷	۲۰	۱۰	۶

شرایط واکنش: مقادیر ۱/۰ میلی‌مول بنز آلدهید، ۸/۰ میلی‌مول نیترومتان در حلال دی‌متیل سولفو کساید و در حضور مقادیر مختلف از کاتالیزگر سزیم کربنات در شرایط دمایی محیط تحت واکنش قرار گرفتند

بهینه سازی حلال واکنش تهیهی نیتروآلدول در حضور کاتالیزگر سزیم کربنات

از استاد ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر مرادیان که همواره مشوق و دلسوز بودند و با راهنمایی‌های ارزنده ی خویش صبورانه مرا در این مهم یاری رساندند کمال احترام و سپاس را دارم.

منابع

[1] Rosini, G.; Ballini, R. Functionalized nitroalkanes as useful reagents for alkyl anion synthons. *Synthesis* **1988**, 1988: 833-847.

[2] Simoni, D.; Invidiata, F. P.; Manfredini, S.; Ferroni, R.; Lampronti, I.; Roberti, M.; Pollini, G. P. Facile synthesis of 2-nitroalknols by tetramethylguanidine (TMG) –catalyzed addition of primary nitroalkanes to aldehydes and alicyclic ketones. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38: 2749-2752.

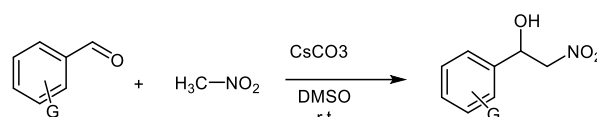
[3] Kisanga, P. B., Verkade, J. G. P(RNCH₂CH₂)₃N: An efficient promoter for the nitroaldol (Henry) reaction. *J. Org.Chem.* **1999**, 64: 4298-4303.

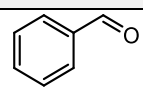
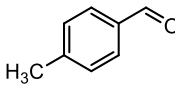
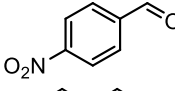
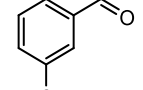
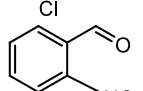
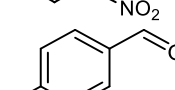
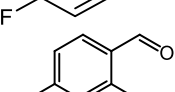
[4] Simoni, D.; Rondanin, R.; Morini, M.; Baruchello, R.; Invidiata, F. P. Triazabicyclo[4.4.0]dec-1-ene (P-TBD): tree efficient catalysts for the nitroaldol (Henry) reaction and for the addition of dialkyl phosphites to unsaturated systems. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41: 1607-1610.

[5] Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorini, D.; Petrini, M. Unprecedented, selective Neff reaction of secondary nitroalkanes promoted by DBU under basic homogeneous condition. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43: 5233-5235.

[6] Youn, S. W.; Kim, Y. H. Facile synthesis of 2-nitroalknols mediated with LiAlH₄ as catalyst. *Synlett* **2000**: 2000,0880-0882.

جدول ۳- استفاده از مشتق‌های مختلف آلدهیدها



ردیف	مشتق بنز آلدهید	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)
۱		۲۰	۹۷
۲		۶۰	۹۲
۳		۳۵	۹۵
۴		۳۰	۹۳
۵		۳۵	۹۱
۶		۳۰	۹۱
۷		۴۰	۹۲

شرایط واکنش: مقادیر ۱/۰ میلی‌مول آلدهید استخلاف شده و ۸/۰ میلی‌مول نیترومتان در حلال دی‌متیل سولفوکساید و در حضور کاتالیزگر سزیم کربنات به میزان ۱۰ مول درصد در شرایط دمایی محیط تحت واکنش قرار گرفتند.

نتیجه‌گیری

ما با استفاده از مشتقات آلدهید و نیترومتان تحت حضور سزیم کربنات به عنوان کاتالیزگر در دسترس و مناسب در حلال دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) نیتروآلدول‌ها را با بازده بالا (۹۹٪-۹۵٪) و در دمای محیط و زمان بین ۲۰ تا ۶۰ دقیقه تهیه کردیم. تهیه نیتروآلدول‌ها دارای اهمیت زیادی است و می‌توان از آن‌ها با آب‌گیری در تهیه نیتروآلفین‌ها استفاده کرد. همچنین به عنوان پیش‌ماده در سنتز بسیاری از ترکیب‌های دیگر و در تهیه داروها استفاده فراوان می‌شود. روش ارائه شده برای تهیه نیتروآلدول‌ها روشی آسان، موثر، کارآمد، کم‌هزینه، در مدت زمان کوتاه و با قابلیت انجام در مقیاس‌های بالا است.

تقدیر و تشکر

An efficient and scalable method for the synthesis of nitroaldoles using cesium carbonate as catalyst

Niloufar parandeh khoozani, Mohsen moradian*

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, 87317, I.R. Iran Fax: 03155912397; Tel:03155913055; E-mail: m.moradian@kashanu.ac.ir

Abstract:

The nitroaldole compounds has been prepared via henry reaction that is one of the most important reaction in organic chemistry. Different catalysts in a variety of conditions such as organic and inorganic bases, protic and aprotic solvents, organometalillic compounds have been used to prepared nitroaldoles. It was used some of aldehyde derivatives and nitromethane in the presence of cesium carbonate as an convenient and available catalyst in dimethyl sulfoxide (DMSO) as an effective solvent in room temperature. The reaction was occurred between 20 to 60 minutes to synthesize the nitroaldole as target molecule with excellent yield (95-99%). In order to investigate the reaction conditions, some of organic solvents were tested, but the most suitable solvent for the reaction is dimethyl sulfoxide. Also, the scalability of the reaction was checked (30 mmol of aldehyde as substrate) and the results was indicated that the nitroaldoles was produced perfectly without significant decreases in product yield. The henry reaction toward nitroaldoles is important and can be used in the synthesis of nitroolefins via dehydration process. Not only nitroaldoes used as primary substance in synthesize of other compounds but also they used to preparation drugs.

Keywords: nitro aldole; henry reaction; aldol condensation; nitroalcohol

*Corresponding author: m.moradian@kashanu.ac.ir

تهیه ی کopolymer پلی (لاکتیک-کو-گلایکولیک اسید) به روش تراکمی مذاب در حضور سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکای اصلاح شده با کلرید قلع

محسن مرادیان*، مریم شجاعی اصل

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی.

چکیده: پلی لاکتیک-کو-گلایکولیک اسید (PLGA) یک پلی استر آلیفاتیک ترموپلاستیک و یکی از موفق ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر است. از میان طبقات مختلف پلیمرهای زیست تخریب پذیر مانند پلی لاکتیک اسید و پلی گلایکولیک اسید، کopolymer پلی لاکتیک-کو-گلایکولیک اسید بدلیل ویژگی های جذاب آن توجه فراوانی به خود جلب کرده است. از این ویژگی می توان به (۱) تجزیه زیستی و سازگاری با محیط زیست (۲) تایید توسط اداره غذا و داروی آمریکا FDA برای تحویل دارو (۳) حفاظت از دارو از تخریب (۴) امکان انتشار مداوم (۵) تعامل بهتر با مواد زیستی و بعنوان سیستم های تحویل دارو در کاربردهای مختلف پزشکی مانند واکسیناسیون، درمان سرطان و سایر بیماری ها نام برد. در این پژوهش، کopolymerیزاسیون لاکتیک اسید و گلایکولیک اسید در اولین مرحله تولید یک الیگومر از L-LA/GA کرده و سپس این الیگومر برای اولین بار با کاتالیزگر قلع کلرید تثبیت شده بر روی سیلیکا و همچنین سیلیکا سولفوریک اسید به عنوان بستر جامد و قابل بازیابی، پلیمر شده و بدین ترتیب PLGA نهیه گردید. پلیمر تهیه شده در حلال کلروفرم حل شده و با افزودن دی اتیل اتر کریستاله شد. پلیمر تهیه شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR و NMR شناسایی شده و خواص آن از جمله جرم مولکولی، دمای ذوب و نقطه شیشش ای شدن آن توسط تکنیک های سنجش گرانی و TGA, DSC مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: پلی لاکتیک-کو-گلایکولیک اسید، سیلیکا سولفوریک اسید، سیلیکا کلرید قلع، کاتالیزگر جامد

مقدمه:

میکروسپوس مواد مخدر و مهندسی بافت. PLGA از واحدهای مونومر لاکتیک اسید و گلایکولیک اسید تشکیل شده و به دو روش سنتز می شود: (۱) پلیمریزاسیون باز شدن حلقه (۲) پلیمریزاسیون مستقیم مذاب. روش پلیمریزاسیون باز شدن حلقه مزایای زیادی دارد از جمله هیچ گونه آب اضافی در سیستم موجود نیست و نیاز به روش های حذف آب ندارد و مونومرهای حلقوی و پلیمرهای خطی حاصل خواص کاملاً متفاوتی دارند. بنابراین جداسازی محصول و خالص سازی آن آسان است. پلیمریزاسیون مستقیم مذاب نیز مزایای دارد مانند: محلول

پلی استرهای آلیفاتیک یکی از پر مصرف ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر در زمینه پزشکی اند که با آبکافت گروه های استری تخریب می شوند. PLGA پلی (لاکتیک-کو-گلایکولیک اسید) یک نوع پلی استر آلیفاتیک و می تواند بطور کامل به H_2O و CO_2 تبدیل شود و کاملاً برای محیط بی ضرر و غیرسمی است. PLGA ماده ای است که بعلا ز زیست سازگاری آن معمولاً در پزشکی استفاده می شود و در زمینه های زیادی کاربرد دارد مانند: بخیه های پزشکی، مواد تقویت استخوان،

خالص کردن PLGA: رسوبی را که خشک شده در حلال کلروفرم حل شد و به آن دی اتیل اتر را اضافه کردند و رسوب داد و سپس رسوب را فیلتر و خشک کردند و جرم مولکولی آن را با دستگاه NMR و ویسکومتر اندازه گیری کردند که جرم مولکولی آن ۲۷۲۹/۹۹ شد. اندازه گیری دمای ذوب T_m ، دمای انتقال شیشه ای Tg با دستگاه DSC انجام شد

نتایج و بحث

در طول واکنش به طور جزئی بر روی دیواره فلاسک واکنش بخاراتی تشکیل و پس از خشک شدن به طور طبیعی کریستال شد و بوسیله پمپ خلا مکش انجام گرفت ولی با این حال تشکیل بخارها شدید و شدیدتر شد. برخی از کریستال ها برای تجزیه و تحلیل و برای تشخیص ترکیب آن ها و در نتیجه برای تعیین یک مسیر مناسب تر برای سنتز حذف شدند. گلایکولید های اول از واکنش حذف شد در حالی که مونومرهای دیگر D و L لاکتید نیاز به زمان بیشتری برای ذوب شدن داشتند و گلایکولید مذاب به حالت تعلیق در آمد تا اینکه مایع کامل شد. برای جلوگیری از پلیمریزاسیون ترجیحی گلایکولید یا تشکیل یک بلوک کوپلیمر نیاز به کارایی همزدن وجود داشت و یکی دیگر از متغیرهای مهم استفاده از خلا بود زیرا از وجود رطوبت اجتناب میکند که برای فرایند کوپلیمریزاسیون بسیار مضر است. مشخص شد که در زمان های اول واکنش حلالیت PLGA کاهش یافته. سپس الیگومری از L-LA/GA پلیمری شده بود و PLGA داری کمترین حلالیت در کلروفرم بود که با افزایش زمان واکنش حلالیت PLGA دوباره افزایش یافت و در نهایت در کلروفرم حل شد. کوپلیمریزاسیون نقطه ذوب را کاهش میدهد بخصوص جایی که انواع مختلفی از واحدهای مونومر است. علاوه بر این اثر ترکیب PLGA و اثر تابش بر روی نقطه ذوب اثر دارد. دمای انتقال شیشه ای و دمای ذوب این پلیمرها با وزن مولکولی آنها رابطه مستقیم دارد. البته علاوه بر اینکه تغییرات Tg کمتر از T_m است ولی توزیع وزن مولکولی نیز بر آن اثر دارد و در دمای پایین تر از دمای ذوب، دمای واکنش اثر چندانی بر تخریب پلیمرها و هم چنین بر حداکثر وزن مولکولی آنها ندارد در حالی که برای دستیابی به حداکثر وزن مولکولی مدت زمان زیادی لازم است از

پلیمریزاسیون با موفقیت می تواند بر مشکلات در کنترل جنبشی غلبه کند، حذف موثر آب و PLGA را با وزن مولکولی بالا می توان تهیه کرد. انتخاب کاتالیزگر در سنتز این پلیمرها اهمیت زیادی دارد زیرا اغلب کاتالیزگرها سمی یا غیرسمی نبودن آنها اثبات نشده و اگر نتوان کاتالیزگر را از پلیمر سنتز شده کاملاً خارج کرد استفاده از محصول توسط مراکز قانونی و بهداشتی ممنوع و محدود می شود. به همین دلیل از کاتالیزگر غیرسمی یا با سمیت کمتر استفاده می شود. قلع اکتانوات در حال حاضر پر مصرف ترین کاتالیزگر است. زیرا استفاده از آن در کاربردهای دارویی تایید شده است

بخش تجربی

مرحله ی اول تولید الیگومر:

ابتدا حجم معینی از محلول ۹۰ درصد لاکتیک اسید و گلایکولیک اسید درون بالن ریخته و سپس چرخنده مغناطیسی مناسب درون بالن قرار داده شد. دمای واکنش ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت افزایش یافت. سپس درب بالن به پمپ خلا متصل و اعمال خلا انجام گرفت. بعد از اعمال خلا بالن واکنش از حمام روغن خارج و یک الیگومر چسبناک از L-LA/GA تولید شد که رنگ آن از بی رنگ به زرد متمایل به نارنجی تغییر رنگ داد.

مرحله ی دوم تولید پلیمر:

کاتالیزگرهای سیلیکا سولفوریک اسید و کلرید قلع تثبیت شده بر روی سیلیکا با الیگومر در بالن مخلوط شدند. مخلوط واکنش با همزن مکانیکی تا دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به تدریج گرم شد. وقتی دما تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت آن را خلا کردند و یک محصول چسبناک از L-لاکتید و گلایکولید تولید و در پایان واکنش بالن از حمام روغن خارج تا خشک شود. پلیمر بدست آمده شکلی مشابه با عسل خوراک دارد. که به محض سرد شدن در محیط سفت و حالت صمغی داشت. سپس محصول بدست آمده در حلال کلروفرم حل شد و به آن دی اتیل اتر اضافه نمودند و رسوب سفید حاصل را فیلتر و خشک کردند و در نتیجه PLGA حاصل شد.

Polycondensation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 2163–2168.

[4] Wang Z. Y., Zhao Y. M., Wang F., Wang J., Syntheses of poly (lactic acid-co-glycolic acid) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 99: 244–252.

آنجایی که امکان انجام واکنش در مدت زمان طولانی وجود ندارد. دماهای بیش از دمای ذوب برای واکنش پلیمرها پیشنهاد میشود.

نتیجه‌گیری

مجموعه‌ای از کوپلیمریزاسیون‌های از L-LA/GA آماده شدند. در این مورد حرارتی از هم جوشی، دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای، و بلورینگی به شدت تحت تاثیر ترکیب از PLGA قرار گرفتند. دمای ذوب PLGA با افزایش کسر مولی از واحدهای GA در کوپلیمر کاهش می‌یابد و وقتی مقدار GA بیش از ۳۰٪ باشد کوپلی استر آمورف تشکیل میشود زیرا بلوری شدن با کاهش طول L-LA کاهش می‌یابد از طرف دیگر راسمیک شدن با اضافه کردن GA ترویج شد زیرا نقش مهمی در کاهش T_m و بلورینگی مونومر از PLGA دارد. حلالیت PLGA در کلروفرم بر طول متوسط L-LA واحد (LL) وابسته نبود اما عمدتاً بر طول متوسط GA واحد (LG) و با افزایش LG کم میشود با افزایش زمان واکنش حلالیت PLGA حداقل در ابتدا کاهش می‌یابد و سپس افزایش می‌یابد در نتیجه از طول توالی از GA و L-LA تبادل استری می‌تواند در طول پلیمریزاسیون اتفاق بیفتد و به ترتیب طولی از واحدهای GA و L-LA کاهش می‌یابد.

منابع

[1] Kricheldorf H. R., Kreiser. I., Poly lactones, 11. Cationic copolymerization of glycolide with L,L-dilactide. *Macromol. Chem. Phys*, **1987**, 188: 1861-1873.

[2] Fischer E. W., Sterzel H. J., Wenger G., Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *colloid polym.sci.*, **1973**, 251, 980–990

[3] Lan P., Zhang Y., Gao Q., Shao H., Hu X., Studies on the Synthesis and Thermal Properties of Copoly(L-lactic acid/glycolic acid) by Direct Melt

Preparation of poly (lactic-co-glycolic acid) by a melt condensation method in the presence of silica sulfuric acid and silica modified by tin chloride

Mohsen Moradian*, Maryam Shojaei Asl

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, 87317

Abstract:

poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) is a polyester aliphatic thermoplastic and one of the most successful biodegradable polymers. Among the various classes of biodegradable polymers such as poly lactic acid and poly glycolic acid, poly lactic –co-glycolic acid copolymer due to its attractive features, it has attracted a lot of attention. This feature can be 1) Biodegradation and environmental compatibility 2) approved by the FDA food and drug administration for drug delivery 3) protecting the drug from degradation 4) possibility of continuous publication 5) better interaction with biological materials and as drug delivery systems in various medical application vaccination, treatment for cancer and other diseases. In this lactic acid and glycolic acid copolymerization. In the first stage, produced an oligomer for the first time with a catalyst tin chloride stabilized on silica. As well as silica sulfuric acid as a solid and recyclable substrate, polymerized and so PLGA was prepared, the polymer prepared in the solvent of chloroform is dissolved and it was added to the diethyl ether of cristyle Polymer prepared using FT-TR an NMR analyzes and its properties including molecular mass, melting temperature and its glass point were investigated by viscosity measurements and TGA and DSC techniques.

Keywords: poly lactic-co-glycolic acid, silica sulfuric acid, tin silica, solid catalyst

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

تهیه و ارزیابی پیش داروی جدید از کورکومین بر پایه ی اسید چرب

مرتضی ایوبی^۱، علی رضانی^{۲*}، نادیا فتاحی^۳

۱- گروه شیمی، علوم پایه، دانشگاه زنجان

۲- گروه شیمی، علوم پایه، دانشگاه زنجان

۳- گروه شیمی، علوم پایه، دانشگاه زنجان

چکیده:

امروزه یکی از مهم ترین مباحث در دارو رسانی، استفاده از پیش داروها است. پیش داروهای اسید چرب می توانند در بهبود فراهمی زیستی، عبور از غشاهای بیولوژیکی و هدفمند شدن داروها نقش بسزایی داشته باشند. از این رو اسیدهای چرب به تنهایی مزایای ویژه ای از قبیل افزایش جذب دارو برای دارو رسانی هدفمند دارند. در این میان استفاده از اسیدهای چربی که جایگاه فعال مناسبی داشته باشند نقش موثری در طراحی و سنتز پیش داروها دارند. سنتز مزدوج شدگی اسید چرب به کورکومین با کمک واکنش های استری کردن برای گروه های هیدروکسیل و بوسیله واکنشگرهای (کربودی ایمید ها) برای کربوکسیل است. پیش داروهای چربی دوست کورکومین باعث افزایش طول اثر دارو و تسهیل در انتقال دارو می شوند؛ که نقش مهمی در بهبود و درمان بیماری هایی مثل آلزایمر و سرطان دارد.

واژه های کلیدی: پیش داروها، کورکومین، مزدوج شدگی، چربی دوستی، اسیدهای چرب

مقدمه

اهداف اصلی طراحی پیش داروها میتوان به بهبود فراهمی زیستی، عبور از غشاهای بیولوژیکی، افزایش طول اثر داروها، اختصاصی تر شدن اثر داروها در محل اثر، کاهش سمیت و عوارض جانبی دارویی، بهبود طعم و بو، پایداری و حلالیت دارو اشاره کرد. مکانیسم تبدیل پیش دارو به دارو ممکن است قبل از جذب، در هنگام جذب، بعد از جذب و یا در محل اثر دارو صورت گیرد. در تبدیل پیش دارو به دارو از مکانیسمهای شیمیایی یا آنزیمی استفاده میگردد. در سالیان اخیر پیشرفتهای مهمی در زمینه ساخت مشتقات زیست برگشت پذیر برای گروههای عاملی موجود در مواد دارویی به عمل آمده است. برای مثال از استری کردن برای

امروزه یکی از مهم ترین عوامل مرگ و میر در جهان سرطان و آلزایمر است. هرچند راه کارهای مختلفی برای درمان آنها در نظر گرفته شده است، اما اغلب این روش ها نه تنها سلول های سالم را تحت تاثیر قرار داده؛ بلکه منجر به مرگ یا آسیب زیاد به آن ها می شود (۲-۴). در این بین استفاده از پیش داروها برای درمان آلزایمر و سرطان جایگاه ویژه ای به خود اختصاص داده است. پیش دارو یا Prodrug شکلی از دارو است که ممکن است از لحاظ فارماکولوژیکی فعال باشد ولیکن در بدن از طریق واکنشهای شیمیایی یا آنزیمی به داروی فعال تبدیل شود. از

دیگر، دنباله ی لیوفیلی آن است که از زنجیره ی هیدروکربنی اشباع است.

فراهمی زیستی این ترکیب پایین است، با این حال با سرعت بالایی با اسید چرب ها کائز و گه شده و جذب می شود و به مقدار کافی در اختیار مغز قرار می گیرد. مطالعات نشان داده اند که کورکومین به دلیل جذب ضعیف و سوخت و ساز سریع آن در دیواره روده و کبد قابلیت دسترسی بیولوژیکی بسیار پایینی دارد. بنابراین، یکی از رویکردهای قابل ملاحظه این است که از مواد مناسب زیست تخریب پذیر برای زیست مزدوج کردن با کورکومین برای افزایش جذب سلولی خود استفاده کنند (۸).

در این مقاله، ما به سنتز پیش داروی چربی دوست کورکومین به منظور افزایش جذب سلولی آن خواهیم پرداخت.

بخش تجربی

لوازم و دستگاه ها مواد و روش ها

طیف مادون قرمز Jasco 6300 FT-IR spectrometer (قرص KBR) اندازه گیری شد. H^1 و C^{13} طیف NMR با طیف سنج BRUKER Spectrospin در ۲۵۰ و ۶۲/۵ مگاهرتز مورد سنجش قرار گرفتند. طیف پرتو جذب UV-Vis در (Analytical Jena-Specord 205) آماده شد.

DCC: (ان،ان-دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید) (به انگلیسی: (N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide) ، DMAP، ۴-
دی متیل آمینوپیریدین (به انگلیسی: 4-
(Dimethylaminopyridine) ، Na_2SO_4 بدون آب ، سیلیکاژل، اسید هیدروژن کلرید ۳۷٪، اتانول و دی کلرو متان و تمامی مواد شیمیایی و حلالهای در این تحقیق از شرکت مرک خریداری شده و بدون خلص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته اند.

گروه های هیدروکسیل و از واکنشگرهای کربودی ایمید ها برای کربوکسیل استفاده می گردد. بنابراین تحقیقات بسیار گسترده در همه علوم برای یافتن راههایی در راستای کاهش آثار این بیماری ها و افزایش میزان سطح درمان در حال انجام است. دارو رسانی به مغز با استفاده از پیش داروها از پیشرفت هایی است که در سال های اخیر مورد توجه محققان بوده است (۵-۷). مزدوج کردن دارو، باید به ترکیبات زیست سازگار (Biocompatible) باشد. ارسال پیش داروها به مغز و عبور از غشای بیولوژیکی فعال مانند (سد خونی مغزی) و در نهایت آزاد سازی دارو در محل سلول های سرطانی باید به گونه ای باشد که نباید هیچ عوارض جانبی از خود نشان دهد.

کورکومین (Curcumin) ترکیب گیاهی است که از ریزوم گیاه زردچوبه (Curcuma Langa) استخراج می شود. مطالعات بالینی نشان می دهند که این ترکیب در درمان و پیشگیری از بیماری های التهابی از قبیل بیماری های قلبی عروقی، آلزایمر، آرتریت روماتوئید، چاقی، دیابت نوع ۲، سندرم متابولیک، پانکراتیت، سرطان، نارسایی مزمن کلیوی، آسم، برونشیت، بیماری های نورودژنراتیو (بیماری هایی که با تخریب سلول های عصبی همراهند) و اختلالات گوارشی موثر است، هم چنین در سلامت کبد، چشم و پوست نقش بسزایی داشته و ترمیم زخم را تسریع می کند.

اما این ماده به دلیل حلالیت کم در آب و عبور کم آن از سد خونی- مغزی و در نتیجه ضعف در فراهمی زیستی آن در محیط بدن، نمی تواند به طور گسترده در درمان بیماری ها استفاده شود. برای رفع این مشکل در بسیاری از تحقیقات از کائز و گه ی مواد زیست سازگار با کورکومین استفاده نموده اند.

یکی از این تحقیقات پژوهشی، مزدوج کردن با اسید چرب ها است که می تواند با کورکومین نیز مزدوج شود. یکی از این اسید چرب هایی که می تواند برای این منظور استفاده شود، استاریک اسید است که به علت خاصیت زیست سازگاری در داروسازی و پزشکی کاربرد فراوانی دارد. اسید چرب استاریک اسید از دو بخش متشکل شده است. یک بخش، عامل هیدروفیل که دارنده ی گروه عاملی کربوکسیک اسیدی است و بخش

سنتز:

IR St Acid-Cur-DHU (KBr, cm^{-1}): 3340, 2917, 1819, 1762, 1704, 1617, 1572, 1509, 1465, 1368, 1251, 1129, 1022, 1206, 970, 720, 634

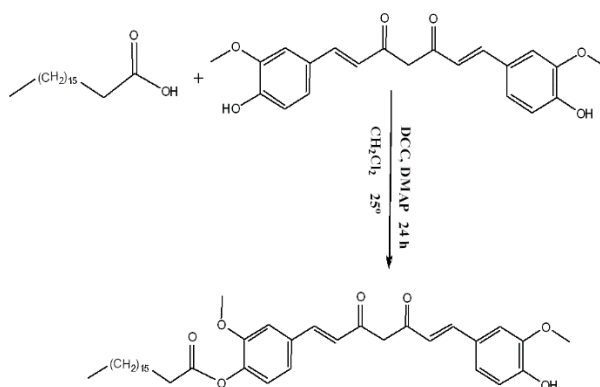
IR St Acid-Cur (KBr, cm^{-1}): 3360, 2917, 2849, 1762, 1629, 1509, 1466, 1383, 1087, 969, 799, 721, 468

طیف IR (شکل ۱) با توجه به طیف نشان داده شده، به ترتیب (استاریک اسید- کورکومین-استاریک اسید مزدوج شده با کورکومین به صورت ناخالص- استاریک اسید مزدوج شده با کورکومین به صورت خالص)؛ پیک مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۱۶۹۵ مربوط به ارتعاشات کششی کربونیل (c=O) استاریک اسید است در مزدوج شدگی آن این ارتعاشات تبدیل به ارتعاشات استری شده است که در ناحیه cm^{-1} ۱۷۶۳ در طیف مربوط به استری مشاهده می شود. از دیگر مشخصه های استری شدن می توان به پیک های ناحیه cm^{-1} ۱۰۸۷ و ۱۳۸۳ که مربوط به (c-o) کششی است اشاره کرد. از مشخصات اثبات این مزدوج شدگی می توان از کاهش شده پیک (OH) کششی در ناحیه cm^{-1} ۳۳۴۰ مربوط به کورکومین که در مزدوج شدگی از شدت آن کاسته شده است اشاره نمود. دلایل خالص بودن مزدوج شدگی همان طور که در طیف مربوط به سنتز ناخالص مشاهده می کنید وجود پیک های (DHU) (دی سیکلو هگزیل اوره) که در آن وجود پیک های cm^{-1} ۳۳۴۰ که (NH) را در ترکیب ثابت می کند. بدین ترتیب با انجام فرایند خالص سازی حذف پیک در ناحیه cm^{-1} ۳۳۴۰ را مشاهده نمی کنیم.

استاریک اسید و کورکومین با استفاده از واکنش استری کائز و گه شدند. (۱ میلی مول) استاریک اسید، (۱/۱ میلی مول) DCC و به مقدار کاتالیزوری (۰/۱ میلی مول) از ۴-دی متیل آمینوپیریدین (DMAP) در (۱۰ میلی لیتر) محلول دی کلرو متان واکنش می دهند و با اضافه (۰/۵ میلی مول) از کورکومین در دمای اتاق تحت شرایط همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت قرار می گیرند. N،N-دیسیکلو هگزیل اوره (DHU) با استفاده از فیلتر خارج می شود و با اضافه کردن (۱۰ میلی لیتر) اسید کلریک اسید ۰/۱ نرمال و جدا سازی (DMAP) که در فاز آبی باقی مانده است را با قیف دکانتر خارج می کنیم. سپس با اضافه کردن سولفات سدیم بی آب به فاز آلی و فیلتر سولفات سدیم، محصول ناخالص جدا سازی شد. در نهایت حلال محصول تحت خلا کاهش می یابد و با استفاده از روش کروماتوگرافی (پلیت) با حلال اتیل استات-پترولیوم اتر محصول را خالص سازی می کنیم. تمام این ترکیبات جدید از داده های طیفی آنها مشخص شده اند.

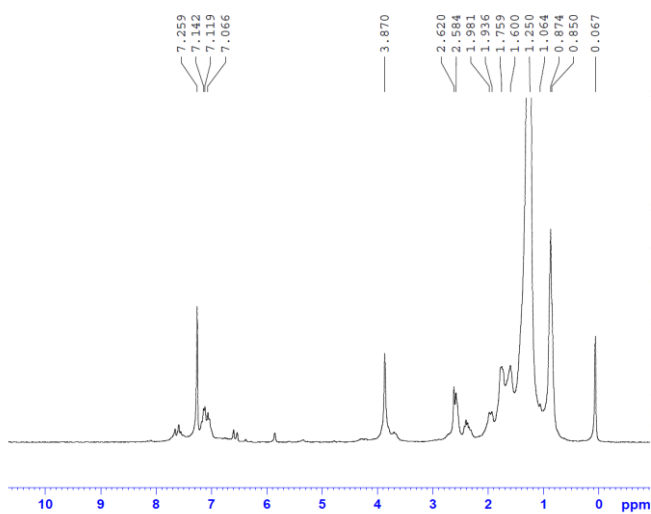
نتایج و بحث

مخلوط استاریک اسید با DCC و DMAP و کورکومین در دمای اتاق، مشتق مزدوج شدگی اسید چرب استاریک اسید با کورکومین را تولید می کند.



IR Stearic acid (KBr, cm^{-1}): 2905, 2845, 1701, 1304, 1431, 935, 720

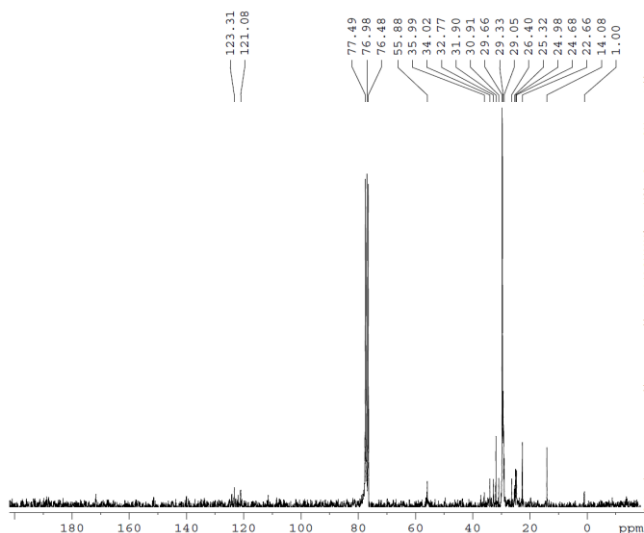
IR Curcumin (KBr, cm^{-1}): 3507, 3360, 1629, 1605, 1508, 1428, 1290, 1206, 1025, 926, 807, 467



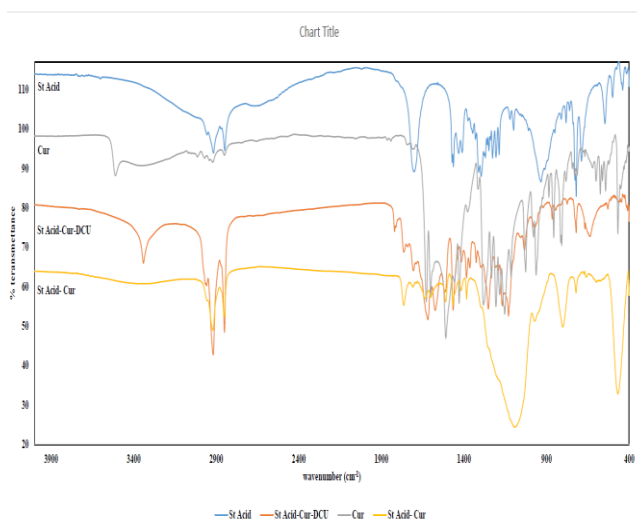
شکل ۲ طیف ^1H NMR استاریک اسید مزدوج شده با کور کومین

طیف ^{13}C NMR

در طیف ^{13}C NMR، سیگنال کربن انتهایی استاریک اسید را به دلیل deshield بودن در ناحیه ۲۰-۴۰ ppm مشاهده می کنیم. همچنین در ناحیه ۵۵/۸۸ کربن های الیفاتیک استاریک اسید را به صورت تک شاخه مشاهده می کنیم. ناحیه ۱۲۳-۱۲۱ ppm مربوط به کربن های آروماتیک هستند. پیک مربوط به کربونیل استری در ناحیه ۱۷۰ ppm ظاهر شده است که مربوط استاریک اسید مزدوج شده با کور کومین است.



شکل ۳ طیف ^{13}C NMR استاریک اسید مزدوج شده با کور کومین



شکل ۱ طیف FT-IR (St Acid = استاریک اسید) (Cur = کور کومین) و وجود ناخالصی (DHU = St Acid-Cur) استاریک اسید مزدوج شده با کور کومین به صورت خالص

طیف ^1H NMR

در طیف ^1H NMR یک سیگنال در ۰/۸۷ ppm دارد که نشان دهنده ی هیدروژن های آلیفاتیک گروه CH_3 استاریک اسید است که به صورت تریپلت آمده است. هیدروژن به دلیل shield بودن در فرکانس پایین یا به عبارتی میدان بالا ظاهر شده است. از طرفی در ناحیه ۱-۱/۹۰ ppm هیدروژن های آلیفاتیک CH_2 استاریک اسید را مشاهده می کنیم که هیدروژن کربن به کشیدگی که کربونیل ایجاد کرده کمی deshield شده است. ناحیه ۶-۸ ppm هیدروژن های آروماتیک و هیدروژن وینیلی deshield شده ی کور کومین را مشاهده می کنید.

از طریق آنالیزهای IR و ^1H , ^{13}C NMR ساختار سنتز شده را شناسایی کردیم. تست‌های فعالیت بیولوژیکی این پیش دارو در جریان و در حال پیشرفت است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی گروه شیمی دانشگاه زنجان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[۱] دانشور، نظام‌الدین؛ 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 تا ۷۱ تا ۸۲.

[2] P.L. Carl, P.K. Chakravarty, J.A. Katzenellenbogen, A novel connector linkage applicable in prodrug design, *J. Med. Chem.* 24 (1981) 479-480.

[3] E. Sikora, A. Bielak-Zmijewska, G. Mosieniak, K. Piwocka, The promise of slow down ageing may come from curcumin, *Curr. Pharm. Des.* 16 (2010) 884-892.

[4] K.W. Lee, A.M. Bode, Z. Dong, Molecular targets of phytochemicals for cancer prevention, *Nat. Rev. Cancer* 11 (2011) 211-8.

[5] A. Shapira, Y.D. Livney, H.J. Broxterman, Y.G. Assaraf, Nanomedicine for targeted cancer therapy: towards the overcoming of drug resistance, *Drug Resist Updat* 14 (2011) 150-63.

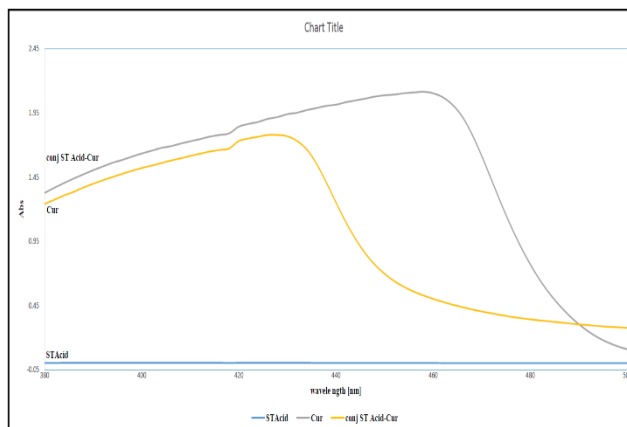
[6] B. Vig, J. Rautio, Amino acid prodrugs for oral delivery: challenges and opportunities, *Ther. Deliv.* 2 (2011) 959-962.

[7] B.S. Vig, K.M. Huttunen, K. Laine, J. Rautio, Amino acids as promoieties in prodrug design and development, *Adv. Drug Del. Rev.* 65 (2013) 1370-1385.

[8] R.K. Singh, D. Rai, D. Yadav, A. Bhargava, J. Balzarini, E. De Clercq, Synthesis, antibacterial and antiviral properties of curcumin bioconjugates bearing dipeptide, fatty acids and folic acid, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 1078-1086

طیف UV

کورکومین که در یک حلال مناسب مانند اتانول حل شده است (شکل ۴) جذب شدیدی را در محدوده طول موج ۳۵۰ تا ۵۵۰ نانومتر با حداکثر جذب در ۴۶۰ نانومتر نشان می‌دهد. طیف UV محصول، دارای یک طول موج بیشینه در ۴۲۸ nm است. این موافق جذب مربوط به سیستم آروماتیک و انتقالات از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ است که به دلیل طولانی بودن مولکول سیستم مزدوج (در استاریک اسید)، مقدار طول موج جذبی مشاهده شده کاهش یافته است. زیرا مزدوج شدن ترازهای انرژی الکترونی را تغییر می‌دهد و اغلب فاصله HOMO و LOMO را کاهش افزایش می‌دهد.



شکل ۴ طیف UV (St Acid = استاریک اسید) (Cur = کورکومین) (St) Acid-Cur = استاریک اسید مزدوج شده با کورکومین خالص)

نتیجه‌گیری

در این مقاله، ما یک مشتق جدیدی از پیش داروهای کورکومین را معرفی کردیم. بر اساس واکنش‌های استری کردن بوسیله واکنشگرهای (کربودی‌ایمیدها) برای مزدوج شدگی استفاده می‌گردد، تا بتوان ویژگی‌های زیستی، عبور از غشاهای بیولوژیکی، اختصاصی تر شدن اثر داروی کورکومین را بهبود دهیم.

Preparation and evaluation of a novel prodrug of curcumin based on fatty acid

Morteza Ayubi^a, Ali Ramazani^{*b}, Nadia Fattahi^c

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

^b Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran

^c Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract:

Today, the use of prodrugs is one of the most important Topics in drug delivery. Fatty acid pre-drugs can be a great role in improving bioavailability, passing biological membranes and targeting drugs. Therefore, fatty acids alone have special advantages such as increased drug absorption for targeted drug delivery. Meanwhile, Using of fatty acids have active substitution, have effective role in design and synthesis of Prodrugs. The synthesis of conjugation of fatty acid to curcumin is by the reaction of sterilization for hydroxyl and by reactants (carbodiimides) for carboxylic acid. Curcumin Lipophiles prodrugs cause increasing drug duration and Facilitating drug transfer, that have important role in improving and treatment diseases like Alzheimer's and cancer.

Keywords: Prodrug, curcumin, conjugation, lipophilicity, fatty acids

*Corresponding author: aliramazani@gmail.com

حذف داروی سولفامتاکسازول از آب‌های آلوده با استفاده از فوم پلی اورتان اصلاح

شده با پایه (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید

مینا فضل^{۱*}، عباسعلی زمانی^۱، عبدالحسین پری‌زنگنه^۱، زهرا شمسی^۲

۱- گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

چکیده: آب یکی از مهمترین سرمایه های بشری است که متأسفانه امروزه به خاطر ناآگاهی جوامع در حال آلودگی است. امروزه ترکیبات دارویی دسته جدیدی از میکروآلودگی ها را شامل می شود. از جمله دارو های پرمصرف امروزی آنتی بیوتیک ها هستند که از جمله می توان به سولفامتاکسازول که کاربرد زیادی دارد اشاره کرد. در کار حاضر سعی شد که از فوم پلی اورتان اصلاح شده با پایه (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (DEHPA) برای حذف داروی سولفامتاکسازول از محلول های آبی آلوده استفاده شود. بدین منظور آزمایش هایی به روش ناپیوسته برای بررسی پارامترهای مختلف از جمله اثر غلظت اولیه دارو (۱۰۰-۱ میلی گرم بر لیتر)، pH محلول (۱-۱۱)، مقدار جاذب (۱۰-۱ گرم) و زمان انجام گرفت. نتایج حاصل نشان داد که شرایط بهینه برای حذف داروی سولفامتاکسازول با راندمان ۹۰ درصد استفاده از ۵ گرم فوم پلی اورتان اصلاح شده با (۱ مولار) DEHPA محلول در متانول، غلظت اولیه، زمان ۳۰ دقیقه و در $pH=5$ می باشد.

واژه های کلیدی: سولفامتاکسازول، فوم پلی اورتان، حذف، پایه (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (DEHPA)

مقدمه

آب مهم ترین منبع غذایی انسان است و ادامه حیات موجودات زنده به آن وابسته است. بنابراین نیاز است که کیفیت آبهای سطحی و زیرزمینی و عوارض جانبی ناشی از فاضلاب های وارد شده به آن مورد توجه قرار گیرد [۱]. امروزه ترکیبات دارویی که دسته جدیدی از میکروآلودگی ها را شامل می شود از راه های مختلفی از جمله فاضلاب صنایع دارویی، فاضلاب های خانگی و مزارع پرورش حیوانات وارد آب ها می شود [۲]. اولین مواد دارویی از لحاظ آلودگی محیط زیست، به اندازه سایر آلاینده ها

مثل آفت کش ها و علف کش ها قدمت ندارند ولی در دهه اخیر با افزایش استفاده از دارو و افزایش تولید مواد دارویی، توجه متخصصان محیط زیست را به خود جلب کرده است [۳، ۴]. از جمله داروهای پرمصرف امروزی آنتی بیوتیک ها می باشند. در واقع آنتی بیوتیک ها یکی از مهمترین داروهای هستند که امروزه سلامتی انسان ها را سبب شده اند. آنتی بیوتیک ها علاوه بر مصارف دارویی برای انسان در درمان حیوانات و گیاهان نیز کاربرد دارند. مصرف گسترده این دارو ها سبب ورود آن ها به اکوسیستم طبیعی می گردد [۵]. آنتی بیوتیک ها ممکن است از

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

همه ترکیبات مورد نیاز آزمایش از شرکت مرک با خلوص تجزیه‌ای مناسب خریداری شدند. در ابتدا فوم با ترازو (Electronic Balance FX 400) اندازه‌گیری شد و با محلول DEPA محلول در متانول به مدت ۲۴ ساعت خیسانده شد. سپس یک محلول مادر (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از داروی سولفامتاکسازول برای ساخت محلول‌های مورد نیاز تهیه شد. سپس حلال اضافی از جاذب گرفته شده و با دارو مخلوط گردیده و بر روی شیکر (IKA KS 260 BASIC) قرار گرفت سپس برای تعیین میزان حذف محلول قبل و بعد از تماس با جاذب با استفاده از دستگاه جذب (FAAS, Varian 220) اندازه‌گیری گردید. همچنین برای تنظیم pH محلول‌های دارو از دستگاه (pH متر Metrohm مدل ۸۲۷) و محلول‌های کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده گردید.

روش جذب سطحی ناپیوسته^۱

به منظور آماده‌سازی جاذب، فوم پلی‌اورتان خریداری شده به شکل پودر درآورده و سپس مقدار ۵ گرم از آن توزین گردیده و در DEHPA (۱ مولار) محلول در متانول به مدت ۱۲ ساعت استراحت داده شد. سپس حلال اضافی از جاذب جدا شد. پس از آن جهت بررسی پارامترهای موثر در میزان حذف دارو، آزمایش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار داروی محلول قبل و بعد از تماس با جاذب توسط دستگاه اسپکتوفتومتر در طول موج ۲۶۵ نانومتر اندازه‌گیری گردید که در ادامه درصد حذف از رابطه زیر به دست آمد.

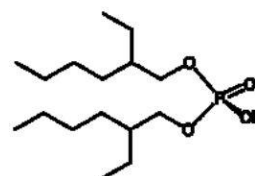
$$\%R = \frac{(c_0 - c_1)}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه فوق C_0 مقدار غلظت اولیه دارو، C_1 مقدار غلظت تعادلی دارو و $\%R$ میزان حذف را نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

راه‌های مختلفی وارد محیط‌زیست شوند که می‌توان به انتشار از مکان‌های تولید، دور انداختن داروهای تاریخ گذشته یا مصرف نشده، ادرار، مدفوع، عرق یا بزاق بیماران، لباس‌ها یا ملاحظه‌های آلوده و از طریق شستن مصرفی داروها اشاره کرد [۶]. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد در سال‌های اخیر مقادیر وجود انواع داروها به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی در نواحی گوناگون جهان در حال افزایش است [۷]. یکی از این آنتی‌بیوتیک‌ها که مصرف گسترده‌ای دارد سولفامتاکسازول است. این دارو در مواردی از جمله عفونت مجاری تنفسی، مجاری ادراری، التهاب گوش میانی، مننژیت و برخی عفونت‌های دیگر کاربرد دارد [۸].

مطالعات گسترده‌ای با موضوع حذف میکروآلاینده‌های مختلف توسط جاذب‌های متعارف و مرسوم هم‌چون کربن فعال، نانو لوله‌های کربنی و گرافن اکسید صورت گرفته است [۹]. جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرم ماده از فاز مایع به سطح جامد است. سطح جاذب باید متخلخل و دارای سطح ویژه بالایی باشد. تعدادی از این جاذب‌ها زباله صنعتی می‌باشند که دارای گروه‌های عاملی مناسبی برای برهمکنش با آلاینده‌ها هستند [۱۰]. از آن جمله می‌توان به پوست خرچنگ، پولک ماهی و چوب پایایا (انبه هندی) اشاره کرد. پلی‌اورتان پلیمری متشکل از گروه‌های عاملی آمیدی است. که در صنایع گل‌سازی، روکش‌های مخازن و بسته‌بندی در صنایع غذایی و دارویی، ساخت دستکش‌ها، تجهیزات جراحی و شکل اسفنجی آن در تولید مبلمان مورد استفاده قرار می‌گیرد. در کار حاضر از فوم پلی‌اورتان اصلاح شده با بیس (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (شکل ۱) به عنوان جاذب برای حذف داروی سولفامتاکسازول از محلول‌های آبی استفاده شده است.

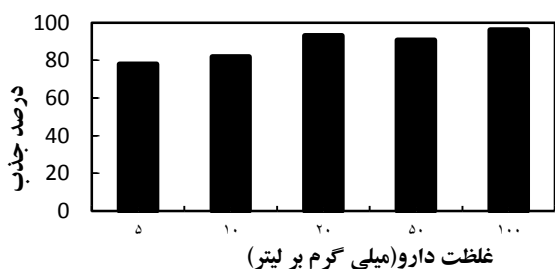


شکل ۱: با بیس (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (DEHPA)

شکل ۳. اثر pH در حذف داروی سولفامتاکسازول توسط پلی اورتان اصلاح شده با (۱ مولار) DEHPA، شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۵ گرم، غلظت اولیه دارو (۱۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان ۳۰ دقیقه

اثر غلظت اولیه دارو

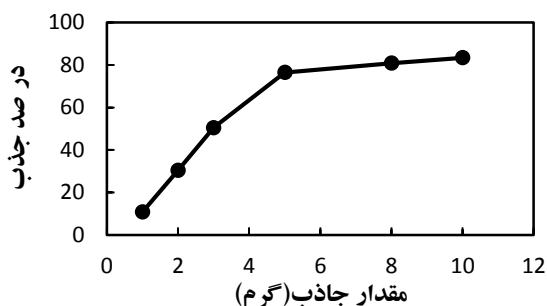
با بررسی اثر غلظت دارو بر میزان جذب، در شرایطی که مقدار جاذب (g5)، غلظت DEHP (۱ مولار) و pH=5 یکسان در نظر گرفته شد. با افزایش غلظت میزان جذب افزایش پیدا کرد که علت این موضوع می تواند افزایش برهم کنش بین جاذب و دارو باشد.



شکل ۴: اثر زمان در جذب داروی سولفامتاکسازول توسط پلی اورتان اصلاح شده با (۱ مولار) DEHPA، شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۵ گرم، زمان (۳۰ دقیقه)، pH=5

اثر مقدار جاذب

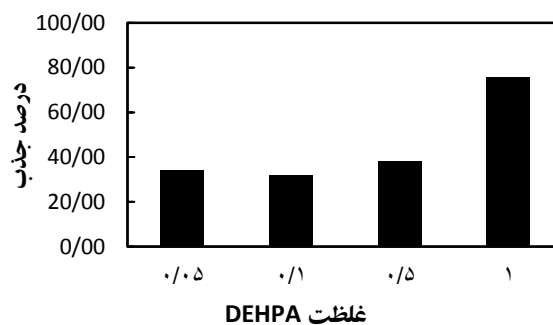
در این آزمایش اثر افزایش مقادیر جاذب بر میزان حذف دارو مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب نیز افزایش می یابد. همان طور که شکل ۴ نشان می دهد با افزایش مقدار جاذب تا ۵ گرم پلی اورتان جذب نیز افزایش می یابد ولی در مقادیر بالاتر مقدار جذب ثابت می شود.



شکل ۴. اثر مقدار جاذب در حذف داروی سولفامتاکسازول توسط پلی اورتان اصلاح شده با (۱ مولار) DEHPA، شرایط آزمایش: غلظت اولیه دارو (۱۰ میلی گرم بر لیتر)، pH=5، ۳۰ دقیقه

تأثیر اصلاح سطح پلی اورتان

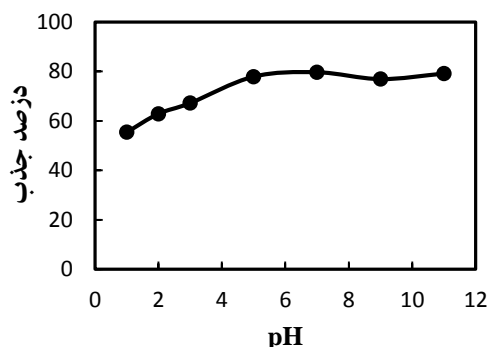
شکل (۲) تاثیر اصلاح سطح پلی اورتان با غلظت های مختلف DEHPA محلول در متانول در حذف سولفامتاکسازول را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود پلی اورتان خیسانده شده با DEHPA (۱ مولار) بیشترین مقدار حذف دارو را داشته است.



شکل ۲: تاثیر اصلاح فوم پلی اورتان برای حذف داروی سولفامتاکسازول.

بررسی تأثیر pH

یکی از مهمترین پراسنجه ها در آزمایش های جذب سطحی، pH می باشد. در این آزمایش pH از ۲ تا ۱۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود از pH ۱ تا ۵ روند افزایشی در میزان حذف دارو مشاهده می شود و در pH بالاتر از ۵ مقدار حذف ثابت شده است. از آنجایی که وابستگی جذب



سطحی به pH به علت رقابت بین دارو و یون های هیدروژن است. در pH کمتر از ۵ به علت وجود یون های هیدروژن فراوان راندمان جذب پایین است که در pH های بالاتر از ۵ بالاترین میزان حذف مشاهده می گردد.

photocatalysis using supported TiO₂, Sustain. Environ. Res, 2014, 24(5): 381-387.

[3] Aksu Z., Tunc O., Application of biosorption for Penicillin G removal, Comparison with activated carbon, Process Biochemistry, 2005:40(2),831-47.

[4] Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K. L., Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, Sci Total Environ, 1999,225:109-18.

[5] Martinez J. L., Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants, Environmental pollution, 2009, 157(11); 2893-2902.

[6] Wennmalm, A. Stockholm County Council, Stockholm, Sweden, Pharmaceuticals: Environmental Effects, Elsevier B.V , 465.

[7] Michael I., Rizzo L., McArdell C. S., Manaia C. M., Merlin C., Schwartz T., ... & Fatta-Kassinos D., Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment, a review Water research,2013, 47(3): 957-995.

[8] Smith T., New guide to medicens and drugs 2nd edition dorlig Kindersley, London,1997, 128-131.

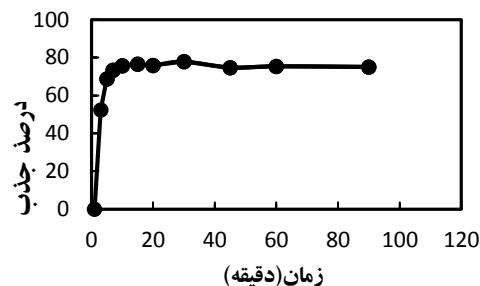
[9] Nam S. W., Jung C., Li. H., Yu M., Flora J. R. V., Boateng L. K., Her N., Zoh K-D., Yoon Y., Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution, Chemosphere, 2015, 136: 20-26.

[10] Dhiraj S., Mahajan G., Kaur M. P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions A review Bioresour Technol, 2008,99: 6017-6027.

[11] Dhiraj S., Mahajan G., Kaur M P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering eavy metal ions from aqueous solutions A review Bioresour Technol ,2008,99,pp6017-6027

اثر زمان

به منظور مطالعه اثر زمان بر مقدار حذف، با ثابت نگه داشتن پراسنجه‌های دیگر از قبیل مقدار جاذب (۵ گرم)، غلظت (۱ مولار) DEHPA و pH = ۵ مشاهده شد که تا زمان حدود ۱۵ دقیقه مقدار حذف روند افزایشی داشته و بعد از آن مقدار جذب با افزایش زمان ثابت می‌شود.



شکل ۵: اثر زمان در حذف داروی سولفامتاکسازول توسط پلی‌اورتان اصلاح شده با (۱ مولار) DEHPA شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۵ گرم، غلظت اولیه دارو (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH=۵

نتیجه‌گیری

در کار حاضر برای حذف داروی سولفامتاکسازول از فوم‌های پلی‌اورتان مصرفی در صنعت گل سازی اصلاح شده با DEHPA محلول در متانول به عنوان جاذب استفاده شد. این ماده توانایی مناسبی در حذف داروی سولفامتاکسازول از آب‌های آلوده را از خود نشان داد. شرایط بهینه برای حذف داروی سولفامتاکسازول در نمونه‌های حقیقی با راندمان 90 ± 2 درصد با استفاده از ۵ گرم جاذب پلی‌اورتان اصلاح شده با DEHPA ۱ مولار، pH برابر ۵، غلظت اولیه 10 mg.L^{-1} و زمان ۲۰ دقیقه می‌باشد. همچنین یکی از مهم‌ترین ویژگی این جاذب قابلیت استفاده چند باره با راندمان جذب بالا می‌باشد.

منابع

- [1] رسولی، ثریا؛ زمانی، عباسعلی؛ پری زنگنه، عبد الحسین؛ کشوردوست چوکامی، مینا؛ حذف سولفامتوکسازول از آب‌های آلوده با استفاده از نانو کامپوزیت گرافن نقره، هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست
- [2] Ahmed O., Pons M., Lachheb H., Houas A., Zahraa O., Degradation of sulfamethoxazole by

Removal of sulfamethoxazole from contaminated water using polyurethane foam modified with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid

M. FAZLI^a, A. A. ZAMANI^a, A. H. PARIZANGANEH^a, Z. SHAMSI^b

^a *Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran., P. O. Box 45371-38791*

^b *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, P.O. Box 53714-161, Iran*

Abstract:

Awareness of antibiotics in waste waters and aquatic ecosystems is growing as investigations into alternate pollutants increase and analytical techniques for detecting these chemicals improve. Sulfamethoxazole (SMZ) is antibiotic widely used for human and veterinary animals, among the most frequently detected antibiotics in the aquatic environment. In the present work a modified polyurethane foam with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) used for removal of sulfamethoxazole from contaminated solutions. The batch experiments by absorption were used to study the effect of initial sulfamethoxazole concentrations (1-100 mg/l), pH of solution (1-11) and amount of adsorbent (1-10g). The results showed that the best conditions for the removal of sulfamethoxazole, initial concentration 20ppm, pH= 5 with the yield of $90\% \pm 2$, was achieved by using 5 g of polyurethane sorbent modified with DEHPA (1 M).

Keywords: Sulfamethoxazole; Polyurethane foam; Removal; DEHPA

*Corresponding author: fazlimina89@gmail.com

کاربرد روش ریزاستخراج مایع - مایع پخشی به منظور استخراج مشتقات فنولی از نمونه های آبی و آنالیز به کمک کروماتوگرافی گازی

تهمینه جوادی، محمد رضا یافتیان*، بهمن فرجمند، عباسعلی زمانی

دانشگاه زنجان دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تعادل های فازی

چکیده:

ترکیبات فنولی کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف دارند. کاربرد و تولید در مقیاس وسیع این ترکیبات منجر به ورود اجتناب ناپذیر آنها به محیط زیست می شود. سمیت ترکیبات فنولی سبب شده است آنالیز این ترکیبات از اهمیت بالایی در تحقیقات زیست محیطی برخوردار باشد. روش ریزاستخراج مایع- مایع پخشی به علت دارا بودن سازگاری بالا جهت جفت شدن با بسیاری از روش های دستگاهی، از کارایی بالایی برخوردار است. اساس این روش همانند استخراج مایع-مایع بر پایه تمایل نسبی آنالیت بین دو حلال غیر قابل اختلال در هم می باشد. در این تحقیق روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی برای آماده سازی و پیش تغلیظ ترکیبات فنولی شامل فنول، متیل فنول، کلرو فنول، نیترو فنول و ترشیو بوتیل فنول از نمونه های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. پارامترهای موثر بر فرایند استخراج مانند نوع حلال استخراج کننده، حجم حلال و زمان مشتق سازی مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. پارامترهای تجزیه ای روش مانند منحنی درجه بندی، حد تشخیص روش، تکرارپذیری و... تحت شرایط بهینه مورد بررسی واقع گردید. ناحیه خطی روش بین ۰/۵ تا ۲۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. حد تشخیص روش ۰/۱ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. سپس روش مورد نظر جهت اندازه گیری ترکیبات فنولی در نمونه های حقیقی آب رودخانه و آب شهر مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: ریزاستخراج فاز مایع، مشتقات فنولی، کروماتوگرافی گازی

مقدمه

ترکیبات در تهیه پلاستیک ها، نرم کننده ها، مواد منفجره، داروها، رنگ ها، شوینده ها و به طور گسترده در صنعت^۱ پتروشیمی کاربرد دارند. پنتا کلروفنول به عنوان عامل نگهدارنده در چوب استفاده شده و یک آفت کش عمومی محسوب می شود. امروزه استفاده گسترده از فنول ها (اغلب در فرایند تولید در مقیاس انبوه) منجر به ظهور اجتناب ناپذیر این ترکیبات در طبیعت گردیده است. مقدار

فنول ها دسته ای از ترکیبات آلی هستند که دارای یک گروه هیدروکسی متصل به اتم کربن یک حلقه بنزن می باشند. قدرت اسیدی این ترکیبات به دلیل اتصال گروه هیدروکسی به حلقه آروماتیک بسیار بیشتر از الکل ها بوده و از این لحاظ بین الکل های آلیفاتیک و کربوکسیلیک اسیدها قرار می گیرند. این گروه از

زیادتی از فنول‌ها از تجزیه لیگنین در فرایند تولید کاغذ تولید می‌شوند. سمیت و خواص نامطلوب (غلظت چند میکروگرم بر لیتر این ترکیبات بو و مزه آب و ماهی را تحت تاثیر قرار می‌دهد). و پایداری فنول‌ها در محیط زیست سبب شده است تا سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا یازده ترکیب فنولی را در دسته فنول‌های آلوده کننده اصلی محیط زیست قرار دهد [۱]. اتحادیه اروپا غلظت هر یک از این ترکیبات در آب آشامیدنی را تا ۰/۱ میکروگرم بر لیتر مجاز دانسته است. بنابراین برای اندازه‌گیری این ترکیبات در مقادیر ناچیز در آب همواره به یک مرحله پیش تغلیظ نیاز می‌باشد [۲]. روشهای سنتی آماده سازی نمونه شامل استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد به وفور جهت استخراج و تغلیظ فنولها از نمونه های زیست محیطی به کار گرفته شده است [۲، ۳] در این روشها معمولا از حجم زیادی از حلالهای سمی و یا از جاذبهای گرانیقیمت استفاده می‌گردد؛ به همین دلیل روشهای ریزاستخراج که مبتنی به استفاده از مقادیر ناچیز از حلال و جاذب در آماده سازی نمونه می‌باشند در سالهای اخیر توجه محققین را به خود جلب کرده اند. در این روشها معمولا از حجمهای کم حلال در ابعاد میکرولیتر و یا در حد میلی گرم از جاذبهای جامد استفاده می‌گردد. از بین روشهای ریزاستخراج، روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی یکی از روشهای ساده، سریع و با کارایی بالا می‌باشد که به منظور استخراج و تغلیظ ترکیبات آلی کارایی خوبی از خود نشان داده است [۴] فرم کلاسیک این روش شامل استفاده از مخلوط مناسبی از یک حلال استخراج کننده و یک حلال پخش کننده است که به کمک سرنگ به سرعت به داخل نمونه آبی تزریق می‌گردد که منجر به شکل گیری یک محلول کدر حاوی قطرات بسیار ریز از حلال استخراجی می‌گردد. به دلیل سطح تماس بالای نمونه و حلال، راندمان بالای استخراج در زمان کوتاهی فراهم می‌گردد. سپس به کمک سانتریفیوژ دو فاز از یکدیگر جدا شده و حلال

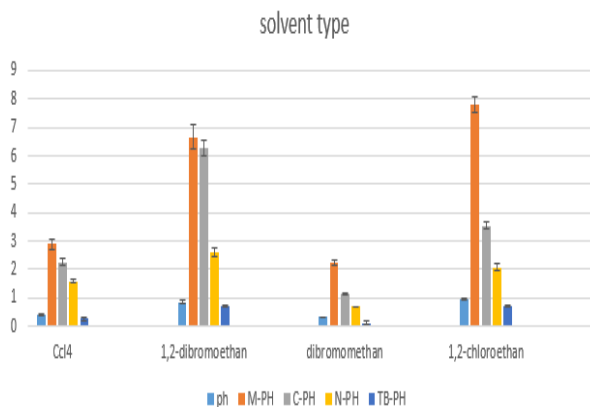
استخراجی حاوی ترکیبات هدف به کمک دستگاه آنالیز می‌شود. در فرم کلاسیک ریزاستخراج مایع-مایع پخشی از حلالهایی مانند متانول، استون و استونیتریل به عنوان حلال پخش کننده استفاده می‌گردد که خود منجر به کاهش راندمان استخراج می‌گردد، در نتیجه تلاشهایی در راستای استفاده از تکنیکهای دیگری جهت پخش کردن حلال توسط محققین ارائه شده است که از این جمله می‌توان به استفاده از ترکیبات فعال سطحی [5] و یا امواج مافوق صوت [6] اشاره نمود. در این پژوهش، به منظور آنالیز مشتقات فنولی در این تحقیق از روشهای کروماتوگرافی استفاده خواهد شد که با روشهای ریزاستخراج سازگار بوده و امکان آنالیز همزمان آنها را بدون مزاحمت فراهم می‌کند. اثر عوامل موثر بر استخراج مانند نوع و حجم حلال استخراج کننده، pH نمونه، عوامل مشتق سازی و ... مورد بررسی و بهینه سازی قرار خواهد گرفت و سپس روش ارائه شده از نظر ویژگیهای تجزیه‌ای مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت. نهایتا توانایی روش ارائه شده به منظور اندازه‌گیری ترکیبات هدف در نمونه های آبی حقیقی مانند آب رودخانه، آب لوله کشی شهری و پسابهای صنعتی سنجیده خواهد شد

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

مواد مورد استفاده شامل فنول، متیل فنول، نیتروفنول، کلروفنول و ترشیوبوتیل فنول، استون، کربن تتراکلراید، ۱-۲ دی برومواتان، ۱-۲ دی کلرواتان و دی برومواتان از شرکت مرک تهیه شده است. محلول های مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از ۵ مشتق فنولی عبارت از فنول، متیل فنول، کلروفنول، نیتروفنول و ترشیو بوتیل فنول در حلال استون با گرید کروماتوگرافی تهیه گردید. سپس محلول مخلوط تمام ۵ مشتق فنولی با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. محلول آبی با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر از ترکیبات هدف جهت بهینه سازی روش و مطالعات تجزیه ای مورد استفاده قرار گرفت.

دارای خصوصیات ذکر شده می باشند انتخاب شدند و میزان تاثیر آن ها در استخراج مشتق های فنولی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ۱،۲ دی برمواتان بهترین حلال استخراج کننده برای این ترکیبات است (شکل ۱-۲) با توجه به اینکه ۱،۲ دی برمواتان در بین تمام حلال های مورد آزمایش ما انحلال پذیری کمتری در آب دارد و همچنین آنالیت ما تمایل بیشتری به ورود به این حلال را دارد بنابراین به عنوان بهترین حلال بهینه انتخاب شد.



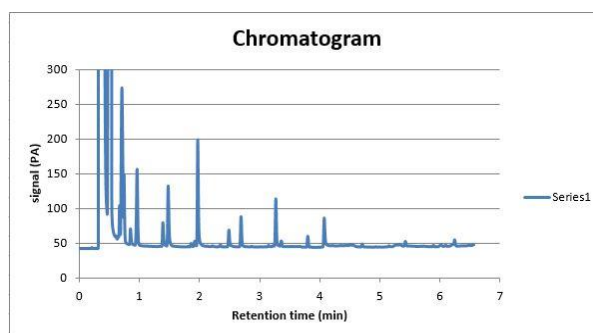
شکل ۱-۲ بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده

بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده

به منظور بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده، حجم های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵ میکرولیتر از حلال ۱،۲ دی برمواتان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش حجم حلال استخراج کننده از ۱۰ به ۷۵ میکرو لیتر میزان استخراج آنالیت کاهش یافت که دلیل این اتفاق اثر رقت است یعنی با افزایش میزان حلال چون مقدار آنالیت ما در فاز آبی ثابت است افزایش بیشتر حجم حلال استخراج کننده تاثیری بر انتقال آنالیت به فاز آلی نداشته و فقط میزان رقت افزایش می باید که مطلوب نمی باشد.

شرایط کروماتوگرافی

جهت اندازه گیری ترکیبات از دستگاه کروماتوگرافی گاز با آشکار ساز یونش شعله دارای محفظه تزریق انشعابی/غیرانشعابی مدل 6890N متعلق به شرکت Agilent استفاده گردید. محفظه تزریق و آشکار ساز در دماهای ۲۶۰ و ۲۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم گردید. برنامه دمایی آون به صورت زیر جهت جداسازی ترکیبات هدف مورد استفاده قرار گرفت: دمای اولیه به مدت ۱ دقیقه بر روی ۸۰ تنظیم شد، سپس با سرعت ۲۵ درجه بر دقیقه تا ۲۸۰ درجه افزایش داده می شد و نهایتاً به مدت ۱۰ دقیقه در این دما باقی میماند. کروماتوگرام نوعی مربوط به این ترکیبات در شکل آورده شده است.



شکل ۱-۱ کروماتوگرام

نتایج و بحث

بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده

مهمترین مرحله در یافتن شرایط بهینه یک روش ریزاستخراج مایع-مایع پخش انتخاب یک حلال مناسب است. حلال استخراج کننده باید خواصی از قبیل تمایل بالا نسبت به ماده استخراجی، حلالیت پایین در آب، دانسیته بالاتر نسبت به آب و رفتار مناسب در کروماتوگرافی را دارا باشد بر این اساس حلال های: کربن تترا کلرید، ۱،۲ دی برمواتان، دی برمواتان و ۱،۲ دی کلرو اتان که

نتیجه گیری

در این پژوهش، روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی جهت استخراج مشتقات فنولی مورد استفاده قرار گرفت. اثر عوامل موثر بر استخراج مانند نوع و حجم حلال استخراج کننده، pH نمونه، اثر عامل و زمان مشتق سازی و ... مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت و سپس روش ارائه شده از نظر ویژگیهای تجزیه ای مورد ارزیابی واقع شد. نهایتاً توانایی روش ارائه شده به منظور اندازه گیری ترکیبات هدف در نمونه های آبی حقیقی مانند آب رودخانه، آب لوله کشی شهری و پسابهای صنعتی سنجیده خواهد شد.

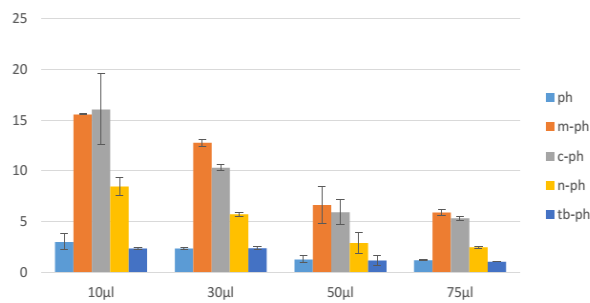
تقدیر و تشکر

مولفین این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی از این پژوهش تشکر می کنند.

منابع

1. Ponikvar-Svet, M. and J.F. Liebman, *Interplay of thermochemistry and Structural Chemistry, the journal (volume 17, 2006) and the discipline. Structural Chemistry, 2009. 20(6): p. 1019-1037.*
2. Rodriguez, I., M. Llompert, and R. Cela, *Solid-phase extraction of phenols. Journal of Chromatography A, 2000. 885(1): p. 291-304.*
3. Czuczwa, J., et al., *Determination of trace levels of phenol and cresols in rain by continuous liquid-liquid extraction and high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 1987. 403: p. 233-241.*
4. Yamini, Y., et al., *Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals. Journal of Chromatography A, 2010. 1217(16): p. 2358-2364.*

volume



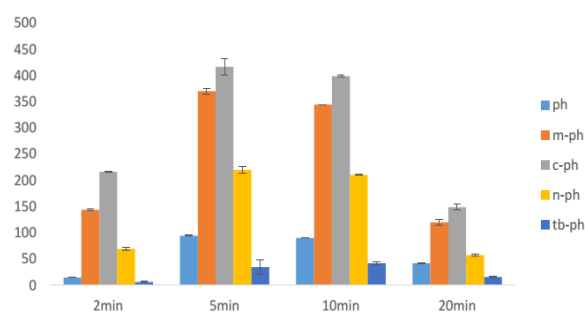
شکل ۱-۳ بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده

بررسی زمان مشتق سازی فنولی

کروماتوگرافی گازی ترکیبات فنولی به دلیل قطبیت بالای آنها منجر به ایجاد پیکهای پهن و دنباله دار می گردد. بنابراین آنالیز مستقیم آنها بسیار دشوار می باشد. برای رفع این مشکل یک مرحله عملیات مشتق سازی بر روی آنها انجام می گردد. یکی از معرفهای مورد استفاده برای مشتق سازی این ترکیبات استیک انیدرید است. بنابراین یکی از فاکتورهای که در این پژوهشی مورد بررسی قرار گرفت اثر زمان مشتق سازی بر میزان بازیابی مشتق های فنولی بود. در این روش زمان مشتق سازی به عنوان فاصله زمانی میان تزریق ماده مشتق ساز به مخلوط نمونه و قبل از تزریق مخلوط به حلال استخراج کننده در نظر گرفته شد.

برای این آزمایش اثر زمان از ۲ تا ۲۰ دقیقه با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد (شکل ۱-۴) که مناسبترین زمان برای مشتق سازی ۵ دقیقه است.

Time driven



شکل ۱-۴ بررسی اثر زمان مشتق سازی

5. *Moradi, M., et al., Application of surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction for sample preparation of chlorophenols in water samples. Talanta, 2010. 82(5): p. 1864-1869.*
6. *Yan, H., et al., Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of six pyrethroids in river water. Journal of Chromatography A, 2010. 1217(32): p. 5152-5157.*

Application of dispersive liquid-liquid micro extraction followed by gas chromatography for determination of some phenols in aqueous matrix

Tahmineh Javadi, Mohammad Reza Yaftian*, Bahman Farajmand, Abbasali Zamani

Department of chemistry, faculty of science, university of Zanzan, Zanzan, Iran.

Abstract:

Phenols are widely used in industrials. Production and wide uses are due to environmental problems. Analysis of these compounds is very important because of toxicity of them. The base of this method, similar to liquid liquid extraction, is base of relative tendency of analyte to This technique has relatively good compatibility with instrumental analytical methods. In this paper, dispersive liquid phase microextraction has been applied for extraction of phenols including phenol, methylphenol, chlorophenol, nitrophenol and t-butyl phenol in water samples. Effective parameters on the extraction process such as extraction solvent type, solvent volume and time of derivation were investigated and optimized. The analytical parameters of the method, such as calibration curve, detection limit of the method, repeatability, etc., were investigated under optimal conditions. The linear region of the method was obtained from 0.5 to 20 $\mu\text{g/L}$. The detection limits of the method were around the 0.1 $\mu\text{g/L}$. Finally, the method capability was evaluated for analysis of phenolic compounds in different real samples such as river and tap waters.

Keywords: Liquid phase micro extraction; Phenols; Gas chromatography

*Corresponding author: yaftian@znu.ac.ir

سنتر نانو کامپوزیت‌های مگنتیت/ پلی استایرن به عنوان مواد میکرو الکترومکانیکال

محمد حسین احمدی ازغندی^{۱*}، محمد حسن امیدی^۲، جواد عزیزی^۳

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، گچساران ۷۵۸۱۳-۵۶۰۰۱، ایران.

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

۳- دانشکده علوم پایه، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

چکیده: در این پژوهش نانو آهن اکسید با استفاده از حمام فراصوت سنتز شد و با دستگاه‌های FT-IR، FESEM و XRD شناسایی شد. سپس این نانوذرات با درصدهای مختلف در ساخت و طراحی نانو کامپوزیت پلی استایرن/نانو اکسید آهن به کار رفت. این نانو کامپوزیتها با روشی جدید، آسان و ارزان ساخته شدند. شناسایی این نانو کامپوزیتها با دستگاه‌های FT-IR و FESEM مورد بررسی قرار گرفت. خواص رسانایی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده توسط دستگاه ولتاژمتری چرخه‌ای بررسی شد. همچنین خاصیت مغناطیسی نانو کامپوزیتها توسط دستگاه VSM بررسی شد. با توجه به خواص رسانایی الکتریکی و خاصیت مغناطیسی، این نانو کامپوزیت می‌تواند در جذب و شناسایی مواد آلی در محیط‌های آبی به کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت؛ پلی استایرن؛ سنسور؛ نانو اکسید آهن

مقدمه

سلامت کارکنان، امنیت غذا و نوشیدنی‌ها) و در زمینه‌های فراوان دیگر می‌کنند. حس گرهای (زیست) شیمیایی توجه بسیاری در دهه‌های اخیر - به علت توانایی درک آنها- به خود جلب کرده‌است. طراحی حس گر، به علت ارزان تر بودن، راحتی کار با آنها، حد تشخیص کافی، انتخاب پذیری، دقت و قابل اعتماد بودن به سمت پیشرفت می‌باشد [۳].

در دهه‌های اخیر، معرفی زمینه پیوندی خاصی، با پلیمرهای سنتزی با استفاده از مولکول قالب، اتصال عرضی و مونومرهای عاملی (حکاکی (MIP) یا قالب گیری پلیمری) توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌است. حکاکی مولکولی شامل سازمان دهی مونومرهای عاملی در اطراف مولکول قالب و در پی آن پلیمر شدن و حذف مولکول قالب می‌باشد. از فواید مهم حکاکی

به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد پلیمرها، این ترکیبات امروزه کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. یکی از این کاربردها استفاده در حسگرها می باشد. مواد نیمه رسانا، اکسیدهای فلزی نیمه رسانا، الکترولیت‌های جامد، غشاهای یونی، و مواد آلی نیمه رسانا جز حس گرهای قدیمی می‌باشند [۱]. انتخاب پذیری بهتر و اندازه گیری سریع از جمله مزایای جایگزین کردن پلیمرهای حاوی نانوذرات به جای حس گرهای قدیمی است [۲]. مصرف کنندگان، سالانه هزینه بسیاری صرف تشخیص و اندازه گیری آنالیت‌ها در دستگاه‌های آزمایشگاهی (مانند تست معمولی خون)، در تحقیقات میدانی (مانند پی گیری محیط زیستی، محافظت از جنگنده‌ها)، در کارخانه‌ها (مانند

جهت اطمینان از سنتز نانو کامپوزیت از دستگاه مادون قرمز FT-IR Bruker Vector 22، برای اندازه گیری تغییرات پتانسیل و جریان نسبت به غلظت، همچنین اندازه گیری آنالیت و بررسی کارایی الکتروود از دستگاه ولتامتری چرخه ای مدل 797 VA Computrace for CVS استفاده گردید. در این پژوهش همچنین از پلاسمای جفت شده القایی (مدل GENESIS FES ساخت شرکت Spectro آلمان) و از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان به ترتیب جهت تشخیص مقادیر نانو ذره آهن در نانو کامپوزیت و بررسی خواص مغناطیسی نانو کامپوزیت های پلی-استایرن/نانو اکسید آهن بهره گرفته شده است.

سنتز نانو آهن اکسید

برای سنتز نانو اکسید آهن به روش هم رسوبی و سونوشیمی استفاده گردید جزئیات و شرح دقیق مراحل سنتز نانوذرات اکسید آهن در مقاله چاپ شده توسط مولفین این پژوهش آمده است [۶].

تهیه نانو کامپوزیت های پلی استایرن/نانو آهن اکسید تهیه شده از طریق روش حلال/ضد حلال

برای ساخت نانو کامپوزیت هایی با مقادیر متفاوت نانو آهن اکسید تهیه شده، مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ گرم از نانو آهن اکسید استفاده شد با این روش که درصدهای مختلف آهن در ۳۰ میلی لیتر اتیل استات و در حمام فراصوت به مدت ۵ دقیقه پراکنده شدند. سپس ۰/۵۷ گرم پلی استایرن صنعتی به مخلوط اضافه شد و مجدداً پراکنده گردید. در مرحله بعد ۱۵ میلی لیتر اتانول به مخلوط اضافه و نانو کامپوزیت های مورد نظر به روش حلال/ضد حلال و سونوشیمی ساخته شدند. سپس رسوب حاصل شده با اتانول شسته شد و خشک گردید.

تهیه الکتروود از نانو کامپوزیت پلی استایرن/نانو آهن اکسید

مولکولی پلیمرها، گزینش پذیری و تمایل بالای آن ها نسبت به مولکول هدف به کار رفته در فرآیند حکاکی می باشد [۴]. پلیمرهای حکاکی شده در مقایسه با سیستم های بیولوژیکی مثل پروتئین ها و نوکلئیک اسیدها از لحاظ فیزیکی مستحکم تر و مقاوم تر به حرارت و فشار می باشد، همچنین آن ها در مقابل اسید، باز، یون های فلزی و حلال های آلی مقاوم تر می باشند؛ سنتز آن ها از لحاظ قیمت به صرفه تر است و ظرفیت شناسایی مکان های آن ها برای چندین سال در دمای اتاق حفظ می شود. پلی استایرن به دلیل ویژگی های خوب الکتریکی، مکانیکی و نوری یکی از مواد پلیمری مهم مورد استفاده در جهان می باشد. پلی استایرن پلیمری بی شکل، غیر قطبی و کم هزینه است؛ به همین دلیل دارای ویژگی های مطلوب الکترونیکی در زمینه عایق کردن مواد می باشد. این پلیمر دارای خواص منحصر به فرد و دمای نرمی حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس می باشد، ولی شکنندگی و مقاومت ضعیف شیمیایی و حرارتی از نقص های کاربردی آن می باشد. پلی استایرن به علت حلالیت در حلال های متداول و پایداری شیمیایی می تواند به عنوان پلیمر میزبان به کار رود [۵].

بخش تجربی

مواد، دستگاه ها و روش ها

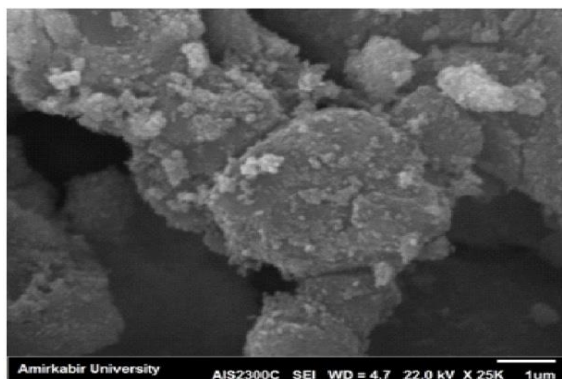
کلیه مواد استفاده شده در این پژوهش شامل اتانول، پلی استایرن صنعتی، نمک آهن (II) کلرید ۴ آبه، نمک آهن (III) کلرید، سود و روغن سیلیکون، مس (II) نترات از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین در تمامی مراحل از آب مقطر تهیه شده از دستگاه خالص ساز آب میلی-کیو استفاده شد.

برای تعیین اندازه نانوذرات ساخته شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) ساخت کشور آمریکا مدل MIRA3 TESCAN و برای شناسایی نوع فاز و ماهیت مواد پلیمری و کامپوزیتی از دستگاه پراش اشعه ایکس BRUKER D8 ADVANCE X-ray Diffractometer ساخت کشور آلمان استفاده شد.

مشخصه یابی نانوکامپوزیت پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید

نانوکامپوزیت پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید با روش حلال/ضدحلال تهیه شد. با توجه به طیف مادون قرمز نانوکامپوزیت های تهیه شده دارای پیک های جذبی در نواحی ۳۰۲۴ و ۳۰۵۹، ۲۹۲۱ و ۲۶۴۹، ۱۴۵۱ و ۱۴۹۲، ۷۵۷ و ۶۹۶ هستند که حضور پلی استایرن را در نانوکامپوزیت تایید می نماید. با مقایسه طیف نانوکامپوزیت های پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید و طیف مادون قرمز اکسیدهای آهن مگنتیت و ماگنیت موجود در منابع و مشاهده پیک در ناحیه ۵۷۰ حضور Fe-O نیز تایید می شود.

شکل ۲ تصویر FESEM نانوکامپوزیت پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید را نشان می دهد. همان گونه که از شکل مشخص است، نانوذرات اکسید آهن به خوبی در بستر پلیمر به صورت یکنواخت پخش شده اند.



شکل ۲: تصویر FESEM نانوکامپوزیت پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید.

بررسی هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت های پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید

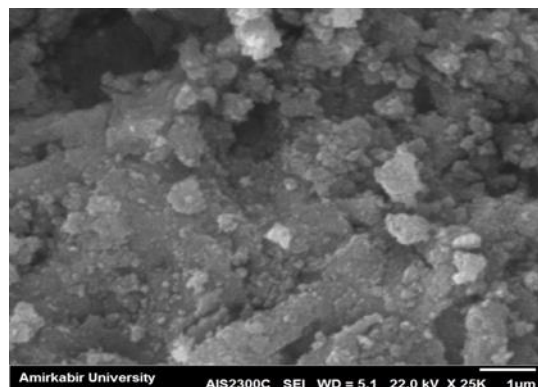
برای بررسی هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت های پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید، مقداری از نانوکامپوزیت با خمیر سیلیکون مخلوط شد و روی سطح سیم مسی قرار داده شد و با دستگاه ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳

برای بررسی هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت های پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید، مقداری از نانوکامپوزیت با خمیر سیلیکون مخلوط شد و روی سطح سیم مسی قرار داده شد و با دستگاه ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث نانواکسید فلزات

طیف مادون قرمز نانوذره آهن اکسید تهیه شده به روش سونوشیمیایی، دارای پیک های شاخص در نواحی ۵۷۹ و cm^{-1} ۴۹۰^۱ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O و پیک ناحیه cm^{-1} ۱۶۲۱ نیز مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند H-O-H می باشد. پیک پهن مشخص شده در ناحیه cm^{-1} ۳۴۲۱ نیز مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H می باشد.

آنالیز XRD برای تشخیص فاز مگنتیت صورت گرفت. پیک های شاخص نمونه (در $2\theta = 30, 36, 43/5, 54, 57/3$ و 63) می توانند کاملاً به ساختار Fe_3O_4 مربوط شوند (شماره کارت: ۰۴۴۹-۰۷۵-۰۱).



شکل ۱: تصویر FESEM نانواکسید آهن

شکل ۱ تصویر SEM نانوذرات آهن اکسید را نشان می دهد. همانگونه که در شکل مشخص است ذرات به طور یکنواخت پخش شده اند. با توجه به شکل، میانگین اندازه ذرات حدود ۸۰ نانومتر می باشد.

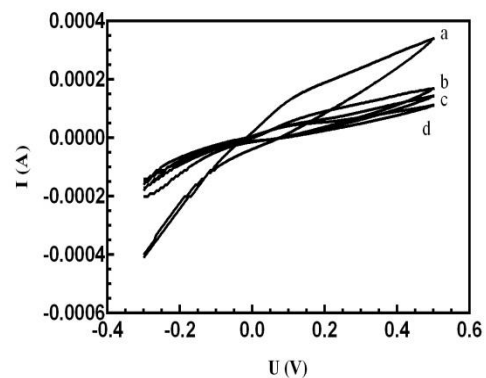
[2] Fourati N., Blel N., Lattach Y., Ktari N., Zerrouki C., Chemical and Biological Sensors from Conducting and Semiconducting Polymers, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier (2016).

[3] Jia Q., Li J., Wang L., Zhu J., Zheng M., Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies, *Materials Science and Engineering: A*, **2007**, 448: 356-60.

[4] Iskierko Z., Sosnowska M., Sharma P.S., Benincori T., D'Souza F., Kaminska I., Extended-gate field-effect transistor (EG-FET) with molecularly imprinted polymer (MIP) film for selective inosine determination, *Biosensors and Bioelectronics*, **2015**, 74: 526-33.

[5] Ahmadi Azghandi MH., Vasheghani F. B., Dehghani N., Encapsulation of methotrexate and cyclophosphamide in interpolymer complexes formed between poly acrylic acid and poly ethylene glycol on multi-walled carbon nanotubes as drug delivery systems, *Materials Science and Engineering C*, **2017**, 79: 841-847.

نشان دهنده ولتامتری چرخه‌ای نانو کامپوزیت‌های پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید حاوی مقادیر متفاوت از نانو آهن اکسید می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشخص است، با افزایش مقدار نانوذرات آهن اکسید، رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد.



شکل ۳: ولتاموگرام نانو کامپوزیت‌های پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید حاوی مقادیر متفاوت نانوذرات آهن اکسید (a) ۰/۱ گرم، (b) ۰/۲ گرم، (c) ۰/۴ گرم و (d) ۰/۸ گرم

نتیجه‌گیری

با توجه به تولید موفق نانو کامپوزیت پلی استایرن/نانوذرات آهن اکسید و با در نظر گرفتن ساده و ارزان بودن روش تولید، به نظر می‌رسد این نانو کامپوزیت می‌تواند در قسمت‌های مختلف صنعتی، آزمایشگاهی و نظامی موثر باشد. با توجه به خاصیت مغناطیسی خوب این نانو کامپوزیت، می‌توان از آن در ساخت جاذب‌های متفاوتی که به راحتی و با استفاده از یک آهنربا قابل جدا سازی هستند در محیط‌های آبی استفاده کرد. همچنین با توجه به رسانایی الکتریکی این نانو کامپوزیت، می‌توان از آن در ساخت حس گرهای الکتروشیمیایی استفاده نمود و مواد مختلف را در محیط‌های آبی شناسایی کرد. در مجموع این نانو کامپوزیت می‌تواند در استفاده در صنایع نظامی بسیار امیدوار کننده باشد.

منابع

[1] Farid M.M., Goudini L., Piri F., Zamani A., Saadati F., Molecular imprinting method for fabricating novel glucose sensor: Polyvinyl acetate electrode reinforced by MnO₂/CuO loaded on graphene oxide nanoparticles, *Food Chemistry*, **2016**, 194: 61-7.

Synthesis of Polystyrene /Magnetic Nanocomposite as Microelectromechanical Material

Mohammad Hossein Ahmadi Azqhandi^{a*}, Mohammad Hassan Omid^b, Javad Azizi^c

^a Applied Chemistry Department, Faculty of Petroleum and Gas (Gachsaran), Yasouj University, Gachsaran
75813-56001, Iran.

^b Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran.

^c Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract:

In this research iron nano oxide was synthesized by ultrasonic bath and characterized with FT-IR spectroscopy, FESEM and XRD. Then these nanoparticles were used with different percentages in polystyrene/magnetite preparation. These nanocomposites were synthesized with a novel, simple and low-cost method. Polystyrene/magnetite nanocomposites characterized with FT-IR spectroscopy and FESEM. Electrical conductivity of these nanocomposites was investigated by cyclic voltammetry. Also the magnetic properties of the nanocomposites were studied by VSM. Due to the electrical and magnetic properties of synthesized polystyrene/magnetite nanocomposites, they could be used in absorbent and detection of organic materials in aqueous medium.

Keywords: Nanocomposite; Polystyrene; Sensor; Iron nano oxide.

*Corresponding author: mhahmadia58@gmail.com; m.ahmadi@yu.ac.ir

کاربرد میکرواستخراج مایع-مایع پخشی معکوس برای پیش تغلیظ و اندازه گیری ویتامین E در انواع روغن باکروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

سحر فارسی مدان^{۱*}، ناصر گودرزی، منصور عرب چم جنگلی، قدمعلی باقریان

۱- دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده: در این پژوهش، کاربرد روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی فاز معکوس بدون استفاده از حلال آلی برای پیش تغلیظ و تعیین مقدار ویتامین E در نمونه های مختلف روغن گیاهی توسعه داده شد. روش میکرواستخراج براساس انتقال آنالیت از ماتریس روغن به یک فاز آبی غنی از سورفکتانت است و به همین دلیل حلال استخراج آلی در این روش استفاده نشده است. متغیرهای مورد نظر در این روش با استفاده از روش های کمومتریکس بهینه سازی شدند. ابتدا در آزمایشات غربالگری، روش طراحی فاکتوریل کامل برای انتخاب متغیرهای موثر بر روش استخراج ارائه شده استفاده شدند. سپس متغیرهای انتخاب شده با استفاده از روش سطح پاسخ براساس طراحی مرکب مرکزی همراه با تابع مطلوبیت بهینه سازی شدند. در شرایط بهینه گستره خطی دینامیکی ۲/۰-۰/۰۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر برای ویتامین E به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده، فاکتور پیش تغلیظ برای ویتامین E به ترتیب ۱۳۸ با درصد بازیابی ۹۱٪ بدست آمد.

واژه های کلیدی: ویتامین E، میکرواستخراج مایع مایع پخشی فاز معکوس، روش های کمومتریکس، طراحی مرکب مرکزی

مقدمه

می دهد [۲]. ادعاهایی در مورد فعالیت پیشگیرانه توکوفرول در مقابل گونه های اکسیژن فعال (ROS) در سیستم های بیولوژیکی وجود دارد که اثر مثبت روی برخی از انواع سرطان، حفظ سیستم ایمنی و بیماری های قلبی و عروقی دارد. مصرف بیش از ۱۰۰۰ میلی گرم از ویتامین E در روز ممکن است سبب بیماری های ناشی از ازدیاد ویتامین در بدن شود [۳].

در روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی معکوس، قطبیت حلال در مقایسه با روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی نرمال معکوس گردیده و آب، جایگزین حلال های آلی هالوژن دار سمی می گردد [۴ و ۵]. مزیت این روش زمان آنالیز کوتاه و عدم استفاده از حلال های کلردار سمی می باشد [۵]. بنابراین با توجه به اهمیت ویتامین های محلول بر چربی و نقش آن بر سلامتی

ویتامین ها ترکیبات آلی هستند که قسمت های مختلف بدن به مقدار محدود به آن ها نیاز دارند [۱]. در واقع یک ترکیب شیمیایی آلی هنگامی ویتامین نامیده می شود که ارگان های بدن نتوانند آن را در مقادیر کافی سنتز کنند و بنابراین باید از رژیم غذایی دریافت شوند. ویتامین ها به دو دسته ویتامین های محلول در آب و محلول در چربی طبقه بندی می شوند. در بدن انسان، ۱۳ نوع ویتامین وجود دارد که شامل ۴ ویتامین محلول در چربی (K, E, D, A) و ۹ ویتامین محلول در آب (۸ ویتامین گروه B و ویتامین C) است. آلفا توکوفرول شکل کلی ویتامین E در بافت و خون انسان است. این نوع از ویتامین E بالاترین فعالیت بیولوژیکی را در میان توکوفرول ها و توکوتری انول ها نشان

۴/۰ میلی لیتر روغن خوراکی با ۱/۰ میلی لیتر سیکلو هگزان به عنوان رقیق کننده در یک لوله آزمایش یکنواخت گردید. فاز استخراج کننده که شامل محلول سورفکتانت (محلول Brij-35) می باشد، به سرعت به درون لوله آزمایش تزریق گردید. محلول تشکیل شده به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت تا محلول استخراج کننده به درون محلول روغن پخش شود. پس از سانترفیوژ نمونه با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه، ۵/۰ میکرولیتر از حلال ته نشین شده به دستگاه HPLC تزریق و مورد آنالیز قرار گرفت.

نتایج و بحث

۳-۱ طراحی فاکتوریل کامل به عنوان مرحله غربالگری

با استفاده از نتایج حاصل از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان، سطوح بالا و پایین هر یک از فاکتورها مشخص گردید. سطوح انتخاب شده برای فاکتورها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱): تعیین سطح فاکتورهای موثر بر پیش‌تخلیظ و اندازه‌گیری ویتامین E

علامت	فاکتور	سطح بالا (+)	سطح پایین (-)
A	حجم سورفکتانت (میکرولیتر)	۷۵/۰	۲۵/۰
B	غلظت سورفکتانت (مول بر لیتر)	۰/۵	۰/۱
C	زمان استخراج درصد اسید افزوده	۱۵	۱
D	شده (حجمی - حجمی)	۲۰/۰	۰

انسان، روشی ساده و گزینش پذیر برای اندازه گیری مقادیر کم ویتامین E ارائه شد.

بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و محلول‌های مورد استفاده

۰/۰۲ گرم از آلفا تو کوفرول (ویتامین E) تهیه شده از شرکت سیگما در n-بوتانول حل شده و به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رساند شد و بدین صورت محلول مادر ویتامین E با غلظت ۲۰۰۰/۰ میلی-گرم بر لیتر تهیه شد. محلول‌های رقیق تر بوسیله رقیق سازی روزانه با مخلوط آب-اتانول (۲۰-۸۰) آماده سازی گردید. محلول ۰/۱۶ مول بر لیتر سورفکتانت Brij-35 در بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری تهیه گردید. مخلوط متانول - آب با نسبت حجمی ۹۰-۱۰ و سرعت جریان ۱/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان فاز متحرک انتخاب گردید [۹]. بقیه مواد شیمیایی با گرید تجزیه‌ای از شرکت مرک (آلمان) تهیه گردید.

۲-۲ سیستم دستگاهی مورد استفاده

اندازه گیری ویتامین E در این پروژه با استفاده از سیستم کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا مدل ۱۱۰۰ Agilent مجهز به آشکارساز فرا بنفش چند طول موجی (MWD-UV) انجام شد. همچنین یک رایانه مجهز به برنامه نرم افزاری Agilent ChemStation برای پردازش داده‌های کروماتوگرافی مورد استفاده قرار گرفت. ستون مورد استفاده نیز از نوع C18 (۴/۵) × ۱۵۰ میلی متر با اندازه ذرات ۵ میکرومتر) بود. حمام آب فرا صوت (BANDLIN) الکترونیکی، DT510H، آلمان (و یک دستگاه سانتریفیوژ Hettich EBA 20)، آلمان (در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. تنظیم و اندازه گیری pH محلول نمونه و فاز متحرک با استفاده از دستگاه pH متر ساخت شرکت مترام مدل ۷۸۰ مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه‌ای-کالومل (۳/۰ مولار پتاسیم کلرید) انجام شد.

۲-۳ روش میکرواستخراج فاز مایع

برای طراحی آزمایش‌ها به منظور تعیین فاکتورهای مهم بر پیش-تغلیظ و اندازه‌گیری ویتامین E، از طراحی فاکتوریل کامل استفاده گردید و برای پردازش داده‌ها نیز از نرم‌افزار Statgraphic 05 استفاده شد. تعداد آزمایش‌ها در طرح فاکتوریل کامل هنگامی که ۴ فاکتور مورد بررسی باشد، ۱۶ آزمایش خواهد بود.

در ادامه نتایج بدست آمده مورد تحلیل قرار گرفته و فاکتورهای موثر به ترتیب اهمیت مشخص می‌شوند که نتایج مربوط به ضرایب حاصل از طراحی فاکتوریل در جدول ۲ نشان داده شده است. شکل ۱ نمودار پارتو حاصل از طراحی فاکتوریل کامل را نشان می‌دهد. نمودار پارتو نشان می‌دهد که فاکتورهای حجم و غلظت سورفکتانت و همچنین برهمکنش بین حجم سورفکتانت و زمان استخراج دارای پارامتر P کمتر ۰/۰۵ و جز فاکتورهای موثر بر پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری ویتامین E می‌باشد.

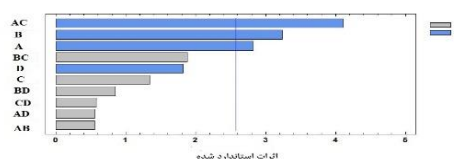
۳-۲ طراحی مرکب مرکزی

در این طراحی، تعداد آزمایش‌ها هنگامی که ۲ فاکتور با ۳ نقطه مرکزی وجود دارد، برابر با ۱۱ آزمایش می‌باشد.

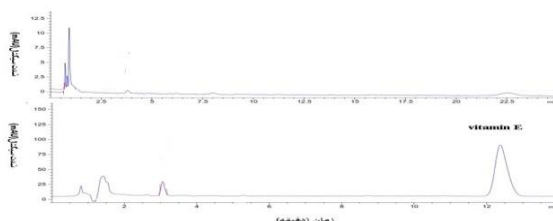
نتایج تجربی حاصل از انجام آزمایش‌های طراحی شده، به وسیله روش ANOVA مورد تجزیه و بررسی قرار گرفتند. براساس نتایج به دست آمده، غلظت و حجم سورفکتانت از فاکتورهای مهم و دارای اثر مثبت بر رویه‌ی پاسخ می‌باشد. بنابراین با کاهش غلظت Brij-35 و همچنین کاهش حجم محلول سورفکتانت بازده استخراج افزایش می‌یابد. غلظت سورفکتانت از این نظر مهم است که می‌تواند امولسیون و فرایند انتقال جرم را تحت تاثیر قرار دهد. با انتخاب غلظت‌های پایین Brij-35، بازده استخراج افزایش یافت. با توجه به نتایج به دست آمده، در غلظت‌های بالاتر، تقریباً جدایی فاز پس از سانتریفیوژ اتفاق نمی‌افتد زیرا با افزایش غلظت سورفکتانت کشش سطحی بین دو فاز، کاهش یافته و باعث افزایش حلالیت قطره استخراج در محلول نمونه و کاهش بازده استخراج می‌شود.

جدول (۲): جدول ضرایب حاصل از طرح فاکتوریل کامل

منبع	درج		F	P
	مجموع مربعات	مجموع مربعات آزاد		
A	۰/۰۵۶۷	۱	۷/۹۸	۰/۰۳۶۹
B	۰/۰۷۴۶	۱	۱/۵۰	۰/۰۲۲۹
C	۰/۰۱۲۸	۱	۱/۸۰	۰/۲۳۷۰
D	۰/۰۲۳۴	۱	۳/۳۰	۰/۱۲۸۸
AB	۰/۰۰۲۱	۱	۰/۳۱	۰/۶۰۳۱
AC	۰/۱۲۰۲	۱	۱/۹۱	۰/۰۰۹۲
AD	۰/۰۰۲۲	۱	۰/۳۱	۰/۶۰۳۱
BC	۰/۰۲۵۰	۱	۳/۵۲	۰/۱۱۹۴
BD	۰/۰۰۵۲	۱	۰/۷۲	۰/۴۳۳۶
CD	۰/۰۰۲۳	۱	۰/۳۳	۰/۵۹۱۹
Total error	۰/۰۳۵۵	۵	۰/۰۰۷۱	
Total (corr.)	۰/۳۶۰۴	۱۵		



شکل (۱): نمودار پارتو حاصل از طرح فاکتوریل کامل



شکل (۳): کروماتوگرام نمونه (A) شاهد، (B) روغن سنتی زیتون حاوی ۰/۱ میلی گرم بر لیتر ویتامین E. شرایط آزمایش: حجم محلول نمونه ۵/۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده، حجم حلال پخش کننده ۳۰/۰۰ میکرو لیتر با غلظت ۰/۱۶ مول بر لیتر، زمان استخراج ۱۵/۰ دقیقه، در طول موج جذبی ۲۱۶ نانومتر به ترتیب برای ویتامین E

جدول (۳): نتایج نمونه های حقیقی برای اندازه گیری ویتامین ویتامین

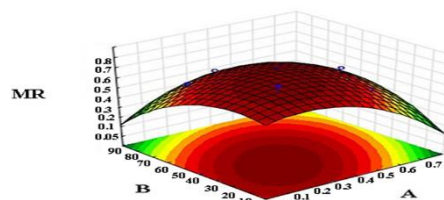
E

نمونه	Vitamin E			
	آنالیت	آنالیت	درصد	RSD
	اندازه	گیری	بازیابی	
	اضافه شده	شده		
	(ng mL ⁻¹)	(ng mL ⁻¹)		
روغن زیتون سنتی	۰	۷/۷۱	-	۴/۶۱
روغن زیتون تجاری	۱۰/۰۰	۱۷/۶۷	۹۹/۶۰	۳/۲۵
روغن زیتون هسته انگور	۱۰۰/۰	۱۰۷/۱۱	۹۹/۴۰	۱/۱۸
روغن زیتون تجاری	۰	۵/۵۷	-	۳/۱۴
روغن زیتون تجاری	۱۰/۰۰	۱۵/۸۳	۱۰۲/۷	۲/۶۳
روغن زیتون تجاری	۱۰۰/۰	۱۰۵/۸۰	۱۰۰/۲۳	۲/۵۱
روغن زیتون تجاری	۰	۳/۶۱	-	۳/۱۲
روغن زیتون تجاری	۱۰/۰۰	۱۲/۵۰	۸۸/۹۰	۲/۱۳
روغن زیتون تجاری	۱۰۰/۰	۱۰۳/۴۹	۹۹/۸۸	۲/۴۳
روغن زیتون تجاری	۰	۲/۹۵	-	۳/۰۴
روغن زیتون تجاری	۱۰/۰۰	۱۲/۶۸	۹۷/۳۰	۱/۸۶
روغن زیتون تجاری	۱۰۰/۰	۱۰۳/۸۱	۱۰۰/۸۶	۳/۱۵
روغن زیتون تجاری	۰	N.D	-	-
روغن زیتون تجاری	۱۰/۰۰	۹/۹۸۳	۹۸/۳	۲/۴۸
روغن زیتون تجاری	۱۰۰/۰	۹۹/۹۱	۹۸/۰	۱/۱۱

با استفاده از ضرایب داده شده ساده ترین مدل برای پیش تغلیظ و اندازه گیری ویتامین E صورت زیر بدست آمد.

$$\text{Response} = 0.319 + 0.443A + 0.00892B - 2.895A^2 + 0.02008AB - 0.000203B^2$$

شکل ۲ منحنی رویه ی پاسخ را برای پیش تغلیظ و اندازه گیری ویتامین E نشان می دهد. همانگونه که در شکل سطح رویه ی نشان داده شده است، در مقدار میانی حجم سورفکتانت، با افزایش غلظت سورفکتانت تا ۰/۱۶ مولار، میزان پاسخ افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر غلظت سورفکتانت میزان این پاسخ کاهش می یابد.



شکل (۲): منحنی سطح رویه ی برای اندازه گیری اندازه گیری ویتامین E

۳-۳ ارقام شایستگی روش

در شرایط بهینه به دست آمده، منحنی کالیبراسیون برای ویتامین E در گستره ۲/۰-۰/۰۸ میلی گرم بر لیتر خطی می باشد. همچنین حد تشخیص روش برای پیش تغلیظ و اندازه گیری ویتامین E ۰/۷۱ نانوگرم بر میلی لیتر بدست آمد. حد کمی روش برای پیش تغلیظ و اندازه گیری ویتامین E ۲/۳۴ نانوگرم بر میلی لیتر بدست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده، فاکتور پیش تغلیظ برای ویتامین E به ترتیب ۱۳۸ با درصد بازیابی ۹۱٪ بدست آمد.

۳-۴ اندازه گیری ویتامین ویتامین E در نمونه های روغن

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی، در اندازه گیری ویتامین های E در نمونه های حقیقی، از این روش برای پیش تغلیظ و اندازه گیری ویتامین E در نمونه های روغن استفاده شد که نتایج در جدول ۳ و شکل ۳ آمده است.

- [4] Goudarzi, N., Farsimadan, S., Chamjangali, M.A., Bagherian, G.A., Development of coupled ultrasound-assisted and reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction before high-performance liquid chromatography for the sensitive determination of vitamin A and vitamin E in oil samples, *j. sep. sci*, **2015**, 38, 1673-1679.
- [5] Hashemi, P., Raeisi, F., Ghiasvand, A.R., Rahimi, A., Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction with central composite design optimization for preconcentration and HPLC determination of oleuropein, *Talanta*, **2010**, 80, 1926-1931.

نتیجه گیری

تکنیک میکرواستخراج مایع مایع پخشی معکوس با کمک فاز غنی شده از سورفکتانت، سریع و ارزان برای پیش تغلیظ و اندازه گیری این ویتامین ها با مقادیر بسیار پایین می باشد. فاکتور پیش تغلیظ بالا و حذف حلال آلی از مزایای اصلی این روش می باشد. با بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند استخراج و رسم منحنی کالیبراسیون و محاسبه ارقام شایستگی حاصل از این روش، مشخص می شود که این روش همراه با اندازه گیری بوسیله کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مجهز به آشکارساز ماوراء بنفش (HPLC-UV) یک شیوه مناسب و حساس با حد تشخیص بسیار پایین برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری همزمان مقادیر بسیار کم این ویتامین ها در نمونه های روغن گیاهی می باشد.

منابع

- [1] Andrés, V., Villanueva, M.J., Tenorio, M.D., Simultaneous determination of tocopherols, retinol, ester derivatives and β -carotene in milk-and soy-juice based beverages by HPLC with diode-array detection, *LWT- Food sci. technol*, **2014**, 58 557-562.
- [2] Chen, L., Liu, Z., et al, Determination of fat-soluble vitamins in food and pharmaceutical supplements using packed-fiber solid phase extraction (PFSPE) for sample preconcentration/clean-up. *Procedia Environ Sci*, **2011**, 8, 588-595.
- [3] Dwyer, J.T., Allison, D.B., Coates, P.M., Dietary supplements in weight reduction, *J Am Diet*, 2005, 168, 80-86.

Development a new method of free organic solvent-reverse phase-dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC and using experimental design for the pre-concentration and quantification of vitamin E in various vegetable oil samples

Sahar Farsimadan, Nasser Goudarzi, Mansour Arab Chamjangali and ghadam ali bagherian

Faculty of chemistry, University of Shahrood, P.O. Box 316, Shahrood, Iran

Abstract:

Application of a new free organic solvent-reverse phase-dispersive liquid-liquid microextraction (FOS-RP-DLLME) procedure is developed for the pre-concentration and quantification of vitamin E in various vegetable oil samples. This microextraction method is based upon transferring the analytes from the oil matrix into the surfactant-rich phase, and for this reason, organic solvents are not used in this procedure. The variables of interest in the FOS-RP-DLLME method are optimized using the chemometrics approaches. Firstly, in the screening experiments, the full factorial design (FFD) is used for selection of the variables that significantly affect the extraction procedure. Then the selected significant variables are optimized using the response surface methodology (RSM) based on the central composite design (CCD). Under the optimum conditions, the linear ranges (LRs) was 0.008-2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for vitamin E. Based on the obtained results, preconcentration factor was 138 with 91.0% of extraction recovery.

*Corresponding author: saharfarsimadan@yahoo.com

تهیه عامل پخت پایه گلیکولی جهت پخت رزین اپوکسی

گیتا فیروزان^{*}، فاطمه دودانگه^۱، حمیدرضا اشجاری^۲، میرسعید سیددراجی^۱، محمدحسین رسولی فرد^۱

۱- ابران، زنجان، دانشگاه سراسری زنجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی
۲- دانشگاه زنجان، مرکز رشد و فناوری‌های دانشگاه زنجان، شرکت کیمیا بسپار کاوش

چکیده: رزین‌های اپوکسی به عنوان یکی از مناسب‌ترین و پرکاربردترین پلیمرهای ترموست با عملکرد بالا در جهان برای صنایع مختلف از جمله صنایع خودروسازی، هوافضا، چسب، سیستم‌های الکترونیکی، رنگ، پوشش‌ها و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. مهم‌ترین جزء در فرآیند پخت این دسته از رزین‌ها، هاردنر مربوط به آن می‌باشد. علاوه بر این یکی از اهداف شیمی سبز، طراحی استراتژی‌های سنتزی بر پایه‌ی مواد زیست‌سازگار می‌باشد که در آن بکارگیری، تولید مواد سمی و محصولات جانبی کاهش می‌یابد. از این‌رو در این پژوهش، هاردنری بر پایه‌ی گلیکول مطابق اهداف شیمی سبز تهیه گردید. جهت بررسی ساختاری عامل پخت تهیه شده، آنالیزهای FT-IR و H-NMR صورت گرفت.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی، عامل پخت پایه گلیکولی، شیمی سبز

مقدمه

رزین اپوکسی گونه‌ای از مواد پلیمری ویسکوالاستیک است که به عنوان یکی از مناسب‌ترین، ارزان‌ترین و در دسترس‌ترین ترموست‌های با عملکرد بالا برای صنایع خودروسازی، هوافضا، چسب، رنگ، پوشش و... مطرح می‌باشد. محصول پلیمری شده‌ی این دسته از مواد، حاصل واکنش بین گروه‌های اپوکسی موجود در رزین اپوکسی با گروه‌های دارای هیدروژن فعال موجود در عامل پخت مورد نظر می‌باشد که باعث ایجاد شبکه‌ای از اتصالات سه بعدی مستحکم می‌گردد [۲،۱].

از مهم‌ترین ویژگی‌های رزین اپوکسی می‌توان به مقاومت شیمیایی، مقاومت در برابر خوردگی، پایداری حرارتی، چسبندگی عالی به سطوح، آبگریزی مناسب، استحکام کششی، جمع‌شدگی کم در هنگام پخت، مقاومت در برابر تنش، جاذب

ضربه و ارتعاش و... در آن اشاره کرد. اما همچنان اپوکسی پخت شده‌ی نهایی دارای ضعف‌هایی از جمله تردی و شکنندگی زیاد بعد از عمل پخت، نفوذ عوامل مخرب محیطی از منافذ پلیمر پخت شده به لایه‌های زیرین، زمان پخت طولانی، وابستگی عمر مفید رزین اپوکسی پخت‌شده به محیط و... می‌باشد [۳].

به منظور استفاده از رزین‌های اپوکسی جهت بهبود خصوصیات اپوکسی پخت شده می‌توان تمهیداتی را قبل از انجام مرحله‌ی پخت لحاظ کرد. در این راستا یکی از اقدامات ممکن، استفاده از عوامل پخت مناسب با طول زنجیره بلندتر، ساختار مولکولی نو و در نتیجه تغییر در اتصالات عرضی رزین پخت شده‌ی اپوکسی است. این امر باعث ایجاد ویژگی‌های متفاوت مکانیکی، شیمیایی، چسبندگی به سطوح، پایداری

۲- روش

برای تهیه‌ی عامل پخت مورد نظر از فرمولاسیون ارائه شده در جدول ۱ استفاده گردید. به این منظور مقدار معینی TETA داخل ظرف واکنش ریخته و در چندین مرحله MEMO-Silane به داخل ظرف اضافه گردید. ضمن اضافه کردن مخلوط حاصل روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و واکنش در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. سپس مقدار معینی PEG600 در چندین مرحله به ظرف واکنش اضافه گردید و واکنش مطابق با شرایط قبل به مدت ۳-۴ ساعت ادامه پیدا کرد. واکنش انجام شده به صورت شماتیک در شکل ۱ قابل مشاهده است.

نتایج و بحث

برای بررسی صحت سنتز عامل پخت مورد نظر، از آن آنالیز FT-IR و H-NMR گرفته شد.

طیف‌های FT-IR سه ماده‌ی اولیه و محصول به دست آمده در هر مرحله، در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. در بررسی طیف آنالیز FT-IR نمونه‌ی TETA و

MEMO-Silane+TETA+PEG600، در هر ۲، پیک‌های مربوط به NH_2 (آمین نوع اول) در 1474 cm^{-1} و NH (آمین نوع دوم) در ناحیه‌ی 1574 cm^{-1} متعلق به TETA ظاهر شده است. پس می‌توان گفت که گروه Si در MEMO-Silane با یکی از گروه‌های NH_2 موجود در TETA واکنش داده است و یک گروه NH_2 برای واکنش با حلقه‌ی اپوکسی رزین همچنان آزاد می‌باشد و NH های موجود در TETA نیز همچنان واکنش نداده باقی مانده‌اند. علت این امر نیز به دلیل میل واکنش پذیری بالاتر NH_2 نسبت به NH است.

حرارتی، آبگریزی، کاهش تردی و شکنندگی و... در محصول نهایی پخت شده خواهد گردید [۴-۶].

عمل پخت در رزین اپوکسی واکنشی است که نیاز به یک ماده‌ی پیش‌برنده دارد. این ماده هاردنر یا عامل پخت نامیده می‌شود. هاردنر ماده‌ای است که به وسیله‌ی ترکیب شدن با رزین اپوکسی بر روی سرعت و کیفیت واکنش پخت و ویژگی‌های نهایی محصول تاثیر مستقیم می‌گذارد [۷].

مقدار بحرانی عامل پخت در فرمولاسیون وابسته به شیمی واکنش درگیر است. نسبت اختلاط رزین و عامل پخت تاثیر بسزایی در خواص مکانیکی محصول دارد [۸].

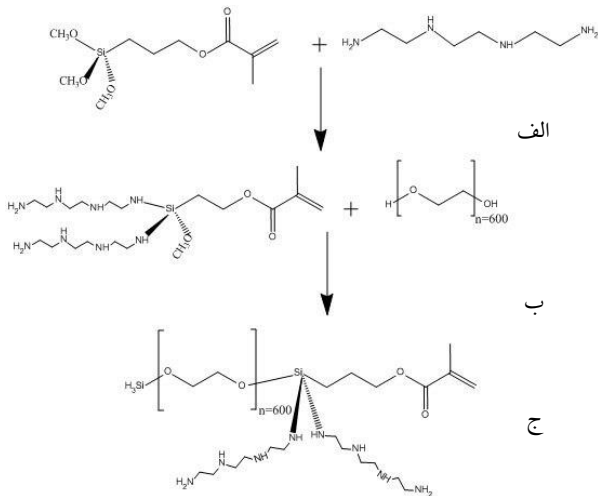
در هنگام واکنش پخت تغییرات فیزیکی و شیمیایی رخ می‌دهد که طی آن مواد از مایع ویسکوز به جامد سخت تبدیل می‌شوند و رزین اپوکسی حاصل، غیر قابل ذوب و انحلال است [۸،۹].

حضور عامل پخت و ایجاد ساختار شبکه‌ای کراسلینک شده باعث افزایش جرم مولکولی و افزایش مقاومت رزین حاصل مانند مقاومت کششی و ... می‌شود [۹]. با توجه به تعریف شیمی سبز در راهکارهای کاهش و جلوگیری از آلودگی زیست محیطی، در این پژوهش سعی شده از ساختار پایه گلیکولی جهت ساخت عامل پختی با سمیت کمتر، فراریت پایین تر و... استفاده شد [۱۰،۱۱].

بخش تجربی

۱- مواد اولیه

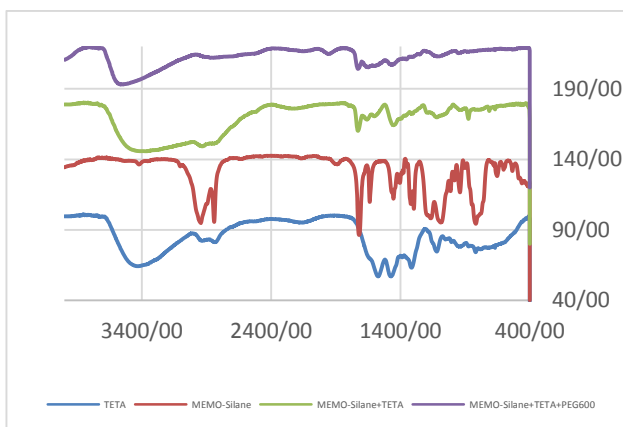
مواد مورد استفاده شامل تری‌اتیلن تتراآمین (TETA)، ۳-تری‌متوکسی سیلیل‌پروپیل متاکریلات (MEMO-Silane) و پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ (PEG600) می‌باشند.



شکل ۱- الف) واکنش MEMO-Silane با TETA (ب) واکنش MEMO-Silane + TETA با PEG600 (ج) محصول نهایی عامل پخت

نام ماده	نسبت مولی	مقدار (گرم)
مواد مصرف شده در تهیهی عامل پخت پایه گلیکولی		
TETA	۳	۴.۶
MEMO-Silane	۱	۲.۴۸
PEG600	۱	۶

جدول ۱- مقادیر مورد استفاده برای پخت رزین اپوکسی



شکل ۲: طیف FT-IR نمونه‌های سنتز شده

در بررسی طیف FT-IR نمونهی MEMO-Silane + TETA، پیک ظاهر شده در ناحیهی 874 cm^{-1} نشان دهندهی ایجاد پیوند بین گروه NH در TETA با گروه Si در MEMO-Silane است. علاوه بر آن، طیف‌های H-NMR مواد اولیه و محصول به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. در بررسی طیف H-NMR مربوط به TETA، پیک ظاهر شده در ناحیهی $1/49 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به هیدروژن‌های گروه NH_2 می‌باشد که در طیف مربوط به MEMO-Silane + TETA شدت این پیک به دلیل درگیر شدن هیدروژن‌های موجود در NH_2 با TETA کم شده است.

در طیف MEMO-Silane + TETA + PEG600 شدت پیک هیدروژن‌های باقی مانده بر روی MEMO-Silane + TETA پس از درگیر شدن هیدروژن‌ها با گروه‌های هیدروکسیل PEG600 کم شده است که نشان دهندهی صحت تشکیل MEMO-Silane+TETA+PEG600 می‌باشد.

در طیف مربوط به MEMO-Silane پیک ظاهر شده در $3/40 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های متوکسی می‌باشد که در طیف MEMO-Silane + TETA شدت این پیک کاهش یافته است که نمایانگر جایگزینی (ترک) گروه‌های متوکسی MEMO-Silane با گروه‌های NH_2 ی TETA است.

در بررسی طیف MEMO-Silane + TETA + PEG600 کاهش دوباره‌ی شدت پیک ظاهر شده در $3/48 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های متوکسی در

MEMO-Silane بود، نشان دهندهی برهم کنش گروه‌های هیدروکسی PEG600 با MEMO-Silane و حذف گروه‌های متوکسی از MEMO-Silane می‌باشد.

[2] Petrie, E.,; Epoxy adhesive formulations *McGraw Hill Professional*, 2005, 27-40.

[3] Pinto, D., Bernardo, L., Amaro, A. and Lopes, S.,; Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement—A review *Construction and Building Materials*, 2015, 95, 506-524.

[4] Pineda, A.F.E., Garcia, F.G., Simões, A.Z. and da Silva, E.L.,; Mechanical properties, water absorption and adhesive properties of diepoxy aliphatic diluent-modified DGEBA/Cycloaliphatic amine networks on 316L stainless steel *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2016, 68, 205-211.

[5] Baruah, P. and Karak, N.,; Bio-based tough hyperbranched epoxy/graphene oxide nanocomposite with enhanced biodegradability attribute *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129, 26-33.

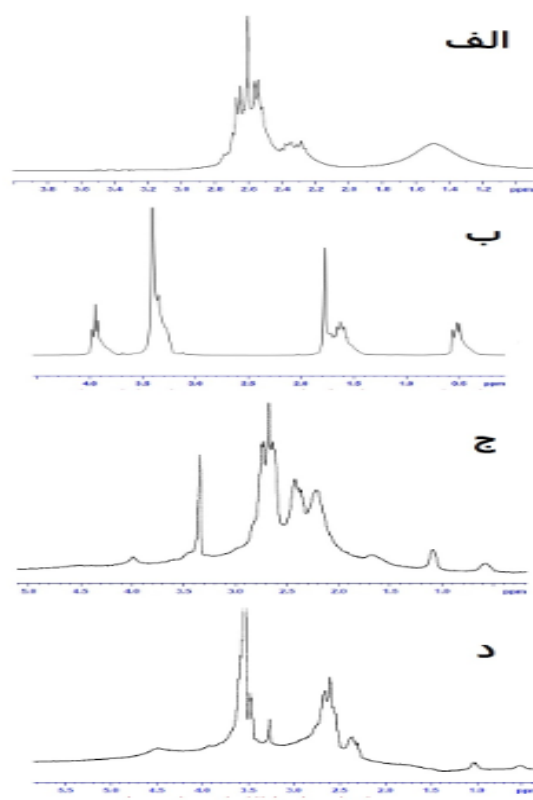
[6] Takahashi, A., Ohishi, T., Goseki, R. and Otsuka, H.,; Degradable epoxy resins prepared from diepoxide monomer with dynamic covalent disulfide linkage *Polymer*, 2016, 82, 319-326.

[7] ایامی بدرلو، سمیه؛ میرمحسنی، عبدالرضا؛ نیایی، علیقلی؛ بررسی اثر نوع و میزان عوامل پخت بر شرایط بهینه پخت رزین-های ۲ جزئی (نظیر اپوکسی و پلی اورتان) با توجه به خواص مکانیکی حاصل، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد دانشگاه تبریز، ۱۳۹۲

[8] Unnikrishnan, K.P. and Eby Thomas, T., *Studies on the toughening of epoxy resins* (Doctoral dissertation, Department of Polymer Science and Rubber Technology), 2006, 26-29

[9] Sulaiman, S., Yunus, R., Ibrahim, N.A. and Rezaei, F., Effect of hardener on mechanical properties of carbon fibre reinforced phenolic resin composites. *Journal of Engineering Science and Technology*, 2008, 3(1), 79-86.

[۱۰] شاهی بیگباغی، جهان؛ عباسی، مصطفی؛ شاهی بیگباغی، منوچهر؛ ارزیابی چگونگی سنتز مواد شیمیایی در راستای اهداف شیمی سبز برای محیط زیست امن و پایدار، اولین کنفرانس



شکل ۳: طیف H-NMR نمونه‌های سنتز شده

نتیجه‌گیری

عامل پخت TETA با استفاده از MEMO-Silane و PEG600 اصلاح گردید. طیف‌سنجی‌های FT-IR و H-NMR نشان دادند که پس از واکنش TETA با MEMO-Silane کاهش شدت پیک هیدروژن‌های NH₂ در TETA و همچنین شدت پیک هیدروژن‌های باقی‌مانده بر روی MEMO-Silane + TETA پس از درگیر شدن هیدروژن‌ها با گروه‌های هیدروکسیل PEG600 کم شده است که نشان‌دهنده‌ی برهم‌کنش TETA و MEMO-Silane با PEG600 می‌باشد.

منابع

[1] Wei, J., Atif, R., Vo, T. and Inam, F.,; Graphene Nanoplatelets in Epoxy System: Dispersion, Reaggregation, and Mechanical Properties of Nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015.

علمی پژوهشی راهکارهای توسعه و ترویج آموزش علوم در

ایران، ۱۳۹۴

[11] Chen, J., Spear, S.K., Huddleston, J.G. and Rogers, R.D., Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *Green Chemistry*, 2005, 7(2), 64-82.

Synthesis of glycol based hardener for curing epoxy resin

**Gita Firouzan^{*a}, Fatemeh Dodangeh^a, Hamidreza Ashjari^b, Mir Saeed Seyed Dorraji^a,
Mohammad Hossein Rasoulifard^a**

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran

^b kimia baspar kavosh, Zanjan technology incubator, University of Zanjan, Iran

Abstract:

Epoxy resin is one of the most adaptable and universal high performance thermosets available and has been widely used in aerospace, automotive, electronic systems, adhesives, paints, etc. The most important component in the curing process of this type of resin, is the related hardener to it. In addition, one of the aims of green chemistry is based on synthetic biocompatible strategies in that the use, production of toxic substances and byproducts reduce. Therefore, in this research, glycol-based hardener was prepared in accordance with the objectives of green chemistry. The FT-IR and H-NMR analysis were performed to investigate the structure of the curing agent.

Keywords: epoxy resin, glycol based hardener, green chemistry

مطالعه حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ از محلولهای آبی توسط نانو اکسید

روی به روش سطح پاسخ

پروین غریبانی

استاد یار شیمی، گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: یکی از مصارف مهم مواد رنگی، صنعت نساجی است که حدود ۷۵٪ مواد رنگی تولید شده در جهان در رنگرزی کالاهای نساجی، چرم و کاغذ به کار می‌رود. در این تحقیق از نانو ذرات اکسید روی برای حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ از محلولهای آبی با استفاده از طراحی آزمایش استفاده شد. اثر متغیرهای مستقل از جمله زمان تماس، دوز جاذب و غلظت رنگزا بر عملکرد پاسخ با روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی ترکیب مرکزی CCD مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنالیز واریانس ANOVA برای آنالیز پاسخها استفاده شد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه، نانو ذرات اکسید روی، پتانسیل موثری در حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ دارند.

واژه های کلیدی: رنگزای مستقیم قرمز ۸۱، نانو ذرات اکسید روی، روش سطح پاسخ

مقدمه

بی‌هوازی گردند [۸]. رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ (DR81) جزء گروه

رنگزای سنتزی بوده و به دلیل وجود حلقه های بنزنی در ساختار آن موجب سمی بودن و ماندگاری آن در محیط می‌باشد که در صورت عدم تصفیه باعث صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست میشود. طراحی آزمایشها به روش سطح (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک های آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می‌رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار دارد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایشها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد هستند. روش رویه پاسخ کمکی مضاعف برای یافتن حالت بهینه‌ی فاکتورها می‌باشد و نشان دهنده چگونگی تأثیر فاکتورها بر نتایج آزمایشهاست. در این روش پاسخ به صورت یک رویه‌ی یکپارچه ارائه می‌شود. و از یک چند جمله‌ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می‌گردد [۹]. هدف اصلی این مقاله استفاده از نانو ذرات روی اکسید (ZnO) برای حذف

صنایع رنگرزی و نساجی یکی از مصرف کنندگان آب به شمار می‌روند و مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می‌شود [۱-۲]. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند [۳]. مواد رنگزای آلی به علت استفاده‌ی وسیع و گسترده، توانایی در تشکیل آمینهای آروماتیک سمی و سرعت پایین حذف توسط روش‌های هوازی، از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت هستند [۴]. در صورتی که پساب‌های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می‌توانند اکوسیستم آبی را بطور نامطلوبی تحت تأثیر قرار دهند [۵]. در حدود ۶۰-۵۰ درصد مواد رنگزای تولیدی در جهان شامل مواد رنگزای آزو و ۱۰-۸ درصد آنها شامل مواد رنگزای تری آریل متان میباشد [۶-۷]. مواد رنگزای آزو به دلیل داشتن ساختمان آروماتیکی در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و نیز میتوانند اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های

سطح بر روی درصد حذف DR81 بررسی شد که نوع طراحی بصورت طراحی مرکب مرکزی بود. رنج این ۴ متغیر در ۵ سطح به نرم افزار داده شده و ۳۰ آزمایش برای تعیین مقادیر بهینه این متغیرها در جذب سطحی پیشنهاد شد. کیفیت مدل بکار رفته با استفاده از ضریب تعیین (R^2) ارزیابی می شود و نرم افزار طراحی آزمایش برای ارزیابی رگرسیون و آنالیزهای گرافیکی نتایج بدست آمده بکار می رود [۱۱].

نتایج و بحث

از داده های تجربی برای محاسبه ضرایب معادله چند جمله ای درجه دوم استفاده شد. رابطه تجربی زیر مابین پاسخ و متغیرهای مستقل بدست آمد.

$$R = +29.03 - 7.38A - 2.17 + 0.170C + 2.76D + 3.95 AB + 0.84 AC - 0.83 AD + 0.64BC - 3.19 BD - 0.56CD + 2.90A2 + 3.31B2 - 0.257C2 + 0.98D2$$

در این معادله R، درصد حذف رنگزا DR81 میباشد. ضرایب پارامترهای A, B, C, D از رگرسیون تأثیرات خطی، ضرایب اثر متقابل پارامترهای (AC, BC, AB, CD) از رگرسیون تأثیرات برهمکنش پارامترها و ضرایب A², B², C², D² از رگرسیون تأثیرات توان ۲ بدست می آیند. ارزیابی آماری معادله فوق با انجام F-test و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح صورت گرفته و نتیجه آن در جدول ۱ آورده شده است. داده های ANOVA دقت این مدل درجه دوم را تایید می کند. پارامتر F معیاری از انحراف داده ها از مقدار میانگین است. بطور کلی برای مدلی که نتیجه های آزمایش را با موفقیت پیشگویی می کند، مقدار F بطور معمول بسیار بالا است و مقدار P < 0.005 به معنی معنی دار بودن مدل است. مقدار F برای این مدل ۳۴/۷۷ بود که نشان می دهد مدل بطور کامل معنی دار است. در این مدل پارامترهای خطی A, B و پارامتر درجه دوم A² به همراه پارامترهای متقابل AB از پارامترهای شاخص مدل هستند. از سویی مقدار پارامتر $R^2_{adj} = 0.945$ و $R^2_{Pred} = 0.9234$ در تطابق است که نشان دهنده دقت مدل است. هرچه این مقدار به ۱ نزدیک تر باشد ارتباط بهتری بین نتیجه های آزمایشگاهی و محاسبه شده وجود دارد. از نمودارهای دو بعدی برای بررسی نقش هر فاکتور و تاثیر متقابل

رنگ مستقیم قرمز ۸۱ از محلولهای ابی است. در این مطالعه از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ جهت مطالعه اثر پارامترهای کلیدی مثل دوز جاذب، غلظت DR81، زمان و pH در حذف رنگزا DR81 استفاده شده است.

بخش تجربی

رنگ مستقیم قرمز ۸۱ از کارخانه رنگرزی ارسباران اردبیل و بقیه مواد مصرفی از کارخانه مرک المان خریداری شدند. غلظت رنگ در هر لحظه با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل DR5000-15V امریکا اندازه گیری شد. آزمایشات جذب سطحی رنگزا DR81 بر روی ZnO در یک سیستم ناپیوسته به صورت زیر انجام گرفت: پس از تهیه محلول DR81 با غلظت های متفاوت، محلول را داخل ارلن مایر ریخته و pH محلول تنظیم شد. سپس بر روی محلول، جاذب اضافه شده و محلول در مدت زمانهای مشخص هم زده شد... پس از اتمام زمان مشخص، عملیات همزدن متوقف و پس از سانتریفیوژ، میزان جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ثبت شد. درصد حذف و ظرفیت جذب در لحظه تعادل و در هر لحظه به ترتیب با استفاده از معادله های ۱-۳ محاسبه شدند [۱۰].

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

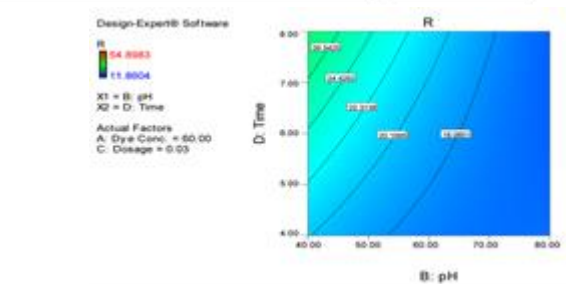
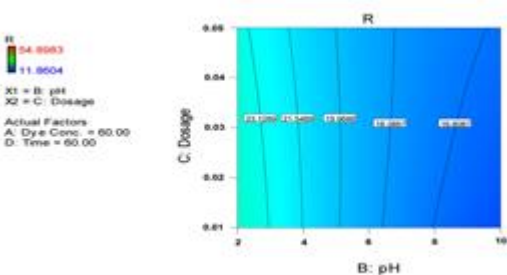
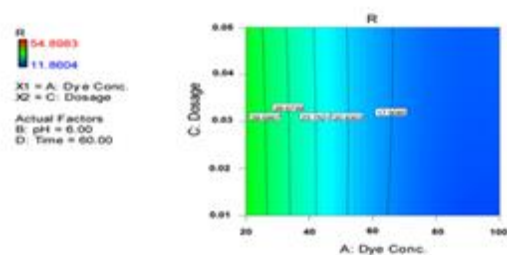
(1)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

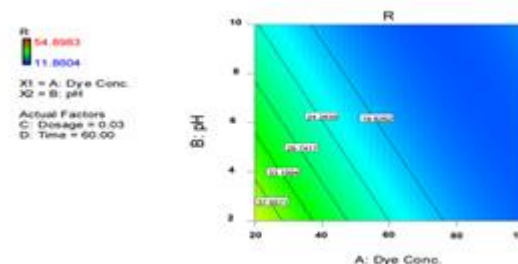
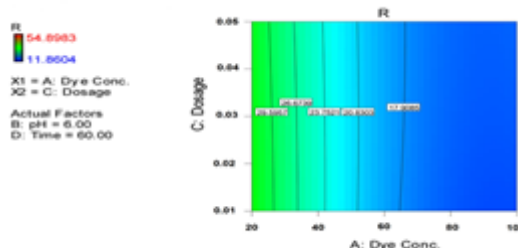
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (3)$$

طراحی آزمایش

در این تحقیق اثر ۴ فاکتور مقدار جاذب (۰/۰۵-۰/۱-۰/۱۰-۰/۵۰ گرم بر میلی لیتر)، غلظت DR81 (۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲) و زمان (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ دقیقه) در ۵



آنها روی حذف DR81 استفاده شد CCD اثر هر فاکتور مطالعه شده بر روی پاسخ مشاهده شده را توصیف می کند. شکل ۱ اثرات متقابل مابین متغیرهای مستقل را روی کارایی جذب سطحی رنگ به صورت نمودارهای سطح سه بعدی نشان می دهد. این نمودارها به صورت تابعی از دو فاکتور رسم شده اند در حالیکه دو فاکتور دیگر ثابت نگه داشته شده اند. همانطور که مشاهده می شود جذب سطحی رنگ DR81 به طور چشمگیری تحت تاثیر غلظت رنگ و pH است که به خوبی با نتایج بدست آمده هم خوانی دارد ($p < 0.0001$ ، جدول ۱). شکل ۱ اثرات متقابل غلظت رنگ، pH، زمان و دوز جاذب را در جذب سطحی رنگ DR81 نشان می دهد.



شکل ۱: تاثیرات متقابل غلظت رنگ، زمان، pH و دوز جاذب در حذف رنگ قرمز ۸۱

مطابق شکل ۱ با افزایش غلظت DR81 درصد حذف آن کاهش میابد. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت محلول نسبت سایت های خالی جاذب به مقدار رنگ کم می شود و بنابراین درصد کمتری از آن قابل جذب خواهد بود. یکی از پارامترهای مهم در فرایندهای جذب سطحی pH محلول است. زیرا pH محلول خصوصیات بار جاذب را تحت تأثیر قرار می دهد. مطابق شکل بیشترین درصد حذف رنگ در $pH = ۲$ اتفاق افتاده است. با افزایش pH محلول رنگ، سطح جاذب دارای بار منفی می شود. از آنجاییکه رنگ یک رنگ آیونی است لذا در pH های بالا دافعه الکترواستاتیک مابین رنگ و جاذب باعث کاهش درصد حذف رنگ خواهد شد. در واقع ماهیت آنیونی آلانده از یک سو و افزایش pH محیط از طرف دیگر باعث تجمع بارهای الکتریکی منفی روی

aqueous solution in the presence of granular activated carbon, *Dyes Pigments* 75 (2007) 426–431.

[4] S. Scalsese, I. Nicotera, D. D'Angelo, S. Filice, S. Libertino, C. Simari, K. Dimos, V. Privitera, Cationic and anionic azo-dye removal from water by sulfonated graphene oxide nanosheets in Nafion membranes, *New J. Chem.* 40 (2016) 3654–3663.

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

[6] A. Matilainen, M. Sillanp, Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes: review, *Chemosphere* 80 (2010) 351–365.

[7] C. A. Martinez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B-Environ.* 87 (2009) 105-145.

[8] D.W. Rangnekar, P.V. Tagdiwala, Synthesis of azo dyes from 6-amino-2-methoxy- quinoxaline and their use as disperse dyes for polyester fibres, *Dyes Pigments*, 8(1987)151-156.

[9] S. Allahveran, A. Mehrizad, Polyaniline/ZnS nanocomposite as a novel photocatalyst for removal of Rhodamine 6G from aqueous media: Optimization of influential parameters by response surface methodology and kinetic modeling, *J. Mol. Liq.* 225(2017) 339-346.

[10] X. Liu, F. Wang, S. Bai, Kinetics and equilibrium adsorption study of p-nitrophenol onto activated carbon derived from walnut peel, *Water Science and Technology* 72(2015) 2229-2235.

[11] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, E. Alipanahpour Dil, Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe nanoparticle-loaded activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry*, 34 (2017) 1-12.

سطح جاذب شده است، و راندمان حذف رنگ مستقیم قرمز ۸۱ کم می گردد [۱۱]. از طرفی با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش مساحت سطح ویژه تعداد جایگاه های فعال موجود بر روی جاذب افزایش یافته و در نتیجه، درصد جذب سطحی رنگ بالا می رود. همچنین با افزایش زمان تماس نیز به علت افزایش برخورد جاذب با جذب شونده درصد حذف افزایش می یابد. نتایج تجربی و پیش بینی شده حذف رنگ DR81 در شرایط بهینه بصورت زیر بدست آمد

(Dye Conc.: 50 mg/L; pH=3; Dosage= 0.04 g/50mL; Time=100 min.)
۵۸/۷۱٪ و ۶۵/۸۷٪. به ترتیب منجر به حذف از رنگ شد. مشاهده شد که نتایج تجربی در توافق خوبی با نتایج پیش بینی شده بوسیله مدل با خطای نسبی کمی (۰/۱۷٪) است. این نشان می دهد که مدل به نحو موثری می تواند برای پیش بینی درصد حذف رنگهای انیونی تحت شرایط آزمایشگاهی بکار رود.

نتیجه گیری

در این تحقیق میزان حذف رنگ DR81 با روش RSM مطالعه شد. بعد از طراحی آزمایش با استفاده از CCD، شرایط بهینه برای جذب رنگزا DR81 بر روی جاذب (Dye Conc.: 50 mg/L; pH=3; Dosage= 0.04 g/50mL; Time=100 min) بدست آمد. بر طبق نتایج مدل پیشنهادی صحیح و مناسب بود. در شرایط بهینه درصد حذف رنگزا DR81 در حدود ۶۵/۸۷٪ بدست آمد که با نتایج پیش بینی شده درصد حذف رنگزا ۵۸/۷۱٪ تطابق خوبی داشت.

منابع

[1] F. Guzel, H. Saygili, G.A. Saygili, F. Koyuncu, Adsorption Kinetics of Cupric Ions on Mixture of Modified Corn Stalk and Modified Tomato Waste, *J. Mol. Liq.* 194 (2014) 130-140.

[2] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, Q. Xu, Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *J. Chem. Eng.* 259 (2015) 53-61.

[3] Ş. Gül, Ö. Özcan, O. Erbatur, Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in

جدول ۲: آنالیز واریانس

مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع
<۰/۰۰۰۱	۳۴/۷۷	۲۳۴/۹۹	۱۴	۳۲۸۹/۸۳	مدل
<۰/۰۰۰۱	۲۴۴/۱۶	۱۶۵۰/۱۴	۱	۱۶۵۰/۱۴	غلظت رنگ = A
<۰/۰۰۰۱	۵۹/۶۹	۴۰۳/۴۳	۱	۴۰۳/۴۳	B=PH
۰/۸۸۲۱	۰/۰۲۳	۰/۱۵	۱	۰/۱۵	مقدار جاذب = C
۰/۰۰۲۲	۱۳/۶۲	۹۲/۰۵	۱	۹۲/۰۵	D= زمان
<۰/۰۰۰۱	۵۱/۳۹	۳۴۷/۳۱	۱	۳۴۷/۳۱	AB
۰/۵۰۶۸	۰/۴۶	۳/۱۳	۱	۳/۱۳	AC
۰/۳۷۰۴	۰/۸۵	۵/۷۶	۱	۵/۷۶	AD
۰/۳۴۰۲	۰/۹۷	۶/۵۶	۱	۶/۵۶	BC
۰/۰۰۳۹	۱۱/۶۰	۷۸/۴۱	۱	۷۸/۴۱	BD
۰/۳۲۲۷	۱/۰۵	۷/۰۷	۱	۷/۰۷	CD
<۰/۰۰۰۱	۹۸/۵۵	۶۶۶/۰۳	۱	۶۶۶/۰۳	A ²
۰/۰۴۰۵	۵/۰۳	۳۳/۹۸	۱	۳۳/۹۸	B ²
۰/۸۶۲۷	۰/۰۳۱	۰/۲۱	۱	۰/۲۱	C ²
۰/۶۲۳۹	۰/۲۵	۱/۶۹	۱	۱/۶۹	D ²
		۶/۷۶	۱۵	۱۰۱/۳۸	باقیمانده
۰/۰۷۴	۳/۸۷	۸/۹۸	۱۰	۸۹/۷۹	LOF
		۲/۳۲	۵	۱۱/۵۹	خطای خالص
			۲۹		Cor total

$$R^2 = ۰/۹۲۳۴$$

$$R^2_{adj} = ۰/۹۴۵$$

Study of Direct Red 81 Dyes from aqueous solutions by zinc oxide nanoparticles using Response Surface Methodology

Parvin Gharbani

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

Abstract:

Textile industry is one of the largest consumers of dyes. Approximately 75% of global dye production is used for dyeing textile, leather, and paper products. In this research, Zinc oxide nanoparticles was applied to remove of Direct red 81 dye from aqueous solutions using Response Surface Methodology. The effect of independent variables including contact time, solution pH, adsorbent dosage and the concentration of dyes on response performance with response to surface methodology based on Central Composite Designs. ANOVA was applied to analyse the responses. Results show that the Zinc oxide nanoparticles has a great potency in removal of direct red 81 dye.

Keywords: Direct red 81 dye; Zinc oxide nanoparticles; Response Surface Methodology

*Corresponding author: Parvingharbani@yahoo.com; p-gharabani@iau-ahar.ac.ir

پلیمریزاسیون حرارتی استایرن آغاز شده با برم مولکولی: اثر حضور مقدار کمی تتراهیدروفوران یا آب بر سازوکار، سینتیک و وزن مولکولی

مجتبی ارباب^۱، مهدی عبداللهی*

۱- گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، پلیمریزاسیون حرارتی استایرن (St) در حضور برم مولکولی (Br_2) با افزودن مقدار کمی تتراهیدروفوران (THF) یا آب (H_2O) مورد بررسی قرار گرفت. پلیمریزاسیون حرارتی در گستره دمایی از $35^{\circ}C$ تا $130^{\circ}C$ انجام شد و تاثیر دما بر روی سینتیک واکنش و وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلی استایرن بدست آمده مورد مطالعه قرار گرفت. اثر حضور THF و H_2O نیز بر سینتیک واکنش بررسی شد و نتایج جالب توجهی بدست آمد. نتایج وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی بدست آمده از کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مربوط به پلی استایرن تولیدی در پلیمریزاسیون حرارتی استایرن و برم مولکولی در حضور THF و H_2O نشان داد که پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی به واسطه حضور مقدار کمی THF یا H_2O با سازوکار کاتیونی پیش می رود و این بدان معناست که THF و H_2O نقش کوکاتالیست را در واکنش بر عهده دارند.

واژه های کلیدی: پلیمریزاسیون کاتیونی، کوکاتالیست THF و H_2O ، پلیمریزاسیون حرارتی استایرن، برم مولکولی

مقدمه

پلیمریزاسیون با سازوکار کاتیونی پیش می رود. گاش و همکارانش [۶] نشان دادند غلظت های پایین برم مولکولی ($0.008-0.06$ مولار) را می توان به عنوان آغازگر رادیکالی نوری در پلیمریزاسیون نوری متیل متاکریلات استفاده کرد. هوالی و همکارانش [۷] از برم مولکولی به همراه آهن با ظرفیت صفر در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) استفاده کردند و بدون استفاده از آغازگرهای رایج با استفاده از شروع حرارتی استایرن توسط دما پلیمریزاسیون را به صورت کنترل شده پیش بردند.

در اینجا قصد بر این است که پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی با افزودن مقدار کمی از عواملی همچون THF یا H_2O مورد بررسی قرار گیرد و در صورت امکان، سازوکار واکنش تعیین گردد. اثر دما نیز روی سینتیک و وزن مولکولی مورد بررسی قرار گیرد.

در بسیاری از موارد، شروع پلیمریزاسیون با استفاده از آغازگرهای شیمیایی (پراکسیدها و هیدروپراکسیدها) انجام می شود اما استایرن، متیل استایرن و متیل متاکریلات این قابلیت را دارند که در اثر حرارت تجزیه شوند و رادیکال ایجاد کنند و پلیمریزاسیون را آغاز نمایند [۱]. هالوژنها در شیمی و شیمی پلیمر کاربرد فراوانی دارند و به عنوان واکنش دهنده یا کاتالیزور برای سنتز مونومر و پلیمر استفاده می شوند [۲-۴]. تریفان و همکاران [۵] با افزودن مقدار کافی (حدود ۲۰ درصد یا بیشتر) از بلورهای ید به استایرن بدون هیچ گونه تحریک خارجی مشاهده کردند که واکنش شدت می گیرد و درجه حرارت به سرعت به نقطه جوش استایرن می رسد و ابرهایی از بخار ید و کف قابل توجهی تشکیل می شود. آنها دریافتند که

آوردن تبدیل واکنش با زمان، این واکنش در زمان‌های مشخص انجام شد. پس از انجام واکنش در زمان مورد نظر، جهت اختتام پلیمریزاسیون ظرف واکنش درون مخلوط آب و یخ قرار گرفت و برای اندازه‌گیری تبدیل واکنش به روش وزن سنجی، مقدار کافی از نمونه خشک شد. به منظور توقف واکنش و جلوگیری از واکنش‌های جانبی در طولانی مدت، مقدار ۱ mL از محلول ۱ درصد وزنی HQ در THF به نمونه‌ها اضافه شد و نمونه خشک شده برای انجام آزمون‌های شناسایی GPC و NMR استفاده شد. اطلاعات مربوط به واکنش‌های انجام شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- اطلاعات مربوط به واکنش‌های انجام شده در تحقیق حاضر

ملاحظات	دما (°C)	[St] ₀ : [Br ₂] ₀	شماره واکنش
در حضور THF	۱۳۰	۲۰۰:۱	S1
در حضور THF	۱۲۰	۲۰۰:۱	S2
در حضور THF	۱۱۰	۲۰۰:۱	S3
در حضور H ₂ O	۱۱۰	۲۰۰:۱	S3'
در حضور THF	۱۰۰	۲۰۰:۱	S4
در حضور THF	۳۵	۲۰۰:۱	S5

نتایج و بحث

به منظور بررسی سازوکار پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم با افزودن مقدار بسیار کمی از THF یا H₂O، واکنش در دماهای مختلف انجام شد و اثر دما بر روی جرم مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۱، منحنی تغییرات وزن مولکولی با دما برای سه نمونه رسم شده است. با توجه به این منحنی، کاهش دما از ۱۳۰°C به ۳۵°C منجر به افزایش وزن مولکولی از ۹۷۲ gr/mol به ۳۲۲۶۱ gr/mol می‌شود که بسیار قابل توجه است.

بخش تجربی

مونومر استایرن^۱ (St) (مرک، خلوص بالای ۹۹ درصد) قبل از استفاده تحت خلأ توسط دستگاه روتاری اوپراتور^۲ تقطیر و خالص‌سازی شد. مونومر آماده شده در ظروف مناسب درون یخچال در دمای ۴- درجه سانتیگراد نگهداری شد. همچنین برای اطمینان از عدم جذب رطوبت هنگام نگهداری آن در یخچال، به مقدار کافی الک مولکولی^۳ (مرک، دارای اندازه حفرات ۳ آنگستروم که برای جذب رطوبت استفاده می‌شوند) درون ظروف ریخته شد و درب ظروف توسط درپوش لاستیکی درزبندی شد و با استفاده از درپوش فلزی پرس گردید. برم مولکولی^۴ (Br₂) (مرک، خلوص بالای ۹۹ درصد) بدون خالص‌سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفت. تترا هیدروفران (THF) (مرک، خلوص بالای ۹۹ درصد) و آب مقطر با TDS=1 و رسانایی ۱,۶ μS به عنوان افزودنی مورد استفاده قرار گرفتند. از هیدروکینون^۵ (HQ) (آلدریچ، خلوص بالای ۹۹ درصد) به عنوان بازدارنده پلیمریزاسیون رادیکالی استفاده شد.

مونومر وزن شده به ظرف واکنش (ظروف شیشه‌ای درب‌دار) مجهز به همزن مغناطیسی افزوده شد و درب ظرف واکنش توسط واشر لاستیکی از جنس سیلیکون درزبندی شد و درب ظرف واکنش محکم بسته شد. محیط واکنش به وسیله دمیدن نیتروژن (به مدت حداقل ۳۰ دقیقه) هوازدايي شد. به دلیل فراريت بالای برم مولکولی و به منظور جلوگیری از خروج آن‌ها از ظروف شیشه‌ای در حین عملیات هوازدايي، برم مولکولی با مقدار بسیار کم (trace) THF یا H₂O مخلوط گردید و پس از هوازدايي کردن محیط واکنش توسط سرنگ هامیلتون ۲۵ میکرولیتری به استایرن افزوده شد. پس از انجام هوازدايي، شیشه واکنش درون حمام روغن با دمای معین قرار داده شد. به منظور بررسی سازوکار پلیمریزاسیون و بدست

¹ Styrene

² Rotary evaporator

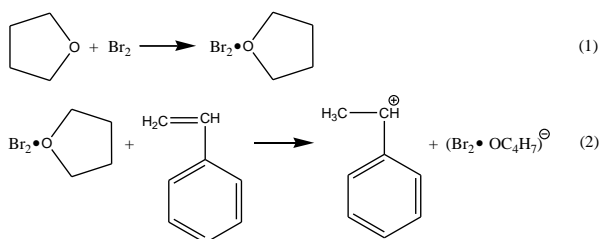
³ Molecular sieve

⁴ Bromine

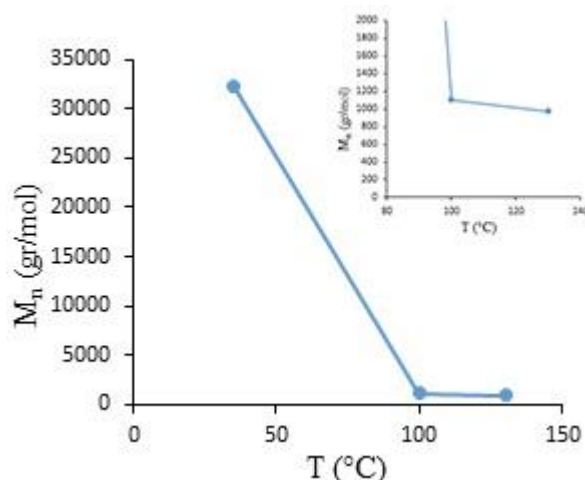
⁵ Hydroquinone

پلیمریازسیون کاتیونی توسط عوامل الکترون دوست مانند اسیدهای هالویدریک (HCl، HBr و غیره)، H₂SO₄، HClO₄ و غیره آغاز می‌شود. اسیدهای لوئیس که بنا به تعریف پذیرنده الکترون هستند و ترکیباتی که قادر به تولید یون‌های کربانیوم می‌باشند نیز می‌توانند پلیمریازسیون کاتیونی را آغاز کنند. AlCl₃، SnCl₄، BF₃، TiCl₄، AgClO₄، I₂ و Br₂ نمونه هایی از اسیدهای لوئیس هستند. آغازگرهای اسید لوئیس به یک کوکاتالیزور مانند H₂O یا ترکیبات هالوژن دار آلی نیاز دارند. در واقع واکنش‌های شروع توسط اسیدهای لوئیس یا به یک دهنده پروتون نیاز دارند و یا در حضور یک دهنده پروتون مانند آب، الکل و اسیدهای آلی سریع تر انجام می‌شوند.

برم مولکولی اسید لوئیس است که برای شروع به یک پروتون دهنده نیاز دارد و در اینجا حضور تتراهیدروفوران (THF) در واکنش به عنوان پروتون دهنده عمل می‌کند و با برم مولکولی تشکیل کمپلکس می‌دهد [۸]. همانطور که در واکنش‌های (۱) و (۲) آمده است، کمپلکس Br₂ و THF با مونومر استایرن وارد واکنش می‌شوند و کربوکاتیون را تشکیل می‌دهند. کربوکاتیون تشکیل شده می‌تواند پلیمریازسیون را با سازوکار کاتیونی پیش ببرد. دما پارامتری است که روی پایداری کربوکاتیون تاثیرگذار است و کاهش دما باعث پایداری شدن کربوکاتیون و در نتیجه باعث افزایش درجه پلیمریازسیون (X_n) و وزن مولکولی پلیمر می‌گردد.

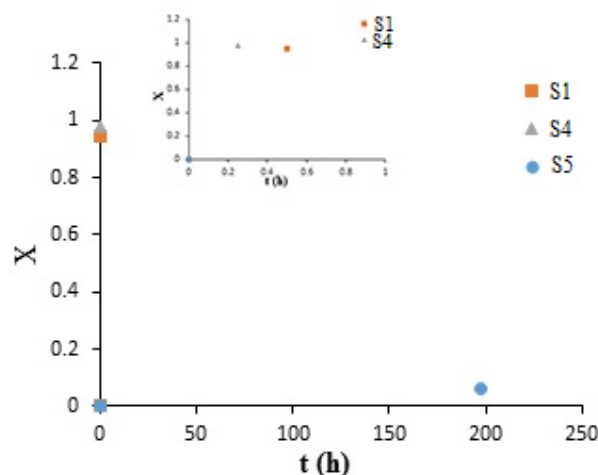


آب نیز برای این سیستم نقش پروتون دهنده را ایفا می‌کند و با برم مولکولی تشکیل کمپلکس می‌دهد [۸] و مانند THF و Br₂ کربوکاتیون را تشکیل می‌دهند و پلیمریازسیون را با سازوکار کاتیونی پیش می‌برند. تفاوت H₂O و THF در پایداری



شکل ۱ تغییرات وزن مولکولی با دما در واکنش با نسبت مولی استایرن به برم مولکولی برابر ۲۰۰ به ۱

با توجه به داده‌های سینتیکی (شکل ۲) نیز می‌توان مشاهده کرد که با کاهش دما از ۱۳۰°C به ۳۵°C سرعت واکنش به صورت قابل توجهی کاهش می‌یابد و این امر باعث افزایش درجه پلیمریازسیون (X_n) و در نتیجه افزایش وزن مولکولی می‌گردد. این رفتار در مورد پلیمریازسیون با سازوکار کاتیونی صدق می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار پلیمریازسیون حرارتی استایرن و برم مولکولی در حضور THF یا H₂O به صورت کاتیونی است.



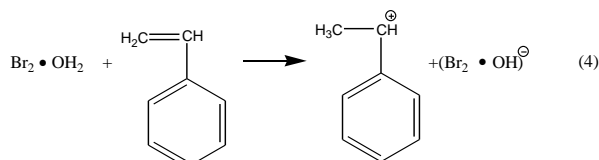
شکل ۲ تبدیل بر حسب زمان مربوط به پلیمریازسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی با نسبت مولی استایرن به برم مولکولی برابر ۲۰۰ به ۱ در حضور مقدار کمی THF در دماهای ۱۰۰°C، ۱۳۰°C و ۳۵°C

پیش می‌رود و THF و H₂O نقش کوکاتالیست را در واکنش ایفا می‌کنند. کاهش دما بر روی سینتیک این واکنش اثر می‌گذارد و باعث کاهش سرعت پلیمریزاسیون می‌گردد. جرم مولکولی با کاهش دما روند افزایشی دارد به گونه‌ای که با کاهش دما تا ۳۵°C، وزن مولکولی تا ۳۲۲۰۰ g/mol افزایش می‌یابد که برای پلیمریزاسیون کاتیونی بسیار قابل توجه است اما توزیع وزن مولکولی بدست آمده پهن می‌باشد که این امر مطلوب نیست.

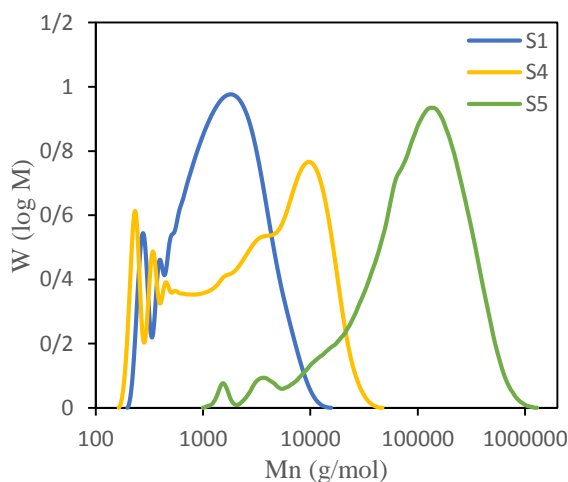
منابع

- [1] Husain A., and Hamielec A., "Thermal polymerization of styrene," *Journal of Applied Polymer Science*, **1978**, vol. 22, pp. 1207-1223.
- [2] Moulay S., "Molecular iodine in monomer and polymer designing", *Designed Monomers and Polymers*, **2014**, Vol. 17, No. 6, 501-527.
- [3] Ishihara M, Togo H. Direct oxidative conversion of aldehydes and alcohols to 2-imidazolines and 2-oxazolines using molecular iodine. *Tetrahedron*. **2007**, 63,1474-1480.
- [4] Banerjee A. K., Vera W., Mora H., Laya M. S., Bedoya L., Cabrera E. V., "Iodine in organic synthesis", *J. Sci. Indus. Res.* **2006**;65:299-308.
- [5] D. S. Trifan, P. D. Bartlett "Iodine and styrene. I. Four reactions between iodine and styrene." *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5573-5581.
- [6] P. Ghosh, A. N. Banerjee "Photopolymerization of methyl methacrylate with the use of bromine as the photoinitiator." *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1973**, VOL. 2021-2030.
- [7] H. Yu, Zh. Zhang, Zh. Cheng, J. Zhu, N. Zhou, W. Zhang, X. Zhu "ATRP of Styrene Catalyzed by Elemental Fe(0) and Br₂: An Easy and Economical ATRP Process" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2012**, 50, 2182-2187.
- [8] B. L. Finkelstein, "Bromine-1,4-Dioxane", *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2001**.

بودن کربوکاتیون تشکیل شده است. کربوکاتیون‌های تشکیل شده به واسطه THF و Br₂ فعالیت بالاتری نسبت به کربوکاتیون‌های تشکیل شده به واسطه H₂O و Br₂ دارند و لذا پایداری آن‌ها پایین تر است.



تلفیق داده‌های سینتیکی و اطلاعات مربوط به وزن مولکولی (شکل‌های ۱، ۲ و ۳) برای پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی و مقدار کمی THF در دماهای ۱۳۰°C الی ۳۵°C نشان می‌دهند که واکنش کاملاً کنترل نشده است. روند افزایش وزن مولکولی با کاهش دما و رسیدن به وزن مولکولی ۳۲۲۰۰ در دمای ۳۵°C بدون حضور آغازگر رادیکالی در محیط واکنش نشان می‌دهد که واکنش با سازوکار کاتیونی پیش می‌رود (شکل ۳)



شکل ۳ روند رشد وزن مولکولی در پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی و مقدار کمی THF با کاهش دما از ۱۳۰°C به ۳۵°C

نتیجه‌گیری

پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی با افزودن مقدار کمی حضور THF یا H₂O با سازوکار کاتیونی

Thermal polymerization of styrene initiated by molecular bromine: Effect of presence of a trace amount of tetrahydrofuran or water on the mechanism, kinetic and molecular weight

Mojtaba Arbab^a, Mahdi Abdollahi^{a*}

^a Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Abstract:

In this work, the thermal polymerization of styrene (St) in the presence of molecular bromine (Br_2) was investigated by adding a trace amount of tetrahydrofuran (THF) or water (H_2O). Thermal polymerization was carried out over the temperature range of 35-130 °C and the effect of temperature on the kinetics of reaction and molecular weight of obtained polystyrene were studied. The effect of the presence of THF and H_2O on the kinetics of the reaction was investigated and interesting results were obtained. Results of the molecular weight and molecular weight distribution obtained by gel permeation chromatography (GPC) for polystyrenes produced in the thermal polymerization of styrene and molecular bromine in the presence of THF and H_2O showed that the thermal polymerization of styrene in the presence of the molecular bromine proceeds via cationic mechanism due to the presence of THF and H_2O , meaning that THF and H_2O act as a co-catalyst in the reaction.

Keywords: Cationic Polymerization, THF and H_2O co-catalyst, Thermal Polymerization of Styrene, Molecular Bromine

*Corresponding author: abdollahim@modares.ac.ir

سنتز و خواص رئولوژی نانوذرات هیبریدی سیلیکا/ پلیمر آبدوست: تأثیر حضور کومونومر آب‌گریز بر خواص رئولوژی محلول‌های آبی

حسین بی‌آزار^۱، مهدی عبداللهی^{۱*}

۱- گروه مهندسی فرایندهای پلیمری‌زاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: سنتز نانوذرات هیبریدی سیلیکا/ پلیمر (PSNs) با استفاده از روش "پیوندزنی از سطح" ذرات مطالعه شد. برای شروع واکنش پلیمری‌زاسیون، از آغازگر دوجزئی ردوکس سریم (IV) آمونیوم نیترات (CAN) و نانوذرات سیلیکا اصلاح‌شده با گروه عاملی آمینی به عنوان عامل کاهنده واکنش ردوکس، در محیط اسیدی استفاده شد. واکنش آمین‌دار شدن نانوذرات سیلیکا پیش از انجام واکنش پلیمری‌زاسیون و با استفاده از واکنش میان ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان (APTES) با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات انجام شد. به این ترتیب با آغاز واکنش از رادیکال‌های تشکیل شده روی سطح ذرات با روش ردوکس و پیشرفت واکنش، زنجیرهای پلی(اکریل‌آمید) و پلی(اکریل‌آمید/ استایرن) متصل شده به سطح نانوذرات سنتز شدند. از استایرن به عنوان کومونومر آب‌گریز استفاده شد. شناسایی نانوذرات هیبریدی سنتز شده به کمک آزمون‌های FTIR، TGA و SEM انجام شد. نتایج این آزمون‌ها نشان دادند که واکنش پلیمری‌زاسیون با موفقیت از سطح نانوذرات انجام شده و لایه پلیمری روی سطح آنها تشکیل شده است. خواص رئولوژی محلول‌های آبی حاوی نانوذرات هیبریدی سنتز شده، با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که ویسکوزیته محلول‌های آبی حاوی نانوذرات با افزایش غلظت آنها افزایش یافته است. این افزایش در گرانیروی محلول‌های آبی برای نانوذرات اصلاح شده با کوپلیمر بیشتر از پلی(اکریل‌آمید) بود که دلیل آن تجمع‌های آب‌گریز واحدهای استایرنی در این نمونه است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات هیبریدی سیلیکا/ پلیمر، پلی(اکریل‌آمید)، استایرن، پیوندزنی از سطح، پلیمری‌زاسیون ردوکس، گرانیروی

مقدمه

ذرات با آغازگر واکنش، پلیمری‌زاسیون از سطح ذرات آغاز شده و با پیشرفت واکنش، زنجیرهای پلیمر در سطح تشکیل می‌شود؛ اما در روش‌های دوم و سوم اتصال میان نانوذرات و زنجیرهای پلیمر، به ترتیب بعد از اتمام واکنش و در حین واکنش رخ می‌دهد. با توجه به ویژگی‌های هر کدام از این روش‌ها و اینکه مترکم‌ترین لایه از پلیمر در روش پیوندزنی از سطح ذرات روی سطح تشکیل می‌شود؛ از این روش در این پژوهش استفاده شده است [۱].

در این تحقیق، ابتدا سطح نانوذرات سیلیکا با استفاده از

نانوذرات سیلیکا با توجه به ویژگی‌های چون سطح مخصوص بالا، سهولت در اصلاح سطح با توجه به گروه‌های هیدروکسیل که در سطحشان موجود است و مقاومت حرارتی و شیمیایی بالایشان، طی سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از پژوهش‌ها قرار گرفته‌اند. در پژوهش‌های گذشته، معمولاً اصلاح سطحی نانوذرات سیلیکا با یکی از سه روش "پیوندزنی از سطح ذرات"، "پیوندزنی به سطح" و "پیوندزنی از طریق پلیمری‌زاسیون" انجام شده است. در روش اول با اصلاح سطح

* نویسنده مسئول: abdollahim@modares.ac.ir

اضافه شد. پلیمریزاسیون برای ۲۴ ساعت در دمای ۴۰°C قرار گرفت. محصول واکنش با مقادیر زیاد از استون رسوب داده شد و برای ۲۴ ساعت در آن خلاء با دمای ۷۰°C قرار گرفت تا خشک شوند. محصول واکنش با کدهای PSN1 و PSN2 به ترتیب با تفکیک مربوط به همو- و کوپلیمریزاسیون مشخص شدند. از آزمون‌های FTIR، TGA و SEM به ترتیب برای تأیید تشکیل زنجیرهای پلیمر، تأیید اتصال پلیمر به ذرات و شناخت مورفولوژی نانوذرات هیبریدی سنتز شده استفاده شد. همچنین درصد پیوندزنی که نسبت پلیمر تشکیل شده به مقدار نانوذرات است با استفاده از رابطه زیر به دست آمد [۳]:

$$G(\%) = \frac{m_{200} - m_{700}}{m_{200}} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه m_{200} و m_{700} به ترتیب وزن باقیمانده در آزمون TGA، به ترتیب در دماهای ۲۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد هستند. از گرانروی سنجی بروکفیلد نیز برای به دست آوردن گرانروی محلول‌های حاوی مقادیر متفاوت از نانوذرات PSN استفاده شد.

نتایج و بحث

طرحی از واکنش‌های آمین‌دار کردن SN و سنتز نانوذرات PSN به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است. تصویر آزمون FTIR نیز در شکل ۳ آورده شده است. به دلیل مقدار استایرن کم استفاده شده در PSN2 آزمون FTIR توانایی شناسایی این مونومر را نداشت و طیف آن کاملاً مشابه طیف نمونه PSN1 شد. به این دلیل در شکل ۳ تنها طیف PSN1 در کنار طیف ASN آورده شده است. پیک جذب ظاهر شده در 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی سیلیکا است. پیک‌های مشخصه گروه‌های آمین و متیلن که به ترتیب در اعداد موجی ۳۳۸۰ و ۲۹۳۰ در طیف ASN ظاهر شده‌اند، نشان از موفقیت آمیز بودن واکنش اصلاح نانوذرات با گروه عاملی آمین دارند [۲]. پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۳۲۰۰ و ۳۳۵۰ مربوط به گروه عاملی آمین و پیک ظاهر شده در ۱۶۹۰ که مشخصه کربونیل آمیدی است در طیف PSN نیز نشان از سنتز موفق پلی (اکریل آمید) دارند [۴].

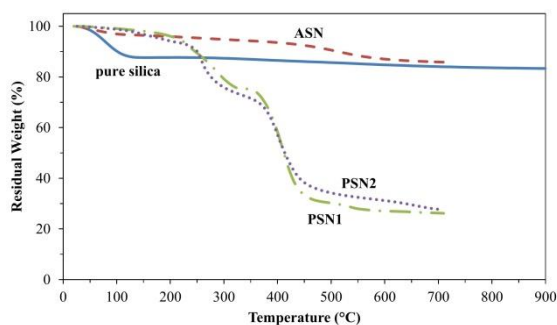
با گروه عاملی آمین اصلاح شده است. واکنش پلیمریزاسیون ردوکس با اضافه شدن CAN (عامل افزایش دهنده) به نانوذرات آمین‌دار شده (عامل کاهنده) در محیط اسیدی آغاز می‌شود. مزیت استفاده از پلیمریزاسیون ردوکس در این کار عدم تشکیل زنجیرهای آزاد در محیط واکنش است. از سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان عامل سطح فعال استفاده شد. از آزمون‌های FTIR، TGA و SEM به منظور شناسایی نانوذرات هیبریدی سنتز شده استفاده شد. به منظور تشخیص توانایی نانوذرات هیبریدی سنتز شده در غلظت‌دهندگی محلول‌های آبی، گرانروی محلول‌های ساخته شده با غلظت‌های متفاوت از نانوذرات با گرانروی سنج بروکفیلد، اندازه‌گیری شد.

بخش تجربی

در این پژوهش از اکریل آمید (AM) و استایرن (St)، نانوذرات سیلیکای فیو شده با قطر ۷ نانومتر (SN)، SDS به عنوان سورفکتانت، CAN به عنوان آغازگر ردوکس، نیتریک اسید برای اسیدی کردن محیط، APTES به عنوان عامل اصلاح‌کننده، آب، اتانول و تولوئن به عنوان حلال و استون به عنوان ضدحلال فرایندها استفاده شد.

برای آمین‌دار کردن نانوذرات، ۳/۶ گرم از نانوذرات به همراه ۷/۲ گرم APTES، به کمک همزدن مغناطیسی و هموژن سازی با امواج مافوق صوت در مقدار ۱۸۰ گرم از حلال تولوئن پخش شد و برای ۲۰ ساعت در حمام ۹۲°C قرار گرفت [۲]. نانوذرات محصول به کمک سانتریفیوژ کردن پراکنش جدا شدند و پس از سه بار شستشو با اتانول، برای ۲۴ ساعت در آن خلاء ۶۰°C قرار گرفتند تا خشک شوند. این نانوذرات با کد ASN مشخص شدند. برای انجام واکنش‌های پلیمریزاسیون ابتدا مقدار ۱/۲ گرم اکریل آمید برای واکنش هموپلیمریزاسیون و مقادیر ۱/۱۷۴۸ و ۰/۲۵۲ گرم، به ترتیب از AM و St برای کوپلیمریزاسیون، به همراه ۰/۸۹ گرم از SDS به کمک همزدن مغناطیسی در ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ درصد وزنی ASN که حاوی ۰/۱۵ مولار نیتریک اسید است پخش شد. سپس پراکنش با دمش گاز نیتروژن هوازدایی شد و سپس ۷۲ میلی‌گرم CAN

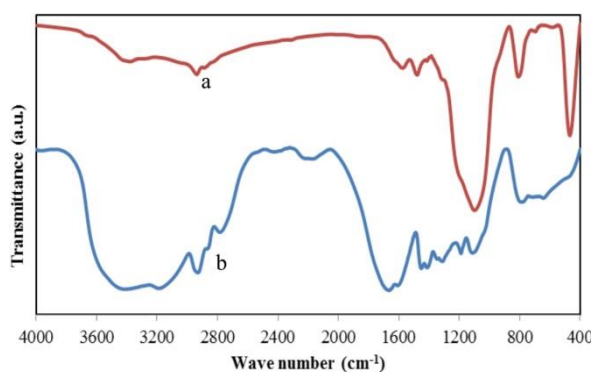
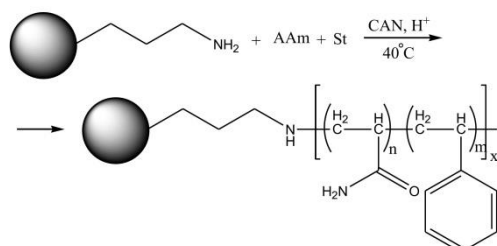
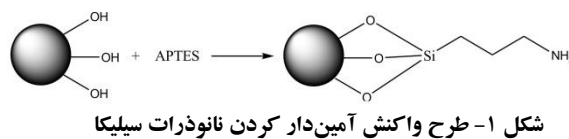
بیشتری به سطح ذرات اتصال یافته است. کاهش تشکیل پلیمر با حضور کومونومر استایرن در ترکیب به افزایش آنتروپی محیط با تشکیل مایسل‌های استایرن با SDS موجود در محیط نسبت داده شده است.



شکل ۴- ترموگرام TGA نمونه‌های ASN، PSN1، PSN2 و silica خالص

به منظور درک بهتر مورفولوژی نانوذرات سنتز شده، تصویر SEM نمونه PSN1 در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوذرات هیبریدی سیلیکا/ پلیمر با توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریک با موفقیت با روش پیوندزنی از سطح ذرات سنتز شده است و هیچ نشانی از تشکیل تجمعات بزرگ نانوذرات دیده نمی‌شود. نکته دیگر در این تصویر عدم وجود پلیمرهای آزاد در محیط است که مشخصه استفاده از پلیمریزاسیون ردوکس است [۲].

محلول‌های آب حاوی غلظت‌های متفاوت از نانوذرات هیبریدی سنتز شده PSN1 و PSN2 ساخته شد و گرانیوی آنها با استفاده از گرانیوی سنج بروکفیلد اندازه‌گیری شد که نتایج آنها در شکل ۶ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذرات هیبریدی، در هر دو نمونه، گرانیوی افزایش یافته است. این نتیجه نشان از موثر بودن نانوذرات هیبریدی سنتز شده در غلظت‌دهندگی محلول‌های آبی دارد. همچنین با ورود مونومر استایرن در ساختار زنجیرهای پلیمری اتصال یافته به نانوذرات، گرانیوی محلول آبی آنها نسبت به نمونه حاوی زنجیرهای حاوی هموپلیمر افزایش یافته است. این افزایش در مقدار گرانیوی، به تجمعات آب‌گریز تشکیل شده میان زنجیرهای کوپلیمر، به دلیل حضور مونومرهای آب‌گریز استایرن در ساختار زنجیرها نسبت داده می‌شود [۳].



شکل ۳- طیف FTIR نمونه‌های a: ASN و b: PSN

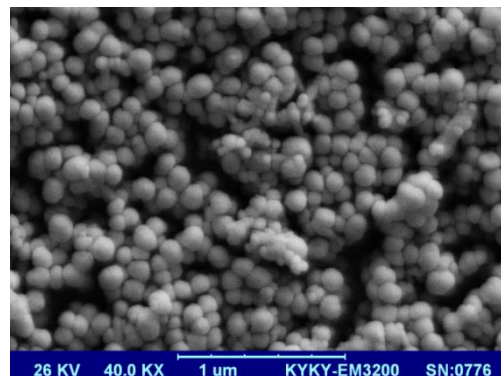
برای تأیید اتصال زنجیرهای پلیمر به نانوذرات سیلیکا، آزمون TGA انجام شد. ترموگرام نمونه‌های سیلیکا خالص، نانوذرات آمین‌دار شده و نانوذرات هیبریدی سیلیکا/ پلیمر (PSN) در شکل ۴ آورده شده است. افت وزنی شدید سیلیکای خالص در دماهای زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به تخریب رطوبت جذب شده در سطح آب‌دوست نانوذرات است؛ اما هیچگونه تخریبی در دماهای بالاتر مشاهده نمی‌شود که نشان از پایداری حرارتی بالای این ماده است [۲]. افت وزنی که در سایر نمونه‌ها در دماهای بالاتر اتفاق افتاد به ترتیب به تخریب زنجیرهای APTES اتصال یافته به سطح در مورد نمونه ASN و تخریب زنجیرهای پلیمر تشکیل شده در سطح نانوذرات سیلیکا در نمونه‌های PSN به نسبت داده شد. از داده‌های به دست آمده از آزمون TGA، نسب اتصال برای دو نمونه PSN1 و PSN2 به ترتیب برابر ۲۶۵/۶۴ و ۲۳۹/۶۲ به دست آمد. این داده‌ها نشان می‌دهند که در شرایط مشابه، در واکنش هموپلیمریزاسیون پلیمر

۲۳۹ درصد در واکنش کوپلیمریزاسیون، پلیمر روی سطح نانوذرات تشکیل شده است. مورفولوژی نانوذرات سنتز شده نیز با تصویر SEM مشاهده شد. این تصویر نشان داد که نانوذرات در توزیع اندازه باریک با موفقیت سنتز شده‌اند. همچنین در این تصویر هیچ نشانی از تشکیل پلیمرهای آزاد در ساختار وجود نداشت که نشان‌دهنده انجام موفق واکنش پلیمریزاسیون ردوکس داشت.

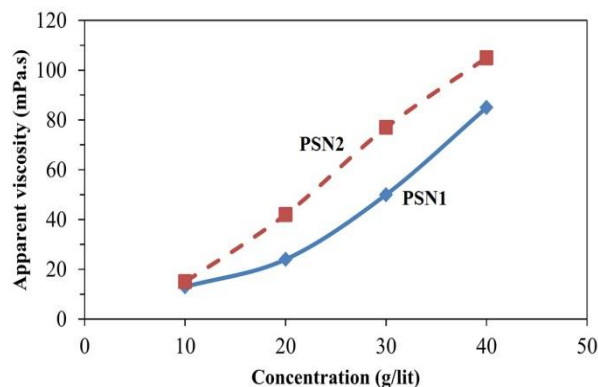
خواص رئولوژی محلول‌های حاوی نانوذرات با استفاده از ویسکومتری بروکفیلد اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت نانوذرات هیبریدی در محلول گرانیروی افزایش یافته است که نشان‌دهنده توانایی نانوذرات در غلظت‌دهندگی محلول‌های آبی دارد. همچنین نتایج نشان دادند که در غلظت‌های یکسان گرانیروی محلول‌های حاوی پلیمر بیشتر افزایش یافته است. این موضوع به تشکیل تجمعات آب‌گریز میان واحدهای مونومرهای استایرن در محلول نسبت داده شد.

منابع

- [1] Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schuwer N, Sugnaux C, Tugulu S, Klok H-A, Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 11: 5437-5527
- [2] Salarizade P., Abdollahi M., Javanbakht M., Modification of silica nanoparticles with hydrophilic sulfonated polymers by using surface initiated redox polymerization, *Iran. Polym. J.*, **2012**, 21, 661-668.
- [3] Khakpour H, Abdollahi M, Synthesis, characterization, rheological properties and hydrophobic nano-association of acrylamide/styrene and acrylamide/sodium styrene sulfonate/styrene co-and terpolymers, *J. Polym. Res.*, **2016**, 23:168.
- [4] Olivier A, Meyer F, Raquez J-M, Damman P, Dubois P, Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes: From self-assembled monolayers to patterned surfaces, *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37, 1: 157-181.



شکل ۵- تصویر SEM از نمونه PSN1



شکل ۶- تغییرات گرانیروی محلول‌های آبی حاوی مقادیر متفاوت غلظت نمونه‌های PSN2 و PSN1 در دمای محیط و سرعت برشی ثابت $2/05s^{-1}$

نتیجه‌گیری

سنتز نانوذرات هیبریدی سیلیکا/ پلیمر با استفاده از پلیمریزاسیون ردوکس آغاز شده از سطح نانوذرات انجام شد. به این منظور از CAN به عنوان عامل افزایش دهنده ردوکس و نانوذرات آمین‌دار شده به عنوان کاهنده استفاده شد. آمین‌دار کردن نانوذرات سیلیکا با واکنش میان APTES و نانوذرات در محیط تولوئن انجام شد. آزمون FTIR موفقیت آمیز بودن اصلاح نانوذرات با عاملیت آمینی را تأیید کرد. واکنش‌های هموپلیمریزاسیون اکریل‌آمید و کوپلیمریزاسیون اکریل‌آمید و استایرن در حضور نانوذرات ASN انجام شد. آزمون FTIR موفقیت آمیز بودن تشکیل پلیمر و آزمون TGA اتصال نانوذرات به پلیمر تشکیل شده را تأیید کردند. همچنین داده‌های TGA نشان دادند که تا ۲۶۵ درصد در واکنش هموپلیمریزاسیون و تا

Synthesis and rheological properties of silica/ polymer hybrid nanoparticles: Effect of hydrophobic comonomer on aqueous solution rheology properties

Hossein Biazar^a, Mahdi Abdollahi^{a*}

^a *Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran*

Abstract:

Synthesis of hybrid silica/ polymer nanoparticles was performed by surface initiated polymerization of acrylamide and styrene from fumed silica's (SN) surface. Cerium(IV) ammonium nitrate (CAN) and aminated silica nanoparticles were used as oxidant and reducing agent, respectively, of the redox polymerization. Amination reaction of SNs was done by covalently attaching APTES to hydroxyl groups of SNs' surface. Polyacrylamide and poly(acrylamide-co-styrene) were grafted onto ASN nanoparticles by propagation of polymer chains from the radicals formed by redox polymerization. FTIR, TGA and SEM tests were used to characterize synthesized hybrid nanoparticles. These tests showed that polymer layer has been formed successfully on the silica surface. Rheology properties of aqueous solution of the polymer/ silica hybrid nanoparticles (PSNs) were measured by Brookfield viscometer. Results showed that viscosity increases by increasing concentration of the PSNs. This increment indicates viscosifying ability of PSNs. Enhancement in the viscosity was observed to be greater for a PSN modified with copolymer in comparison with the poly(acrylamide) because of hydrophobical associations between the styrene units in the copolymer sample.

Keywords: Hybrid silica/polymer nanoparticles, poly(acrylamide), grafting from, redox polymerization, viscosity

* Corresponding author: abdollahim@modares.ac.ir

حذف دیازینون از محلول های آبی با استفاده از جاذب هیدروکسید لایه دوگانه

Mg-Al اصلاح شده با سورفکتانت SDBS

ابوذر سهرابی^۱، محمد رضا یافتیان^{۱*}، میر سعید سید دراجی^۲، لیلا دولتیاری^۳

- ۱- دانشگاه زنجان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تعادل های فازی.
- ۲- دانشگاه زنجان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی کاربردی.
- ۳- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زنجان، زنجان، ایران.

چکیده: دیازینون از جمله سموم ارگانوفسفره ای است که به مقدار زیادی در کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد و به این ترتیب وارد منابع آب های سطحی و زیر زمینی شده و از طریق زنجیره غذایی و چرخه آب وارد بدن موجودات زنده می گردد. بنابراین حذف آن از منابع آبی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. جذب سطحی یکی از روش های کارآمد در حذف این آلاینده می باشد. جاذب های مختلف طبیعی و سنتزی در حذف آلودگی های مختلف و تصفیه محلول های آبی بکار گرفته شده اند. دسته ای از جاذب های مورد استفاده هیدروکسید های لایه دوگانه (LDH) هستند. اصلاح این جاذب ها با مواد فعال سطحی باعث افزایش کارایی آن ها در حذف آلاینده های غیر قطبی گردیده است. در این کار، جاذب هیدروکسید لایه دوگانه Mg-Al سنتز شده و توسط ماده فعال سطحی سدیم دودسیل بنزن سولفونات اصلاح شد. جاذب های سنتز شده توسط تکنیک های FT-IR و XRD شناسایی و تعیین ساختار گردیدند. کارایی این جاذب ها در حذف دیازینون ارزیابی شد. عوامل موثر بر روی فرایند جذب با روش رویه پاسخ (RSM) بهینه شدند. شرایط بهینه pH=7/5، مقدار جاذب 0/02 گرم و زمان تماس 24 ساعت بدست آمد. از HPLC برای اندازه گیری غلظت دیازینون استفاده شد. ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم به خوبی قادر به توصیف داده های تجربی بود. حداکثر ظرفیت جاذب 26/5 mg g⁻¹ بدست آمد. کارایی روش در حذف دیازینون از نمونه های حقیقی آبی مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: هیدروکسید لایه دوگانه+دیازینون+محلول های آبی

مقدمه

بیماری ها، هر ساله مقادیر زیادی آفت کش در جهان مصرف می شود. در اثر مصرف زیاد آفت کش ها، در گذر زمان، غلظت های بالای آن ها وارد محیط زیست می شود که منجر به نگرانی در مورد بقایای سموم و تاثیر های مضر آن ها بر محیط زیست می شود [1].

همراه با افزایش روزافزون جمعیت برای بالا بردن بازده تولید محصول های کشاورزی پیشرفت های زیادی صورت گرفته است. کشاورزی مدرن باید محصول های خود را از خطر نابودی توسط آفت ها حفظ کند. از این رو برای حفظ محصول ها از آفت ها و

حشره کش های فسفره دسته مهمی از آفت کش ها هستند که امروزه بیشترین مورد استفاده را دارا هستند. منشا اصلی سموم

* محمد رضا یافتیان: دانشگاه زنجان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی تعادل های فازی. yaftian@Znu.ac.ir

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

دیازینون با درصد خلوص ۹۵ درصد، از شرکت پرتونار خریداری شد. محلول مادر 1000 mg/L دیازینون از حل کردن مقدار مناسب از آن در اتانول تهیه شد. محلول‌های کار با رقیق سازی از محلول مادر بدست آمد. منیزیم نیترات، آلومینیوم نیترات و سدیم نیترات مرکب برای سنتز جاذب بکار رفت. هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید مرکب با غلظت ۰/۱ مولار برای تنظیم pH محلول‌های کار استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده شامل: ترازوی تجزیه ای مدل Metrohm, Herisau ۷۸۰، pH متر مدل Ohaus, GA200D، سانتیفریوژ Heracus Labofuge 300، HPLC مدل E-2695، FT-IR Alliance-waters مدل FT-IR Alliance-waters، دستگاه تولید آب بدون یون Zolalan M-Uv-3^+ بود.

تهیه جاذب Mg-Al-CO_3

مقدار $3/84 \text{ g}$ منیزیم نیترات و $0/666 \text{ g}$ آلومینیوم نیترات، در 100 mL آب بدون یون حل شد. محلول یک مولار سدیم کربنات، قطره قطره به محلول فوق افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت هم زده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۸۰ رفلاکس گردید. مخلوط صاف شده و رسوب سه بار با آب بدون یون شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰ خشک گردید.

اصلاح جاذب Mg-Al-CO_3 با ماده فعال سطحی SDBS

200 mg جاذب Mg-Al-CO_3 در کوره الکتریکی در دمای 450°C درجه به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. سپس این جاذب به 50 mL از محلول سدیم دو دسیل بنزن سولفونات، با $\text{pH}=10$ افزوده و به مدت ۴۸ ساعت در اتمسفر نیتروژن هم زده شد. مخلوط حاصل سانتیفریوژ شده و جاذب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 70°C درجه خشک گردید.

نتایج و بحث

شناسایی جاذب های سنتز شده

فسفره، فسفریک اسید است. عناصر تشکیل دهنده حشره کش‌های این دسته، عبارتند از: کربن، هیدروژن، اکسیژن و فسفر. برخی از آن‌ها نیز دارای عناصری دیگر مانند کلر، برم و گوگرد هستند [۲]. استفاده فراوان این نوع از حشره کش‌ها، باقی مانده آن‌ها در محیط زیست و تجمع آن‌ها در مواد غذایی دارای پتانسیل خطر بالایی برای انسان است. عمل سموم فسفره آلی در بدن بی اثر کردن آنزیم‌های کلین استراز است [۳].

دیازینون از جمله سموم ارگانو فسفره‌ای است که به مقدار زیادی در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. LD_{50} گوارشی آن ۱۳۵-۸۰ و LD_{50} تنفسی آن $3/5$ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای ۴ ساعت تماس با این سم است. سمیت آن از راه پوست برای انسان و دام کمتر از خطر مسمومیت از راه تنفس است اما جذب پوستی آن ایجاد مسمومیت حاد و مزمن می‌نماید [۴]. اثرات تهدیدآمیز دیازینون بر سلامت انسان و محیط زیست

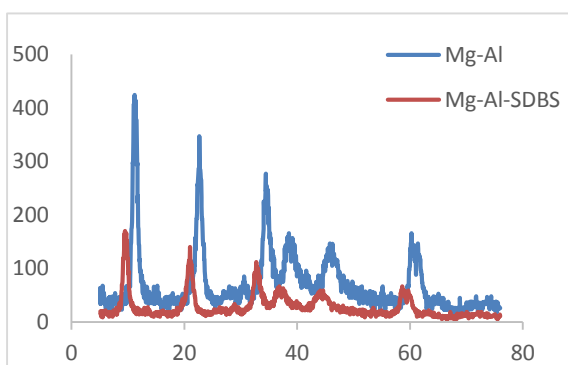
موجب شده است تا حذف آن از منابع آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار باشد. روش‌های ناپیوسته و پیوسته جذب، با بکارگیری جاذب‌های مختلف طبیعی و سنتزی، به عنوان فرآیندهای با کارایی بالا در حذف آلودگی‌های مختلف و تصفیه محلول‌های آبی مورد توجه گروه‌های تحقیقاتی در سراسر دنیا قرار گرفته‌اند. دسته‌ای از جاذب‌های مورد استفاده هیدروکسیدهای لایه دوگانه (LDH) هستند. این گروه از جاذب‌ها ساختاری لایه‌ای دارند که در آن‌ها کسری از کاتیون‌های دو ظرفیتی توسط کاتیون‌های سه ظرفیتی جایگزین شده‌اند و لایه‌هایی با بار مثبت توسط آنیون‌ها و مولکول‌های آب از هم جدا شده‌اند. رفتار تبادل آنیونی LDHها می‌تواند با اصلاح توسط مواد فعال سطحی به جاذب گونه‌های غیر یونی نظیر دیازینون تبدیل گردد [۵].

در کار حاضر توانایی جاذب تهیه شده بر پایه هیدروکسید لایه دوگانه که توسط ماده فعال سطحی SDBS اصلاح شده است برای حذف دیازینون با روش ناپیوسته مورد آزمون قرار گرفته است [۶]. پارامترهای موثر بر فرآیند جذب به روش رویه پاسخ ارزیابی و تحلیل شدند.

بخش تجربی

در شکل ۱-۲ حضور پیک پهن در حدود 3564 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH می باشد. که این گروه عاملی در راس واحد اکتا هدرال در ساختار این جاذب ها قرار دارد. بنا براین پیک های مربوط به ساختار جاذب، در هر دو طیف تکرار شده است.

الگوی پراکندگی XRD جاذب های Mg-Al و Mg-Al-CO_3 در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. الگوی آبی رنگ مربوط به Mg-Al-CO_3 می باشد که سه پیک بلند مشاهده شد متناظر با ۰۰۹، ۰۰۶ و ۰۰۳ می باشند [۷]. الگوی قرمز رنگ مربوط به جاذب اصلاح شده است که در این طیف این سه پیک به زوایای کوچکتر جابجا شده اند که طبق رابطه براگ ($n\lambda = 2d \sin \theta$) کوچکتر شدن زاویه θ ، نشان می دهد که d یعنی فضای بین لایه ای جاذب بعد از اصلاح توسط ماده فعال سطحی افزایش یافته است.

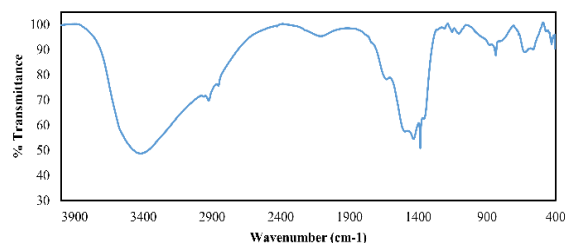


شکل ۱-۳ الگوی پراش اشعه ایکس

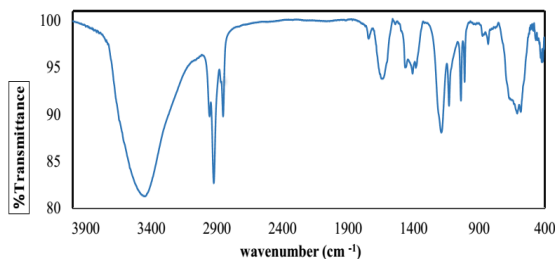
کاربرد جاذب Mg-Al-SDBS در حذف دیازینون

انجام آزمایش های مختلف برای بررسی توانایی جاذب Mg-Al-CO_3 برای حذف درشت مولکول دیازینون نشان داد که این جاذب اصلاح نشده قادر به حذف دیازینون که یک گونه خنثی است نمی باشد. به همین دلیل جاذب با ماده فعال سطحی SDBS اصلاح شد که با افزایش فضای بین لایه ای قادر به جذب دیازینون گردید. مقدار ظرفیت جذب یا مقدار ماده جذب شده بر سطح

شناسایی جاذب تهیه شده Mg-Al-SDBS با استفاده از الگوی پراکندگی پرتو ایکس و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه صورت گرفت. در طیف FT-IR مربوط به Mg-Al-CO_3 و Mg-Al-SDBS که به ترتیب در شکل های ۱-۱ و ۱-۲ مشاهده می شود، پیک پهنی که در ناحیه 3630 cm^{-1} مشاهده می شود، متعلق به ارتعاش پیوند O-H بوده و پیک کوچک در حدود 661 cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی کربنات می باشد که این پیک بعد از اصلاح از بین می رود دلیل آن می تواند تبدیل کربنات به دی اکسید کربن در مرحله کلسینه کردن جاذب باشد. در طیف FT-IR جاذب اصلاح شده (شکل ۱-۲) پیک در 1466 cm^{-1} مربوط به حلقه بنزن و پیک در ناحیه 1039 cm^{-1} مربوط به فرکانس S=O (نا متقارن) و در 1181 cm^{-1} مربوط به فرکانس S=O (متقارن) می باشد. پیک های تیز مشاهده شده در 2924 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکربنی (-CH_2) در زنجیره ماده فعال سطحی SDBS است، که حضور این پیک ها دلیل بر اصلاح موفقیت آمیز جاذب توسط ماده فعال سطحی می باشد.



شکل ۱-۱ طیف FT-IR Mg-Al-CO_3



شکل ۱-۲ طیف FT-IR Mg-Al-SDBS

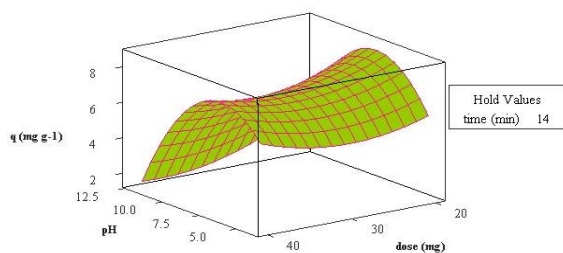
$$Y = -10.7311 + 3.5854 X_1 - 0.1720 X_2 + 0.9877 X_3 - 0.2137 X_1^2 + 0.0083 X_2^2 - 0.0079 X_3^2 - 0.0179 X_1 X_2 - 0.0014 X_1 X_3 - 0.0175 X_2 X_3$$

(معادله ۱-۲)

در این معادله، Y ، q (ظرفیت جذب)، X_1 ، X_2 ، X_3 به ترتیب مقادیر کد بندی شده pH مقدار جاذب (mg) و زمان تماس (h) می باشند. مقادیر بهینه پیشنهادی نرم افزار در این فرآیند $pH=7/5$ ، مقدار جاذب 20 mg و زمان تماس 24 ساعت بدست آمد.

بررسی تاثیر عوامل موثر بر ظرفیت جذب دیازینون

تاثیر عوامل موثر بر روی فرآیند جذب با رسم نمودارهای سه بعدی رویه پاسخ بررسی شدند (شکل های ۱-۴ و ۱-۵). مطابق شکل (۱-۴) بالاترین مقدار q در دوز 20 mg و $pH=7/5$ بدست می آید. اثر pH فاز آبی بر کارایی فرآیند حذف با توجه به امکان یونیزه شدن جاذب و جذب شونده در pH های مختلف و یا اثر pH بر ساختار جاذب می تواند تاثیر گذار باشد. در pH های بالا مانند $pH=10$ تشکیل گونه های هیدروکسیدی مانند $Al(OH)_4^-$ و تخریب ساختار جاذب می تواند عامل کاهش کارایی فرآیند جذب باشد. پایین بودن کارایی جذب در pH حدود 4 تا 6 را نیز می توان به انحلال ماتریکس معدنی جاذب در فاز آبی نسبت داد. اگر چه احتمال پروتونه شدن سدیم دودسیل بنزن سولفونات و انحلال آن در آب را نیز می توان به عنوان دلیلی دیگر برای این کاهش بیان کرد.



شکل ۱-۴ بررسی تاثیر pH و ظرفیت جاذب بر روی ظرفیت جذب

جاذب (q) بر حسب میلی گرم بر گرم به عنوان معیاری از میزان جذب با معادله (۱-۱) محاسبه شد:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (معادله ۱-۱)$$

بهینه سازی عوامل تاثیر گذار بر فرآیند جذب دیازینون

بهینه سازی عوامل تاثیر گذار بر فرآیند جذب دیازینون بر روی جاذب Mg-Al-SDBS به روش رویه پاسخ با استفاده از طرح مکعب مرکزی (CCD) انجام شد. کاهش تعداد آزمایش ها و هم چنین کاهش زمان تجزیه و دست یابی به مدل و بررسی تاثیر عوامل موثر، علاوه بر بهینه سازی از دلایل بکارگیری طراحی آزمایش بود. سه عامل pH مقدار جاذب (mg) و مدت زمان تماس (h) به عنوان سه عامل اصلی (متغیر مستقل) موثر بر فرآیند جذب و ظرفیت جاذب (q) به عنوان پاسخ (متغیر وابسته) در نظر گرفته شدند. جدول (۱-۱) سطوح واقعی و کد بندی شده متغیرهای مورد نظر را در جذب دیازینون نشان می دهد. بر اساس طراحی CCD، 20 آزمایش برای 3 فاکتور در 5 سطح پیشنهاد شد. این آزمایش ها انجام شدند و نتایج بر حسب ظرفیت جذب (q) محاسبه گردید. داده های به دست آمده از آزمایش های جذب، طبق طرح CCD در یک معادله چند جمله ای درجه دوم انطباق داده شد. معادله (۱-۲) مدل کلی برای پیشگویی میزان جذب را بیان می کند:

جدول ۱-۱ عوامل و سطوح متغیرهای موثر بر فرآیند جذب

دیازینون

متغیر (عامل)	کلید	سطوح متغیرها				
		+α	+۱	صفر	-۱	-α
pH	x ₁	۱۲	۱۰	۸	۶	۴
مقدار جاذب (mg)	x ₂	۴۰	۲۵	۲۰	۲۵	۲۰
زمان تماس (h)	x ₃	۲۴	۱۹	۱۴	۹	۴

نتیجه‌گیری

هیدروکسید لایه دوگانه Mg-Al پس از اصلاح با ماده فعال سطحی SDBS به عنوان جاذب در حذف دیازینون از محلولهای آبی بکار گرفته شد. شرایط بهینه فرآیند جذب با روش طراحی آزمایش RSM تعیین شد که عبارت بود از: pH برابر ۷/۵ و زمان ۲۴ ساعت و مقدار ۲۰ میلی گرم از جاذب. سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگ‌مویر تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشتند. حداکثر ظرفیت جذب ۲۶/۵ mg/g بدست آمد. کارایی جاذب در حذف نمونه‌های آبی حقیقی مورد ارزیابی قرار گرفت.

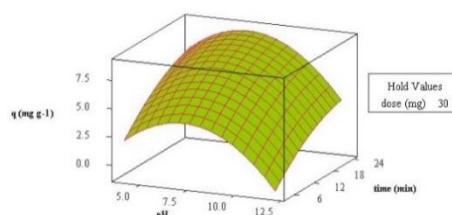
تقدیر و تشکر

از اساتید راهنمایم جناب آقای دکتر محمد رضا یافتیان و جناب آقای دکتر میر سعید سید دراجی و استاد مشاورم سرکار خانم دکتر دولتپوری به سبب مساعدت‌هایشان تشکر و قدر دانی می‌نمایم.

منابع

1. Sharom, M., et al., Behaviour of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment. *Water Research*, 1980. **14**(8): p. 1095-1100.
2. سم شناسی محیط. دهقان، انتشارات تکدرخت، ۱۳۸۹.
3. Garfitt, S., et al., Exposure to the organophosphate diazinon: data from a human volunteer study with oral and dermal doses. *Toxicology letters*, 2002. **134**(1): p. 105-113.
4. مقدمه ای بر سم شناسی. تیمبرل، انتشارات اطلاعات، ۲۷۲. ۱۳۹۴.
5. Chaara, D., et al., Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. *Journal of hazardous materials*, 2011. **196**: p. 350-359.
6. Kameda, T., T. Uchiyama, and T. Yoshioka, Thermodynamic equilibrium analyses of the uptake of aromatic compounds from an aqueous solution by magnesium-aluminum (Mg-Al) layered double hydroxide intercalated with 1-naphthol-3, 8-disulfonate. *Solid State Sciences*, 2013. **20**: p. 75-79.
7. Katsumata, H., et al., Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents. *Microchemical Journal*, 2008. **88**(1): p. 82-86.

در شکل ۱-۵ نیز ملاحظه می‌شود با وجود این که زمان یکی از عوامل مهم جهت رسیدن به مقادیر بالای جذب است اما در pHهای بالا مانند pH=۱۰ و همین‌طور pHهای پایین‌تر از ۷، به دلایل ذکر شده در فوق، افزایش زمان موجب افزایش کارایی نمی‌شود.



شکل ۱-۵ بررسی تاثیر pH و زمان تماس بر روی ظرفیت جذب

بررسی سینتیک و ایزوترم فرآیند جذب

برای بررسی سینتیک فرآیند، آزمایش‌هایی در زمان‌های ۰/۵ تا ۳۲ ساعت انجام شد. داده‌های آزمایش با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، معادله ایلوویچ، تابع توان و نفوذ درون ذره‌ای مورد آزمون قرار گرفتند که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی داشت.

به منظور ارزیابی ایزوترم فرآیند جذب، غلظت‌های مختلفی از دیازینون از ۱ تا ۱۰۰ mg/L در شرایط بهینه در آزمایش‌های جذب بکار گرفته شدند. معادله‌های لانگ‌مویر، فروندلیش، تمکین و D-R برای توصیف هم‌دمای جذب بکار گرفته شدند که مدل لانگ‌مویر بهترین تطابق را با داده‌های تجربی داشت. طبق این مدل بیشترین ظرفیت جذب برای این جاذب ۲۶/۵ mg/g بدست آمد.

جاذب Mg-Al-SDBS در حذف دیازینون از نمونه‌های آبی حقیقی شامل آب رودخانه و آب مزارع کشاورزی که دیازینون با غلظت ۲۰ mg/L در آن‌ها افزوده شده بود بکار گرفته شد. که ظرفیت جذب ۱۴/۵±۰/۴ و ۱۲/۵±۰/۳ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای آن‌ها حاصل شد. این نتایج کارایی بالای Mg-Al-SDBS را در نمونه‌های حقیقی آبی اثبات می‌نماید.

A Study on the Removal of the Diazinon from Aqueous Solution by Double Layer Hydroxid Mg-Al Modified by SDBS

Abouzar Sohrabi^a, Mohammad Reza Yaftian^{*a}, Mir Saeed Seyeddorraj^b Leila Dolatyari^c

^a Phase Equilibria Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan

^b Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan

^c Department of Chemistry, Zanjan Branch, Islamic Azad University, Zanjan, I.R. IRAN

Abstract:

Diazinon is one of the most widely used organophosphate insecticides in agriculture. Thus it releases into the environment, ground and surface waters. This contamination can reach the food chain and enter in the living bodies. Therefore the removal of diazinon from water samples is a principal environmentally and human health. Sorption is considered to be one of the most effective and convenient technique for this process, because of its simplicity, reliability, selectivity, high capacity of adsorbents and environmental safety. Recently layered double hydroxides (LDHs) and modified LDHs are known as molecular sieves for the removal of organic and inorganic contaminations. In this work, Mg-Al layered double hydroxides synthesized, functionalized with SDBS surfactant and characterized by FT-IR and XRD. The removal of diazinon from aqueous solutions (20 mg L^{-1}) by the synthesized Mg-Al-SDBS has been studied. The parameters affecting this process (pH, adsorbent dosage, contact time) were optimized by using the statistical technique response surface methodology (RSM) that pH=7.5, dosage 0.02 g and contact time=24 h was obtained as optimum conditions. HPLC were used for measuring the concentration of diazinon. The adsorption isotherms and kinetic were well described by Langmuir and pseudo second order models, respectively. Langmuir isotherm determined the maximum adsorption capacity 26.5 mg g^{-1} . The method was applied successfully for removal of diazinon in various water samples.

Keywords: Layered double hydroxides; Diazinon; Surfactant; Removal;

به کارگیری جاذب های بر پایه هیدروکسید لایه دوگانه منیزیم / آلومینوم اصلاح شده با

ماده فعال سطحی SDS در استخراج فاز جامد-اندازه گیری دیازینون

نویسنده: معصومه محمدی، پیام سهیلی آزاد، میرسعید سید دراجی، محمدرضا یافتیان*

زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تعادلهای فازی

چکیده:

در این کار پژوهشی پیش تغلیظ و اندازه گیری دیازینون با بکارگیری جاذب هیدروکسید لایه دوگانه منیزیم-آلومینیم اصلاح شده با ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات و با استفاده از روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا مطالعه شد. اولین گام، سنتز جاذب با استفاده از روش هم رسوبی و اصلاح آن با ماده فعال سطحی بود. الگوی XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف FT-IR برای شناسایی جاذب سنتز شده به کار گرفته شدند. در مرحله بعد عوامل موثر بر روی فرآیند بازیابی دیازینون مانند pH محلول نمونه، مقدار جاذب، درصد نمک و زمان بازیابی بررسی و بهینه گردیدند. بهینه سازی این متغیرها برای جاذب تهیه شده (Mg-Al-SDS) با استفاده از روش یکی در یک زمان انجام شد. نتایج نشان داد که بازیابی دیازینون جذب شده با استفاده از جاذب مورد مطالعه به میزان ۷۰ درصد امکان پذیر است. ارقام شایستگی روش از قبیل محدوده خطی، حد تشخیص به ترتیب برابر با ۳۵۰-۴ و ۰/۶۶ میکروگرم بر لیتر می باشد. انحراف استاندارد درون روزی و برون روزی با ۴ بار تکرار به ترتیب برابر ۲/۵ و ۴/۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. کارایی روش برای یک نمونه حقیقی که از آب رودخانه زنجان رود در استان زنجان تهیه شده بود مورد ارزیابی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: هیدروکسید لایه دوگانه، ماده فعال سطحی، دیازینون، بازیابی، پیش تغلیظ

مقدمه

از ترکیبات فسفره، از خانواده حشره کشهای فسفره هتروسیکل

دیازینون است (شکل ۱).

حشره کش های فسفره پرمصرف ترین نوع حشره کش ها می -

باشند که از عناصر کربن، هیدروژن، اکسیژن، فسفر و برخی

عناصر دیگری مانند کلر، برم و گوگرد ساخته شده اند [۱]. یکی

ماده فعال سطحی مورد استفاده برای اصلاح جاذب، در کار حاضر، سدیم دودسیل سولفات می باشد.

بخش تجربی

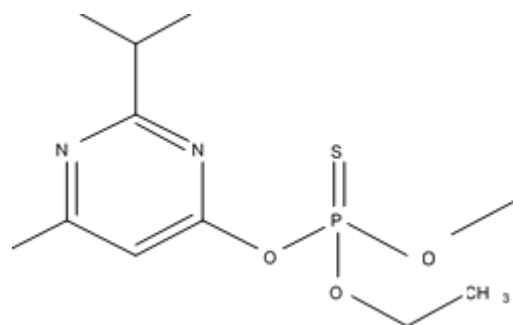
مواد و دستگاه های مورد استفاده

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در کار حاضر از شرکت های معتبر Merck, Fluka و Aldrich تهیه شده و از مواد بالاترین خلوص ممکن بوده اند.

دستگاه های pH متر مترام (مدل labofuge 300)، حمام اولتراسونیک (مدل Powersonic-405)، آون EYELA (مدل PFR-1000)، کوره Zara-frances (مدل ۱۲۰۰- M2L)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا Alliance (مدل E- 2695)، طیف سنج مادون قرمز-تبدیل فوریه (دانشگاه زنجان) (مدل is10)، طیف سنج پراش اشعه ایکس (دانشگاه تبریز) (مدل D8-Advance)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (شرکت فناوری رنگ و پوشش تهران) (مدل S-4800)، دستگاه تولید آب بدون یون Zolalan (مدل M-UV-3+)، به کار گرفته شده اند.

سنتز هیدروکسید لایه دوگانه Mg-Al

به مخلوطی از محلول های با غلظت مشخص از آلومینوم کلراید و منیزیم نترات محلول سدیم کربنات اضافه شد تا محلول بازی شود (pH=۱۰) پس از رفلکس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت، رسوب حاصل صاف و به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۴۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. به وزن معینی از رسوب حاصل، محلول سدیم دو دسیل سولفات (pH برابر ۱۰) اضافه شد. این مخلوط به مدت ۴۸ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن هم زده شد. رسوب حاصل (Mg-Al-SDS) خشک شد و در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت [۳و۲].



شکل ۱: دیازینون

رس های آنیونی یا هیدروکسیدهای لایه دوگانه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بسیار نزدیکی به مواد معدنی رسی دارند. از جمله این خواص می توان ساختار لایه ای، ساختار شیمیایی متنوع ناشی از تغییر کاتیونهای فلزی، چگالی بار لایه، خواص تبادل یون، فضای بین لایه ای فعال و خواص کلونیدی آنها اشاره داشت [۵]. همسویی یکی از ساده ترین و متداول ترین روش های سنتز هیدروکسیدهای لایه دوگانه است. در این روش از محلول مخلوط شده نمکهای فلزی دو و سه ظرفیتی (M^{2+} و M^{3+}) استفاده می شود و همینطور محلول حاوی آنیون مورد نظر برای جایگیری در فضای بین لایه ای هیدروکسید لایه دوگانه اضافه می شود. Mg و Al بیشترین پیش ساز فلزی هستند که در سنتز این مواد استفاده می شود. تعداد زیادی از انواع آنیونها و همینطور مولکولها به فرم آنیونی میتوانند، در ساختار هیدروکسیدهای لایه دوگانه در فضای درون لایه ای قرار بگیرند. از جمله این مواد می توان از مواد فعال سطحی نام برد.

ماده فعال سطحی به سبب ویژگی دوگانه ای که دارند، (سر قطبی و سر غیرقطبی) باعث تغییر خواص قطبی هیدروکسیدهای لایه دوگانه می گردند، و باعث افزایش سازگاری بیشتر این جاذب ها با مواد غیرقطبی می شود. ماده فعال سطحی باعث افزایش فضای بین لایه ای این ترکیبات می گردد.

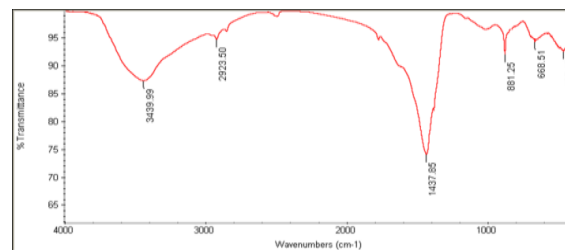
آزمایش‌های جذب:

مقدار مشخصی از جاذب به محلول دیازینون وارد شده و پس از ۲۴ ساعت هم زدن، مخلوط جاذب جداسازی شد و با حلال استونیتریل واجذب انجام شد. محلول واجذب حاصل توسط دستگاه کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC) مورد آنالیز قرار گرفت.

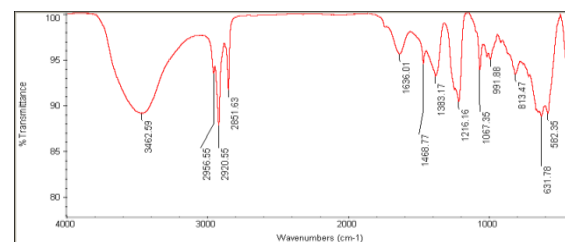
نتایج و بحث

شناسایی جاذب

شکل ۲ و ۳ طیف IR را برای شناسایی جاذب هیدروکسید لایه دوگانه (Mg-Al) و جاذب اصلاح شده با سورفکتانت SDS را نشان می‌دهد.



شکل ۲: طیف FTIR-Mg-Al- CO_3



شکل ۳: طیف FTIR-Mg-Al-SDS

در طیف FTIR مربوط به $Mg-Al-CO_3$ پیک پهن در ناحیه ۳۴۳۹ در شکل ۲ متعلق به ارتعاش پیوند O-H و مولکول های آب می باشد و پیک در حدود ۱۴۳۷ مربوط به مد ارتعاشی کربنات می باشد که این پیک بعد از اصلاح از بین می رود که

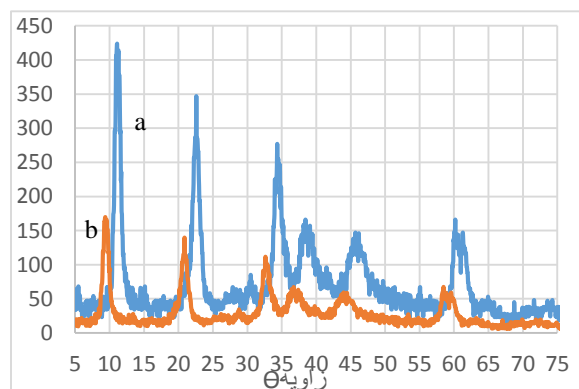
دلیل آن تبدیل کربنات به دی اکسید کربن در مرحله کلسینه کردن جاذب است.

در طیف FTIR جاذب اصلاح شده با SDS در شکل ۳ پیک های تیز در ناحیه ۲۹۵۶ و ۲۸۵۱ مربوط به گروه هیدروکربنی (-CH₂) در ساختار سورفکتانت می باشد و پیک ها در حدود ۱۲۱۶ و ۱۰۶۷ به ترتیب مربوط به S=O (مقارن) و S=O (نامقارن) است. که حضور این پیک ها بعد از اصلاح جاذب دلیلی بر اصلاح موفقیت آمیز جاذب توسط ماده فعال سطحی است. حضور پیک پهن در شکل ۲ در حدود ۳۴۳۹ و در شکل ۳ در حدود ۳۴۶۲ مربوط به گروه عاملی O-H است که در راس واحدهای اکتاهدرال در ساختار جاذب قرار دارد. بنابراین این پیک ها در هر دو شکل وجود دارد [۵ و ۴].

شکل ۴ الگوی XRD، $Mg-Al-CO_3$ و $Mg-Al-SDS$ را نشان می دهد. الگوی a مربوط به $Mg-Al-CO_3$ و الگوی b مربوط به جاذب اصلاح شده است که در این طیف سه پیک به سمت زوایای کوچکتر جابه جا شده است، که طبق رابطه ۱، پارامتر λ ثابت، زاویه θ کوچکتر شده، بنابراین d افزایش می یابد که تاییدی برافزایش فضای بین لایه ای جاذب بعد از اصلاح است [۵ و ۴].

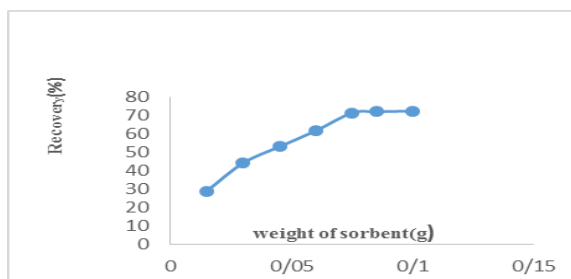
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

رابطه ۱-



شکل ۴: الگوی XRD مربوط به جاذبهای a) $Mg-Al-SDS$ b) $Mg-Al-CO_3$

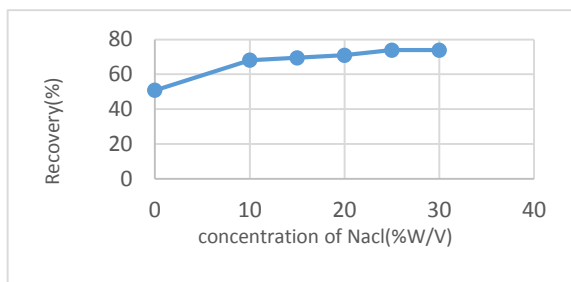
دسترس برای دیازینون ایجاد نمی‌شود بنابراین فرایند جذب و واجذب تغییر نمی‌کند.



شکل ۶: تاثیر مقدار جاذب بر روی درصد بازیابی دیازینون با استفاده از جاذب Mg-Al-SDS

-اثر قدرت یونی بر میزان درصد بازیابی

آزمایش های جذب در حضور غلظت های مختلف از نمک NaCl در محدوده (%W/V) ۰-۳۰ بررسی شد. شکل ۷ نشان می دهد که بالاترین مقدار درصد بازیابی به (%W/V) ۲۰ از نمک سدیم کلرید بر میگردد. با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب دیازینون و به تبع آن درصد بازیابی افزایش می یابد. در واقع با افزایش نمک به فاز آبی قدرت یونی محیط افزایش یافته و شرایط انتقال گونه غیرقطبی از فاز آبی به فاز جامد محیا می شود. به هر حال در غلظت های بالاتر از نمک، بازیابی ثابت باقی می ماند [۶].



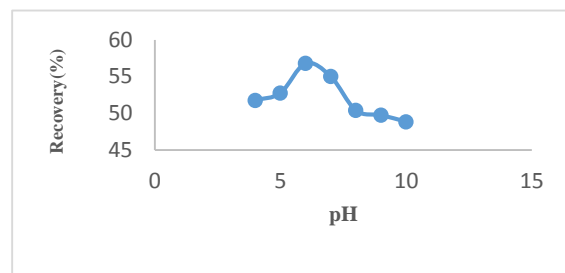
شکل ۷: تاثیر قدرت یونی بر روی درصد بازیابی دیازینون با استفاده از جاذب Mg-Al-SDS

-اثر زمان واجذب بر میزان درصد بازیابی

بهینه سازی عوامل موثر بر فرایند پیش تغلیظ دیازینون

-اثر pH بر روی درصد بازیابی

طبق شکل ۵ در محدوده pH ۴ تا ۶ افزایش در کارایی جذب مشاهده می شود، و پس از آن در pH بزرگتر کاهش در کارایی جذب دیده می شود. احتمالاً پایین بودن کارایی جذب در pH های پایین تر را بتوان به انحلال جاذب در فاز آبی و همچنین احتمال پروتونه شدن سدیم دودسیل سولفات و انحلال آن در آب نسبت داد. تشکیل کمپلکس های هیدروکسیدی مانند $Al(OH)_4$ و تخریب ساختار جاذب در pH های بالاتر نیز می تواند عامل کاهش و کارایی فرایند در جذب در آن pHها باشد [۶].



شکل ۵: تاثیر pH بر روی درصد بازیابی دیازینون با استفاده از جاذب Mg-Al-SDS

-اثر مقدار جاذب

نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار ۷۵ میلی گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد با افزایش جاذب از ۷۵ میلی گرم تا ۸۵ میلی گرم جاذب دیگر تاثیری بر روی فرایند جذب و واجذب دیازینون ندارد در مقادیر کم سطح جاذب به راحتی در دسترس مولکول های دیازینون قرار دارد و این سطح تا مقدار ۷۵ میلی گرم افزایش می یابد در نتیجه جذب مولکول های دیازینون نیز افزایش می یابد ولی در مقادیر بیش از مقدار بهینه ذرات جاذب به گونه ای در محلول قرار میگیرند (به هم می چسبند و یا نزدیک میشوند) که دیگر تغییری در سطح قابل

نتیجه گیری

برای اندازه گیری دیازینون با غلظت بسیار کم در محلول های آبی به روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، پیش تغلیظ دیازینون بر روی جاذب Mg-Al-SDS انجام شد. عوامل موثر بر روی فرآیند بازیابی دیازینون مانند pH فاز محلول، مقدار جاذب، درصد نمک و زمان استخراج بررسی و بهینه گردید. برای بهینه سازی این متغیرها در هنگام به کارگیری جاذب Mg-Al-SDS از روش یکی در یک زمان استفاده شد. ارقام شایستگی روش از قبیل محدوده خطی، حد تشخیص و حد اندازه گیری به ترتیب برابر با ۳۵۰-۴، ۰/۶۶ میکروگرم بر لیتر می باشد. انحراف استاندارد درون روزی و برون روزی با ۴ بار تکرار به ترتیب برابر ۲/۵ و ۴/۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

تقدیر و تشکر

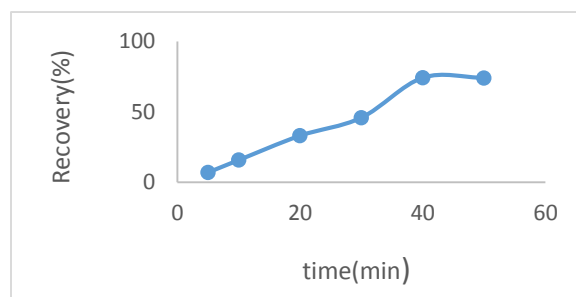
از مساعدت ها و همکاری آقای دکتر حسن شایانی جم عضو هیئت علمی گروه شیمی دانشگاه زنجان قدردانی می نمایم.

منابع

[۱] مجید محمد نژاد شמושکی، مهدی سلطانی، بررسی اثر غلظت های تحت کشنده سم دیازینون بر فعالیت برخی آنزیم های سرمی مولدین نر ماهی سفید، مجله دامپزشکی ایران، دوره هشتم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۱

[۲] T Kameda and T Yoshioka, Hybrid Inorganic-organic Composites of Layered Double Hydroxides Intercalated with Organic Acid Anions for the Uptake of Hazardous Substances from Aqueous Solution, Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses, (2011) 353-8

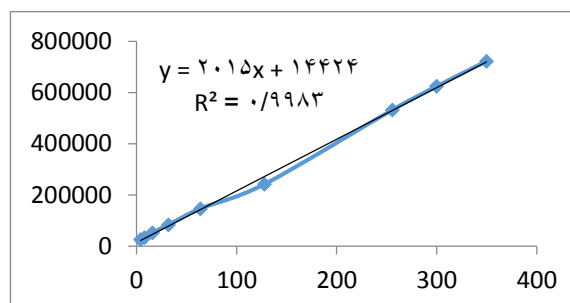
طبق نتایجی که در شکل ۸ مشاهده می شود زمان بهینه برای فرایند جذب ۴۰ دقیقه است و بالاتر از آن افزایش زمان تاثیری بر درصد بازیابی ندارد. سیر صعودی درصد بازیابی تا زمان ۴۰ دقیقه نشان دهنده سینتیک کند عمل واجذب می باشد.



شکل ۸: تاثیر زمان واجذب بر روی درصد بازیابی دیازینون با استفاده از جاذب Mg-Al-SDS

ارقام شایستگی:

گستره خطی روش مورد مطالعه در بازیابی و پیش تغلیظ با تهیه غلظت های متفاوتی از دیازینون در محدوده ۴ تا ۳۵۰ ppbt و انجام آزمایش های جذب و واجذب در شرایط بهینه بررسی گردید. به این منظور برای تعیین بازیابی محلول های حاوی دیازینون پیش تغلیظ شده، با دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا نمودار مساحت زیر پیک بر حسب غلظت رسم شد (شکل ۹). محدوده خطی مناسب با ضریب همبستگی $R^2(0/99)$ در غلظت های ۳۵۰-۴ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.



شکل ۹: نمودار تعیین محدوده خطی، پیش تغلیظ دیازینون توسط جاذب Mg-Al-SDS

[۳] D.Davoodi, M.Hassanzadeh-Khayyat, M. AsgharianRezaei, S. A.Mohajeri, Preparation, evaluation and application of diazinon imprinted polymers as the sorbent in molecularly imprinted solid-phase extraction and liquid chromatography analysis in cucumber and aqueous samples, Food Chemistry 158 (2014) 421–428

[۴] F. Reny Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler, G.Heinrich, Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization, Applied Clay Science (2008) 153–164

[۵] E.M. Seftel , E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application, Microporous and Mesoporous Materials. (2008) 296–304

[۶] T.kameda and T. yoshioka, preparation method and investigation of properties of Mg-Al Layered double hydroxides, Nova science, (2012), 1-18

Solid Phase Extraction and Determination of Diazinon by Layered Double Hydroxide Modified with SDS surfactant

Masomeh Mohamadi; Payam Soheiliazad; Mirsaeed seyed Doragy; Mohammad Reza Yaftian*

Department of chemistry, Faculty of science, University of Zanjan, Zanjan ,Iran

Abstract

In this research, preconcentration and determination of Diazinon were done by layered double hydroxide, Mg-Al modified with sodium dodecyl sulfate, and high performance liquid chromatography. In the first step, co-precipitation was applied for the synthesis of adsorbents but by considering this issue that Diazinon is a neutral molecule, adsorbent modification was done by the surfactant. Adsorbent's characterization was evaluated by XRD pattern, SEM and FTIR. Optimization of the recovery procedure was carried out by considering some parameters like as pH of sample solution, weight of sorbent, salt addition and desorption time. This optimization is done by one at time and RSM for Mg-Al-SDS. Results showed that Diazinon recovery is attained by Mg-Al-SDS.

Figure of merit such as Linear range, LOD were 4-350, $0.66 \mu\text{g L}^{-1}$. Relative standard deviation for interday and intraday precision are 2.5, 4.7, for Mg-Al-SDS.

Finally, this procedure was applied for a real sample prepared from river water of zanjan roud in zanjan province.

Keywords: layered double hydroxide, Diazinon, Surfactant, Recovery, Preconcentration

هیدرولیز و اصلاح روغن سویا اپوکسی جهت سنتز پلی آل زیست تخریب پذیر برای استفاده در تهیهی چسب پلی اورتانی

فاطمه دودانگه^{۱*}، حمیدرضا اشجاری^۲، گیتا فیروزان^۱، میرسعید سید دراجی^۱، محمدحسین رسولی فرد^۱، مهرداد راستگوی هوجقان^۳

۱- دانشگاه زنجان- دانشکده علوم- گروه شیمی

۲- دانشگاه زنجان- مرکز رشد و فناوری های دانشگاه زنجان- شرکت کیمیا بسپار کاوش

۳- تبریز- شرکت آرام نرم گستر

چکیده: با توجه به این که چسبها به ویژه چسبهای پلی اورتانی در موارد متعددی در زندگی بشر مورد استفاده قرار می گیرند لذا خطرات زیست محیطی آنها باید در نظر گرفته شود. بنابراین امروزه استفاده از مواد اولیه زیست تخریب پذیر جهت تهیهی انواع چسبها بسیار مورد توجه می باشد. در پژوهش حاضر از روغن سویا اپوکسی بعنوان یک ترکیب زیست تخریب پذیر جهت تهیهی پلی آل زیست تخریب پذیر استفاده شده است. روغن سویا اپوکسی علاوه بر زیست تخریب پذیری ارزان قیمت و در دسترس می باشد. به منظور بهبود خواص مکانیکی، پلی آل حاصل از هیدرولیز روغن سویا اپوکسی با استفاده از بوریک اسید اصلاح شد. ساختار مولکولی پلی آل به دست آمده توسط طیف سنجی زیر قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته ای هیدروژن (¹HNMR)، مورد بررسی و تأیید قرار گرفت.

واژه های کلیدی: روغن سویا اپوکسی، هیدرولیز، پلی آل زیست تخریب پذیر

مقدمه

در این میان چسبهای پلی اورتانی به دلیل داشتن ویژگی هایی همچون زیست تخریب پذیری، استفاده ی آسان و انعطاف پذیری بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

چسبهای پلی اورتانی معمولاً تک جزئی بوده و از واکنش بین گروه های ایزوسیانات و گروه های دارای هیدروژن فعال (همانند گروه هیدروکسیل) به دست می آیند. مهم ترین واکنش در تهیه این ترکیبات، واکنش افزایشی بین گروه های هیدروکسیل یک ترکیب پلی آل با گروه های ایزوسیاناتی یک ترکیب دی ایزوسیاناتی است [۳ و ۲].

از طرفی همانطور که می دانیم در تولید و استفاده از چسبها، یکی از ویژگی های بسیار مهم، مقاومت مکانیکی چسب و

چسب به عنوان یک ماده ی غیر فلزی توانایی اتصال مواد مختلف را به وسیله ی پیوند سطحی دارد، در واقع چسب یک ماده ی پلیمری است که به منظور اتصال پایدار دو جسم، حتی با ترکیب مختلف، مورد استفاده قرار می گیرد [۱].

چسبها به وسیله ی ترکیبات مختلف تهیه می شوند و در هر زمینه ای با توجه به نوع نیاز، چسبی با ترکیب متفاوت مورد استفاده قرار می گیرد. از انواع چسبها می توان به چسبهای اپوکسی، اوره-فرمالدهید، پلی اورتانی و... اشاره کرد.

[۱۲-۱۰]. در بین انواع روغن‌های گیاهی استفاده از روغن سویا به دلیل فراوانی و قیمت مناسب مورد توجه قرار گرفته است. در این پروژه برای تهیه پلی‌ال زیست تخریب‌پذیر ابتدا روغن سویا اپوکسی هیدرولیز شده و در ادامه توسط بوریک اسید اصلاح می‌شود.

بخش تجربی

۱- مواد اولیه

مواد مورد استفاده شامل روغن سویا اپوکسی، بوریک اسید، آب مقطر و کاتالیزگر دابکو^۱ می‌باشند.

۲- روش

۲-۱- آماده سازی پلی‌ال از روغن سویا اپوکسی با به کارگیری بوریک اسید

برای تهیه پلی‌ال از روغن سویا اپوکسی از فرمولاسیون ارائه شده در جدول ۱ استفاده گردید. به این منظور مقدار معینی از روغن سویا اپوکسی در داخل یک بالن ته گرد تزریق شد. در ادامه آب و کاتالیزگر دابکو به داخل ظرف اضافه شد. در ادامه مخلوط حاصل روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. سپس ۱/۵ گرم بوریک اسید در مقدار کافی آب حل شده و به داخل ظرف واکنش اضافه گردید و واکنش مطابق با شرایط قبل به مدت ۲۴ ساعت دیگر ادامه پیدا کرد. محصول به دست آمده در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از آبزدایی مورد بررسی قرار گرفت. واکنش‌های انجام شده به صورت شماتیک در شکل ۱ قابل مشاهده هستند.

نتایج و بحث

همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است روغن سویا اپوکسی (شکل ۱- آ) و کنش آب و بوریک اسید و تولید بوراکس [۱۳] (ب) واکنش تهیه پلی‌ال و پلیمریزاسیون به وسیله بوریک اسید [۱۵ و ۱۴]

ویسکوزیته‌ی مناسب جهت استفاده آسان و کارآمد آن می‌باشد. برای این منظور ایجاد اتصالات عرضی در میان زنجیره‌های پلیمری چسب یک روش مناسب برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی چسب تولید شده می‌باشد. استفاده از این روش در سایر پلیمرها نیز مرسوم بوده و برخی از ویژگی‌های پلیمرها همچون میزان حلالیت، مقاومت مکانیکی، سختی و شکنندگی آن‌ها را بهبود می‌دهد. همچنین بر روی دمای شیشه‌ای پلیمر و تجزیه‌ی گرمایی آن تاثیر مستقیمی دارد [۴]. لذا استفاده از این روش ویژگی‌های مورد نیاز چسب مانند ویسکوزیته و مقاومت مکانیکی و ... را می‌تواند بهبود بخشد. اتصالات عرضی را می‌توان در چسب تولید شده و همچنین مواد اولیه تشکیل دهنده چسب مانند پلی‌ال استفاده شده ایجاد کرد. به منظور ایجاد اتصالات عرضی در ساختارهای حاوی گروه‌های هیدروکسیل از عوامل ایجاد کننده همچون بوریک اسید، گلو تار آلدهید و سیلان و ... استفاده می‌گردد. در بین عوامل ذکر شده بوریک اسید نسبت به سایر عوامل ویژگی‌های مناسبی را دارا می‌باشد بطوری که بوریک اسید قابلیت کنترل ویسکوزیته محصول نهایی را در کنار بهبود ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی را دارد. در واقع بوریک اسید مقاومت ماده را در برابر شعله‌های مختلف افزایش می‌دهد که این قابلیت، محصول نهایی را قادر می‌سازد در دماهای بالا نیز چسبندگی خود را داشته باشد.

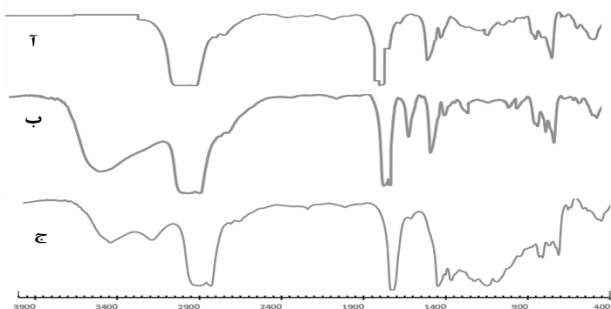
گزارش‌ها نشان دهنده استفاده بوریک اسید به عنوان عامل اتصال دهنده‌ی عرضی در پلی وینیل کلراید می‌باشد [۹-۵]. چسب‌های پلی‌اورتانی به دلیل قابلیت پخت در دمای اتاق و چسبندگی بالا، از جمله چسب پر مصرف صنایع مختلف می‌باشند، اما استفاده از پلی‌ال‌های زیست تخریب‌ناپذیر در تولید این نوع چسب‌ها مهم‌ترین محدودیت این خانواده از چسب‌ها به شمار می‌آید. بنابراین در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تهیه پلی‌ال‌های زیست تخریب‌پذیر مثل روغن‌های گیاهی مختلف (روغن سویا، روغن کرچک، نشاسته و...) به عنوان جایگزین پلی‌ال‌های شیمیایی و استفاده از آن‌ها برای تولید انواع چسب‌های پلی‌اورتانی انجام گرفته است

¹ 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

C=O به ترتیب در فرکانس‌های ۲۸۰۰-۳۰۰۰ و ۱۷۰۰-۱۷۲۰

برای هر سه طیف قابل مشاهده است.

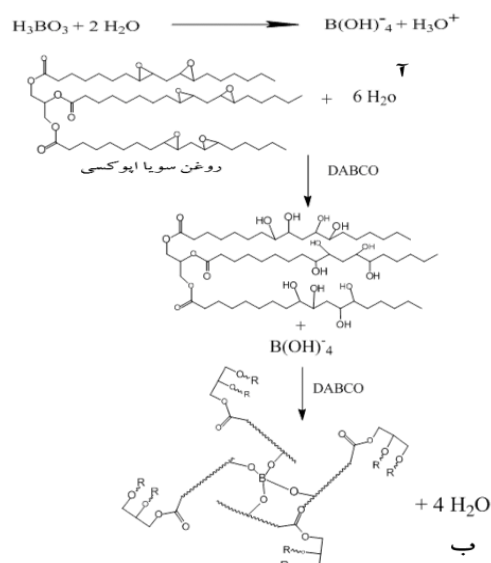
شکل ۲: طیف IR (T) روغن سویا اپوکسی (ب) پلی‌آل سویا اپوکسی (ج) پلی‌آل سویای اتصال عرضی شده با بوریک اسید



علاوه بر آن، طیف‌های $^1\text{H NMR}$ سه محصول به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. در طیف روغن سویا اپوکسی (شکل ۳ (T)) پیک گروه CH-O گروه استر و همچنین پیک گروه اپوکسی به ترتیب در δ ۵/۲۵ و δ ۳/۱۸-۲/۸۶ ظاهر شده‌اند. در طیف مربوط به سویا اپوکسی هیدرولیز شده و پلی‌آل سویا اپوکسی اصلاح شده، پیک مربوط به گروه اپوکسی به دلیل باز شدن حلقه‌های اپوکسی ناپدید شده است، در حالی که پیک مربوط به گروه CH-O گروه استر همچنان در δ ۵/۲۵ وجود دارد. همچنین در این دو طیف پیک گروه هیدروکسیل در δ ۳/۷۲ ظاهر شده که شدت آن در پلی‌آل اصلاح شده نسبت به سویا اپوکسی هیدرولیز شده کمتر می‌باشد که نشان دهنده‌ی برهم کنش گروه‌های هیدروکسیل سویا اپوکسی هیدرولیز شده با بوریک اسید می‌باشد. از طرفی در هر سه طیف پیک $\text{CH}_2\text{-O}$ گروه استر در δ ۴/۳۴-۴/۱ قابل مشاهده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، طیف $^1\text{H NMR}$ کاملاً با طیف IR مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری

پلی‌آل پایه طبیعی با استفاده از روغن سویا اپوکسی تهیه شده و با موفقیت به وسیله‌ی بوریک اسید اصلاح گردید. طیف سنجی IR و $^1\text{H NMR}$ نشان دادند، که پس از واکنش روغن سویا اپوکسی با آب در حضور کاتالیزگر حلقه‌های اپوکسی باز شده و گروه‌های هیدروکسیل مربوط به پلی‌آل به وجود آمده‌اند.



در ساختار خود شامل حلقه‌های اپوکسی می‌باشد، این حلقه‌ها دارای باند جذبی در فرکانس 1150 cm^{-1} بوده که پس از واکنش با آب حلقه‌های اپوکسی باز می‌شوند. بنابراین انتظار می‌رود باند جذبی گروه اپوکسی در فرکانس 1150 cm^{-1} محو شود و باند جذبی در فرکانس $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به گروه هیدروکسیل پلی‌آل تولید شده می‌باشد ظاهر شود. همانطور که در شکل ۲ (ب) قابل مشاهده است باند جذبی مربوط به گروه اپوکسی محو شده است در حالی که باند جذبی گروه هیدروکسیل در مولکول پلی‌آل به دست آمده ظاهر شده است که تایید کننده‌ی تبدیل روغن سویا اپوکسی به پلی‌آل می‌باشد. از طرفی برهمکنش بین بوریک اسید و گروه‌های هیدروکسیل پلی‌آل سویا اپوکسی باعث ایجاد اتصال عرضی بین پلی‌آل‌ها خواهد شد. لذا در صورت موفقیت‌آمیز بودن برهمکنش بین بوریک اسید با گروه‌های هیدروکسیل سویا اپوکسی هیدرولیز شده، باند جذبی مربوط به گروه هیدروکسیل کاهش خواهد یافت. بنابراین با توجه به شکل ۲ (ج) که باند جذبی گروه هیدروکسیل در فرکانس $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ کاهش یافته می‌توان نتیجه گرفت سویا اپوکسی‌های هیدرولیز شده توسط بوریک اسید شبکه‌ای شده و پلی‌آل‌های اصلاح شده مورد نظر با موفقیت تشکیل شده‌اند. همچنین جذب مربوط به پیوند C-H برای زنجیره‌های کربن و جذب مربوط به گروه

[4] Mane S., Ponrathnam S., Chavan N., *Effect of chemical cross-linking on properties of polymer microbeads: A review*, *J. Can. Chem. Trans.*, **2015**, 3(4): 473-485.

[5] Rahman M. M., Kim E. Y., Kwon J. Y., Yoo H. J., Kim H. D., *Cross-linking reaction of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups with hexamethoxymethyl melamine*, *J. Adhesion and Adhesives*, **2008**, 28(1): 47-54.

[6] Migneault, I., Dartiguenave C., Bertrand M. J., Waldron K. C., *Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking*, *J. Biotechniques.*, **2004**, 37(5): 790-806.

[7] Miyazaki T., Takeda Y., Akane S., Itou T., Hoshiko A., En K., *Role of boric acid for a poly (vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid*, *J. Polymer.*, **2010**, 51(23): 5539-5549.

[8] Baysal E., Yalinkilic M. K., Altinok M., Sonmez A., Peker P., Colak M., *Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture*, *J. Construction and Building Materials*, **2007**, 21(9): 1879-1885

[9] Wang H. H., Shyr T. W., Hu M. S., *The elastic property of polyvinyl alcohol gel with boric acid as a crosslinking agent*, *J. applied polymer science.*, **1999**, 74(13): 3046-3052.

[10] Ang K. P., Lee C. S., Cheng S. F., Chuah C. H., *Polyurethane wood adhesive from palm oil-based polyester polyol*, *J. Adhesion Science and Technology.*, **2014**, 28(11): 1020-1033.

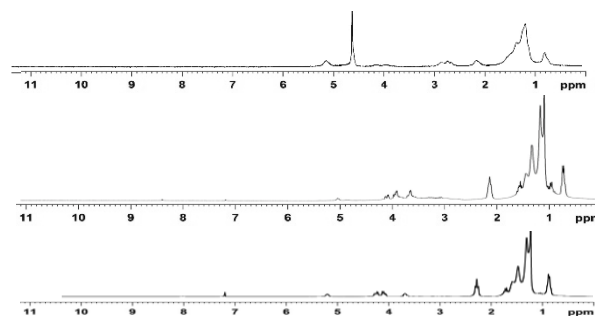
[11] Petrović, Z. S., *Polyurethanes from vegetable oils*, *J. Polymer Reviews.*, **2008**, 48(1): 109-155.

[12] Desai S. D., Patel J. V., Kumar S. V., *Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood*, *J. Adhesion and Adhesives.*, **2003**, 23(5): 393-399.

[13] Yan J., Velin A., Bengtsson B., *Boron separation and recovery.*, **2010**, Google Patents.

[14] Choi S. W., Seo D. W., Lim Y. D., Jeong Y. G., Islam Mollah M. S., Park H., Hong T. W., Kim W. G., *Synthesis and Properties of Multihydroxy Soybean Oil from Soybean Oil and Polymeric Methylene-Diphenyl-4,4'-Diisocyanate/Multihydroxy Soybean Oil polyurethane adhesive to wood*, *J. Apply polymer science.*, **2011**, 121(2): 764-769.

[15] Ochiai H., Fukushima S., Fujikawa M., Yamamura H., *Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol) Crosslinked by Borax.*, *J. polymer.*, **1976**, 8:131-133.



شکل ۳: طیف ^1H NMR (آ) روغن سویا اپوکسی (ب) پلی آل سویا اپوکسی (ج) پلی آل سویا اپوکسی اتصال عرضی شده با بوریک اسید
همچنین کاهش شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در طیف‌های به دست آمده از محصول نهایی در مقایسه با روغن سویا اپوکسی هیدرولیز شده، حاکی از برهمکنش بوریک اسید با گروه‌های هیدروکسیل است که تایید کننده تشکیل اتصالات عرضی در ساختار محصول نهایی می‌باشد.

جدول ۱- مقدار مواد استفاده شده برای تهیه پلی آل

مقدار (گرم)	نام ماده
مواد مصرف شده در تهیه پلی آل سویا اپوکسی اتصال عرضی شده	
۱۰	روغن سویا اپوکسی
۵	آب مقطر
۰/۰۱	کاتالیزگر
۱/۵	بوریک اسید
مواد مصرف شده در تهیه ی چسب	
۱۰	پلی آل سویا اپوکسی دارای اتصال عرضی
۵	دی‌ایزوسیانات

منابع

- [1] Gierenz G., Karmann w., *Adhesives and Adhesive Tapes.* **2008**.
- [2] Petrie E. M., *Handbook of adhesives and sealants.* **2000**.
- [3] Savelyev Y., Veselov V., Markovskaya L., Savelyeva O., Akhranovich E., Galatenko N., Robota L., Travinskaya T., *Preparation and characterization of new biologically active polyurethane foams*, *J. Materials Science and Engineering: C.*, **2014**, 45: 127-135.

Hydrolysis and modification of epoxy soybean oil for synthesis of biodegradable polyol and use in preparation of polyurethane Adhesive

**Fatemeh Dodangeh^{*a}, Hamid Reza Ashjari^b, Gita Firoozan^a, Mir Saeed Seied Dorraji^a,
Mohammad Hossein Rasooli Fard^a, Mehrdad Rastghoo^c**

^a *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran*

^b *kimia baspar kavosh, Zanjan technology incubator, University of Zanjan, Iran*

^c *Aram Narm Ghostar Co, Tabriz, Iran*

Abstract:

Given that the adhesives, especially polyurethane adhesives, are used in many cases in human life. Therefore, their environmental risks must be considered. So today, the use of biodegradable raw materials for the production of various adhesives is very important. In the present study, epoxy soybean oil was used as a biodegradable compound for the preparation of biodegradable polyol. Epoxy soybean oil in addition to being cost effective is also available and biodegradable. In order to improve mechanical properties, polyol from hydrolysis of epoxy soybean oil was modified using boric acid. The molecular structure of synthesized polyol was studied and confirmed by a spectrophotometry (IR) and a hydrogen core nucleus resonance (¹HNMR).

Keywords: epoxy soybean oil, hydrolysis, biodegradable polyol

*Corresponding author: Fth.dodangeh@yahoo.com

استفاده از نانورس مونتموریلونیت به منظور ریزاستخراج ملامین از نمونه‌های لبنیات و آنالیز به کمک طیف سنجی تحرک یونی

راحیل سلیمانی، بهمن فرجمند*، ناصر دلالی، پروانه نخستین پناهی

دانشگاه زنجان-دانشکده علوم-گروه شیمی

چکیده: در کار حاضر یک روش ریزاستخراج فاز جامد به کمک نانورس به عنوان جاذب، جهت استخراج ترکیب ملامین از نمونه‌های لبنیات ارائه شده است. جهت اندازه‌گیری نهایی از روش طیف سنجی تحرک یونی استفاده شده است. پارامترهای فرایند استخراج شامل مقدار جاذب، pH نمونه، pH و حجم محلول و جاذب با روش رویه پاسخ مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفته است. براساس آزمایشات انجام شده، ناحیه خطی ۰/۰۱-۴ میلی‌گرم بر لیتر، ضریب همبستگی ۰/۹۹۴۵، حد تشخیص ۰/۰۰۲ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نهایتاً روش مورد نظر، تحت شرایط بهینه جهت اندازه‌گیری مقدار ملامین در شیر، ماست، شیر خشک و کافی میت با سه نشان تجاری مختلف به کار گرفته شد. محدوده‌ی مقدار ملامین در شیر ۰/۱-۰/۲۸، ماست ۰/۶-۰/۱۷، شیر خشک ۰/۹-۰/۲۸۶ و کافی میت ۰/۲۳-۰/۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: ملامین، ریزاستخراج فاز جامد، مونتموریلونیت، طیف سنجی تحرک یونی، روش رویه پاسخ سطح.

مقدمه

مشاهدات نشان داده است که اسید سیانوریک به صورت یک ناخالصی غالباً در ملامین وجود دارد و به داخل جریان خون راه پیدا می‌کند. تجمع ملامین و سیانورات و در نتیجه‌ی واکنش با میکروتوبول‌های کلیوی، کریستال‌های کروی زرد رنگی تشکیل می‌شوند که به سلول‌های کلیه و مجاری آن آسیب می‌رسانند و در مواردی حتی منجر به سرطان کلیه یا مثانه می‌شود. بنابراین اندازه‌گیری ملامین از نظر ایمنی مواد غذایی دارای اهمیت است. حد مجاز مصرف ملامین در شیر خشک نوزادان بر اساس دستورالعمل سازمان بهداشت جهانی برابر ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در سایر مواد غذایی برابر ۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. روش‌هایی مانند کروماتوگرافی با کارایی بالا، کروماتوگرافی گازی، حسگرها، الکتروفورز موینه، برای اندازه‌گیری میزان ملامین در مواد غذایی گزارش شده است [۲-۵].

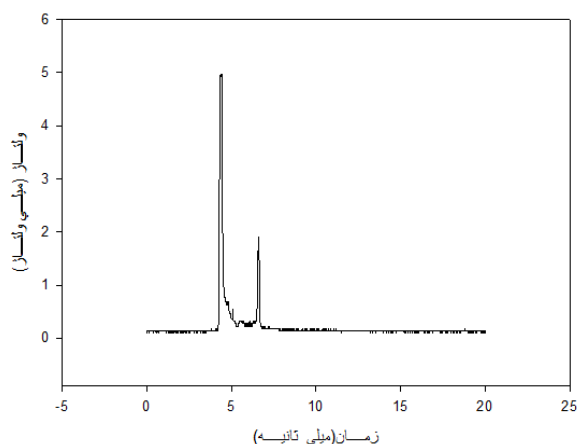
ملامین یک ترکیب کوچک قطبی و غنی از نیتروژن (۶۶/۶۴ درصد جرمی) با فرمول مولکولی $C_3H_6N_6$ و جرم مولکولی ۱۲۶/۱۲ g/mol است که در آب محلول می‌باشد. ملامین به طور گسترده‌ای در صنعت‌های مختلف مانند تولید پلاستیک، چسب مایع، رزین‌های پلیمری، ظروف غذا و داروسازی کاربرد دارد. این ماده چند سالی است که به عنوان یک ماده غیر مجاز در فرآورده‌های لبنی، شیر خشک و خوراکی دام برای دستیابی به سود بیشتر یافت شده است. وجود ملامین به دلیل محتوی زیاد نیتروژن خود، در اندازه‌گیری میزان نیتروژن مواد غذایی به منظور تخمین پروتئین موجود، دیگران را به اشتباه می‌اندازد و به صورت کاذب میزان پروتئین مواد غذایی را بالا نشان می‌دهد [۱].

به منظور ریز استخراج فاز جامد)، استخراج شد و به دستگاه IMS تزریق شد.

از روش افزایش استاندارد برای اندازه‌گیری ملامین در نمونه‌ها استفاده شد. مقادیر ۵، ۱۵، ۲۵ و ۳۵ میکرولیتر از استاندارد ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر به نمونه‌ها اضافه شد و پس از آماده سازی به دستگاه تزریق گردید و نهایتاً غلظت ملامین در نمونه‌های لبنیات به دست آمد.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف تحرک یونی مربوط به محلول استاندارد ملامین را نمایش می‌دهد.



شکل ۱- طیف تحرک یونی مربوط به محلول استاندارد ملامین

تاثیر پارامترهای مختلف بر استخراج با استفاده از طراحی آزمایش با روش رویه پاسخ سطح مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. مطابق با طراحی انجام گرفته و نتایج حاصل، همه‌ی پارامترهای مورد بررسی به جز مقدار جاذب در فرایند استخراج موثر هستند. همچنین برهم‌کنش بین pH با حجم نمونه و برهم‌کنش بین غلظت آمونیاک با حجم آمونیاک نیز موثر شناخته شد. معمولاً برای امتحان معنادار بودن و مناسب بودن مدل، از تحلیل آماری واریانس (ANOVA) استفاده می‌شود. (جدول ۱). مطابق با جدول ۱، p-value بالای Lack of Fit (۰/۰۵ < ۰/۰۵۹) و p-value پایین مربوط به

به منظور آنالیز ملامین در این تحقیق از روش طیف سنجی تحرک یونی استفاده شده است که یک روش سریع و ارزان جهت آنالیز ترکیبات آلی محسوب می‌گردد. از سوی دیگر روش ریزاستخراج فاز جامد با جاذب نانورس جهت استخراج ملامین از نمونه‌های لبنی به کار گرفته شده است. نهایتاً توانایی روش ارائه شده به منظور اندازه‌گیری ملامین در نمونه‌های حقیقی مانند شیر، ماست، شیرخشک و کافی میت سنجیده شده است.

بخش تجربی

ملامین با خلوص ۹۹ درصد از شرکت Sigma و تری-کلرواستیک‌اسید با خلوص ۹۸ درصد از شرکت Fluka خریداری شد. نانورس مونومریلونیت از شرکت Sigma تهیه شد. محلول آمونیاک غلیظ از شرکت Merck تهیه گردید.

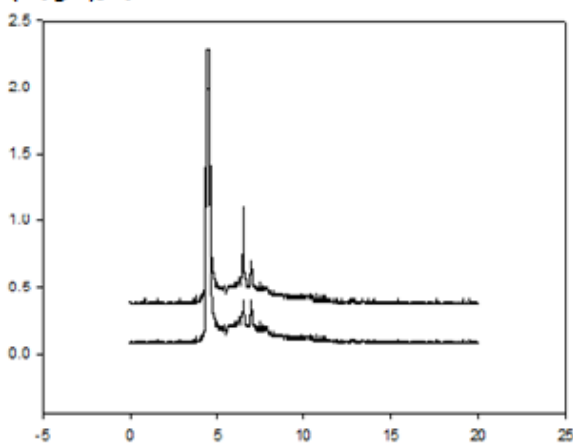
در این بررسی تعداد ۱۲ نمونه از مواد غذایی شامل شیرخشک، کافی میت، شیر و ماست از بازار محلی خریداری گردید. جهت آنالیز نمونه‌ها، دستگاه طیف سنجی تحرک یونی متعلق به شرکت تاف فناور پارس مدل (IMS-300) به کار گرفته شد.

ابتدا نمونه استاندارد ملامین به دستگاه طیف سنج تحرک یونی تزریق شده و پیک مربوط به ملامین شناخته شد. برای بررسی و بهینه کردن پارامترهای موثر بر فرایند از طراحی آزمایش با روش رویه پاسخ (RSM) استفاده شد و طراحی آزمایش نیز با نرم افزار مینی تب ۱۶ انجام گرفت.

از آنجا که اندازه‌گیری ملامین در نمونه‌های مواد غذایی به دلیل فراوانی پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها با سختی همراه است، آماده-سازی نمونه‌ها ضروری است. به این منظور ۰/۵ گرم از نمونه‌های مواد غذایی توزین و به هر کدام تری‌کلرواستیک‌اسید ۱٪ اضافه شد. سپس مخلوط را به مدت ۱ دقیقه هم زده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. مخلوط‌ها در در لوله‌های فالكون ریخته و به دستگاه سانتریفیوژ (۵۰۰۰ دور به مدت ۳۰ دقیقه) منتقل شد. سپس pH محلول مورد نظر تنظیم گردید و با استفاده از جاذب نانورس مونومریلونیت

شیر خشک (۲/۸۶-۰/۹) و کافی میت (۲/۶۲-۰/۲۳) میلی گرم بر کیلو گرم به دست آمد. که به طور میانگین کمترین مقدار در شیر و بیشترین مقدار در شیر خشک مشاهده شد. با توجه به مشاهدات، ملامین در تمام نمونه‌ها وجود داشت و در هیچ کدام از نمونه‌های مورد بررسی به جز دو مورد شیر خشک، یک مورد ماست و یک مورد کافی میت مقادیر بالاتر از دستورالعمل سازمان بهداشت جهانی بود.

ولتاژ (میلی ولت)



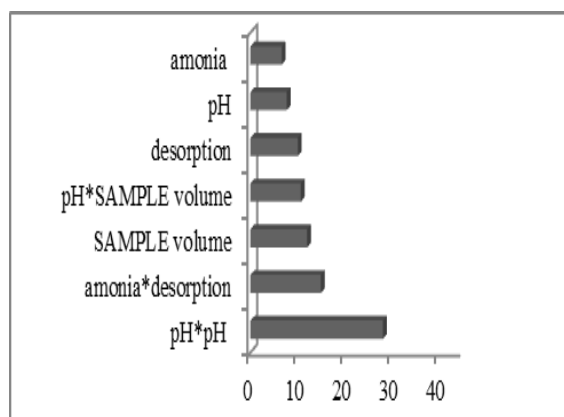
زمان (میلی ثانیه)

شکل ۳- طیف تحرک یونی مربوط به یک نمونه شیر خشک قبل و پس از افزودن ملامین

نتیجه گیری

در این پژوهش از روش ریزاستخراج فاز جامد استفاده گردید و در نهایت به کمک طیف سنجی تحرک یونی آنالیز صورت گرفت. تاثیر عوامل موثر بر استخراج با طراحی رویه سطح پاسخ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد روش ریزاستخراج فاز جامد به دلیل مقدار کم حجم حلال مصرفی و سازگاری با دستگاه طیف سنجی تحرک یونی روشی مناسب و به صرفه می باشد. در نهایت با استفاده از طراحی آزمایش انجام گرفته مشخص شده است که در استخراج ملامین عوامل: pH نمونه، حجم نمونه، حجم حلال و غلظت واجذب موثر است. با توجه به نتایج این پژوهش پیشنهاد می گردد در آزمایشگاه وزارت بهداشت

Regression مدل (۰/۰۵ > ۰/۰۰۲) نشان می دهد که مدل حاصل از لحاظ آماری قابل قبول است و تاثیرات فاکتورها که در مدل تخمین زده شده، صحیح می باشد. مقدار R^2 مدل ۹۵/۸۱٪ به دست آمد که نتایج آزمایش را تحت پوشش قرار می دهد و فقط ۴/۱۹٪ تغییر پذیری در نتایج، توضیح داده نشده است. برای بررسی درصد تاثیر فاکتورها و برهم کنشها بر روی پاسخ از نمودار پرتو استفاده شد (شکل ۲). مطابق با نمودار پرتو مهمترین عامل تاثیر گذار pH^2 (۲۸/۱۳٪) می باشد و تاثیر pH بر روی پاسخ نیز بصورت منحنی است.



شکل ۲- نمودار پارتو مربوط به تاثیر

فاکتورهای مختلف.

مقدار بهینه فاکتورها توسط نرم افزار به صورت زیر تعیین شد: pH ۳/۷۸، مقدار جاذب ۵ میلی گرم، حجم حلال نمونه ۱۰ میلی لیتر، حجم واجذب ۱۰۰ میکرو لیتر و آمونیاک ۱٪. به ازای مقادیر بهینه فاکتورها، پاسخ ۱/۶۹ میلی ولت توسط نرم افزار تخمین زده شد که این پاسخ به پاسخ تجربی که در مقدار بهینه فاکتورها انجام گرفت (۱/۵۱ میلی ولت) خیلی نزدیک بود.

بر اساس آزمایشات انجام شده، ناحیه خطی ۰,۰۱ تا ۴ میلی گرم بر لیتر، ضریب همبستگی ۰/۹۹۴۵ و حد تشخیص ۰/۰۰۲ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. نمونه‌های مختلف لبنی جهت اندازه گیری میزان ملامین مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۳ طیف تحرک یونی مربوط به یک نمونه شیر خشک قبل و پس از افزودن ملامین را نمایش می دهد. مقادیر ملامین اندازه گیری شده در نمونه های شیر (۰/۲۸-۰/۱)، ماست (۵/۱۷-۰/۹)،

resonance energy transfer" Sensor and Actuators B 202
(2014) 201-208.

آزمایش ها به صورت مداوم و دوره‌ای در صنایع غذایی انجام
گیرد و استاندارد میزان ملامین در موسسه استاندارد ایران تهیه و
تدوین گردد.

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت
مالی این پژوهش تشکر می کند.

منابع

- [1] HyukSuch, Joon; Jung, Juhee; Kim, Byeonghee; "Development of aqueous mobile phase using chaotrope for the chromatographic determination of melamine in infant formula" chromatography A 1496 (2017) 174-179.
- [2] Fashi, Armin; Yaftiyan, Mohammadreza; Zmani, AbasAli; "Determination of melamine in dairy product using electromember-LPME by HPLC" Food Chemistry x (2015).
- [3] Jingen, Xia; Naiyuan, Zhou; Yujun, Liu; Bo, Chen; Yongning, Wu; Shouzhuo, Yao; "Simultaneous determination of melamine and related compounds by capillary zone electrophoresis" Food Control 21 (2010) 912-918.
- [4] Pan, Xiao-Dong; Wu, Ping; Yang, Da-Jin; "Simultaneous determination of melamine and cyanuric acid in dairy products by mixed-mode solide phase extraction and GC-MS" Food control 30 (2013) 545-548.
- [5] Dai, Haichao; Shi, Yan; Wang, Yilin; "A carbon dot based biosensor for melamine detection by fluorescence

Source of variations	Degree of freedom				
		Sum of squares	Mean square	F-value	p-Value
Regression	20	2.37298	0.118649	9.14	0.002
Linear	5	1.54917	0.309833	23.86	0.000
pH	1	0.32667	0.326667	25.16	0.001
amount absorb	1	0.00375	0.003750	0.29	0.606
ammonia	1	0.28167	0.281667	21.96	0.002
Sample volume	1	0.51042	0.510417	39.31	0.000
Desorption	1	0.42667	0.426667	32.86	0.000
pH*pH	1	0.33218	0.305421	23.52	0.001
absorb* absorb	1	0.02785	0.022563	1.74	0.224
amonia*ammonia	1	0.07115	0.489633	3.77	0.088
sample volume ²	1	0.02195	0.022563	1.74	0.224
desorption*desorption	1	0.00070	0.000696	0.05	0.823
Square	5	0.45381	0.090763	6.99	0.009
Interaction	10	0.37000	0.037000	2.85	0.076
pH*amount absorb	1	0.03063	0.030352	2.36	0.163
pH*amonia	1	0.01000	0.010000	0.77	0.406
pH*SAMPLE volume	1	0.07563	0.075625	5.82	0.042
pH*desorption	1	0.06250	0.062500	4.81	0.060
amount absorb*amonia	1	0.01000	0.010000	0.77	0.406
amount					
absorb*SAMPLE volume	1	0.05062	0.050625	3.90	0.084
amount					
absorb*desorption	1	0.02250	0.022500	1.73	0.225
amonia*SAMPLE volume	1	0.0000	0.00000	0.00	1.000
amonia*desorption	1	0.10562	0.105625	8.13	0.021
SAMPLE	1	0.00256	0.002500	0.19	0.672
volume*desorption					
Residuals error	8	0.10383	0.012984		
Lack-of-fit	6	0.10181	0.016968	16.42	0.059
Pure error	2	0.00207	0.00103		
Total	28	2.47687			

جدول ۱- تحلیل واریانس (ANOVA)

Application of montmorillonite nanoclay for microextraction of melamine from dairy products and analysis by ion mobility spectrometry

Rahil Soleymani, Bahman Farajmand*, Nasser Dalali and Parvaneh Nakhostin Panahi

Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract:

In the present work, a solid phase microextraction method using nanoclay as adsorbent has been proposed for extraction of melamine from dairy products. The ion mobility spectrometry has been used to measure the extracted melamine. The parameters affecting the extraction process including adsorbent amount, sample pH, volume and pH of desorption solvent were evaluated and optimized. The analytical parameters related to the method were evaluated under optimal conditions. Based on the experiments, the linear range was 0.01-4 mg /L, the correlation coefficient was 0.9945, the detection limit was 0.002 mg/L. Finally, the method was used under optimum conditions to measure the amount of melamine in milk, yogurt, dry milk and coffee mate, in three different brands. The melamine contents were obtained for milk samples in the range of 0.1-0.28, for yogurt in the range of 0.9-5.17, for infant formula in the range of 0.9-2.86 and for coffee mate in the range of 0.23-2.62 mg/kg.

Keywords: Melamine; Solid phase microextraction; Montmorillonite; Ion mobility spectrometry.

*Corresponding author: farajmand@znu.ac.ir

سنتر چهار چوب فلزی-آلی بر پایه فلز تیتانیوم و بررسی اثرات فتوکاتالیستی آن

فاطمه بی پیر^۱، سید مسعود سیداحمدیان^۲، علیرضا امانی قدیم^{۳*}، ذوالفقار رضوانی^۴

- ۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.
- ۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.
- ۳- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.
- ۴- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.

چکیده: اخیراً MOFها به علت مساحت سطح بزرگ، ساختار منظم و متخلخل و لینکرهای آلی و کلاسترهای فلزی قابل تنظیم و تغییرشان، توجه زیاد و روز افزونی را در زمینه ی فتوکاتالیست ها دریافت کرده اند. در این کار پژوهشی، چهارچوب فلزی-آلی بر پایه ی تیتانیوم توسط روش هیدروترمال با موفقیت سنتز شد. ویژگی های ساختاری MOF سنتز شده توسط پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. سپس فعالیت فتوکاتالیستی آن تحت تابش نور UV در تخریب فتوکاتالیستی ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ به عنوان آلاینده، مورد مطالعه قرار گرفت. بازده تخریب بیش از ۹۰ درصد ماده رنگزا موید فعال بودن MIL-125 سنتز شده از لحاظ فتوکاتالیستی بود. در ادامه آزمایشاتی جهت بررسی تاثیر عوامل مختلف روی بازده فعالیت فتوکاتالیستی MIL-125 از قبیل مقدار فتوکاتالیست، شدت نور، غلظت ماده رنگزا و همچنین مدت زمان انجام شد. بازده حذف ماده رنگزا در حضور tert-butanol به مقدار قابل توجهی کاهش می یافت که موید نقش موثر رادیکال های هیدروکسیل در فرآیند تخریب بود. همچنین سنتیک واکنش های فتوکاتالیستی MIL-125 مطالعه شده و مشخص شد که این واکنش ها از سنتیک درجه اول تبعیت می کنند. در پایان مدل تجربی سنتیکی برای پیش بینی ثابت های سرعت و واکنش های مربوط به حذف فتوکاتالیستی ارائه شده و نشان داده شد که مقادیر حاصل از مدل ارائه شده با تقریب خوبی با داده های تجربی هماهنگی دارد.

واژه های کلیدی: چهارچوب فلزی-آلی، فعالیت فتوکاتالیستی، تیتانیوم، راکتیو آبی ۱۹

مقدمه

ساختار منظم و متخلخل آنها و نیز خوشه های فلزی یا لینکرهای آلی قابل تنظیمشان، استفاده از MOFها به عنوان فتوکاتالیست بعنوان یک موضوع جالب در حال توسعه می باشد [۱]. MOFها می توانند از طریق جذب نور توسط لینکرهای آلی یا گره های اکسید فلزی، برانگیخته شوند. برانگیختگی نوری واحدهای جذب نور در MOFها اغلب یک جدایی بار لیگند به فلز تولید می کند که باعث ایجاد فعالیت فتوکاتالیستی می شود [۲]. می توان با تغییر و تطبیق کلاسترهای فلزی یا لینکرهای آلی پلزن تشکیل دهنده ی MOF، نه فقط جذب نور بلکه سطح کاربردی MOFها را بهینه کرد. در نتیجه مدل سازی MOFها برای

چهارچوب های فلزی-آلی دسته ای از مواد هیبریدی آلی- معدنی می باشند که از خوشه (کلاستر) های فلزی ساخته شده اند و این خوشه (کلاستر)ها توسط اتصال دهنده های آلی به یکدیگر متصل شده اند. این ترکیبات دسته ی جدیدی از مواد کریستالی متخلخل با مساحت سطح بالا هستند و به دلیل تخلخل بالا و انعطاف پذیر بودن ساختارشان، کاربردهای ویژه ای در زمینه های مختلف همچون جذب و ذخیره سازی گازها، تبادلات یونی، کاتالیست های ناهمگن و غیره دارند. در حال حاضر به دلیل توپولوژی برتر چهارچوب های فلزی-آلی و

بررسی عوامل موثر بر فعالیت فتوکاتالیستی MIL-125(Ti)

سنتر شده:

فاکتورهای مهم بررسی در این مطالعه شامل غلظت اولیه رنگ، غلظت MIL-125(Ti) سنتر شده و شدت نور تابشی بوده است. نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش از انحلال رنگزای راکتیو آبی ۱۹ در آب مقطر تهیه گردید. آزمایش‌ها در چهار سطح شامل، غلظت‌های مختلف از MIL-125(Ti)، غلظت‌های مختلف از ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ و شدت نور متفاوت انجام گردید.

بازده رنگ‌زدایی:

برای رسم نمودارهای لازم در این کار پژوهشی از DE^۱ (بازده رنگ‌زدایی) استفاده شده است. DE بیانگر میزان کارآیی حذف رنگزا بوده و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد:

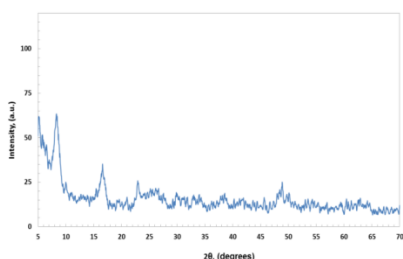
$$DE\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100 \quad (1)$$

در این روابط، DE% درصد راندمان حذف، C₀ غلظت اولیه رنگ (میلی گرم بر لیتر)، C غلظت باقیمانده رنگ (میلی گرم بر لیتر) می‌باشد.

نتایج و بحث

شناسایی MIL-125 سنتر شده:

الگوی XRD و SEM مربوط به MIL-125 سنتر شده در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است که موید موفقیت آمیز بودن سنتر این چهارچوب است.



شکل ۱- الگوی XRD مربوط به MIL-125 سنتر شده

رسیدن به کیفیت بهتر در اثرات فتوکاتالیستی آنها از اهمیت زیادی برخوردار است [۱].

بخش تجربی

سنتر MIL-125(Ti):

برای سنتر MIL-125(Ti) ۳ mmol ترفتالیک اسید و ۲ mmol تیتانیوم ایزوپروپوکساید به محلولی از ۱۵ میلی‌لیتر دی‌متیل فراماید (DMF) و ۲ میلی‌لیتر متانول اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق روی همزن قرار داده شد تا به آرامی هم زده شود. سپس به داخل اتوکلاو منتقل شده و برای ۲۴ ساعت داخل کوره با دمای ۱۵۰ °C قرار داده شد. پس از رسیدن به دمای اتاق، رسوب حاصل صاف شده و با اتانول و آب دیونیزه ۴ بار شست و شو داده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه خشک شد. پودر سفید رنگی حاصل شد. برای حذف حلال DMF باقی مانده، پودر برای ۲۰ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه کلسینه شد [۳].

اثبات خاصیت فتوکاتالیستی MIL-125(Ti) سنتر شده:

برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی چهارچوب فلزی-آلی تولید شده، از رنگزای راکتیو آبی ۱۹، به عنوان آلاینده، استفاده گردید. حذف رنگزا معیاری از فعالیت فتوکاتالیستی MIL-125 می‌باشد که در این کار مورد بررسی قرار گرفت. برای پی بردن به اینکه آیا چهارچوب سنتر شده خواص فتوکاتالیستی دارد یا خیر، ۵۰ ml محلول ۱۰ mg/l از ماده‌ی رنگزای RB19 تهیه و داخل بشر ریخته شد. سپس ۰/۰۲۵ g از MIL-125 سنتر شده داخل بشر افزوده و به مدت ۱۲۰ دقیقه، روی همزن مغناطیسی، تحت تابش اشعه‌ی UV قرار داده شد. در این مدت، هر ۱۵ دقیقه یک بار نمونه‌ی ۲ میلی‌لیتری از محلول برداشته و جذب آن اندازه‌گیری شد. بعد از پایان ۱۲۰ دقیقه‌ی اول، ۱ ml از محلول مادر ۵۰ mg/l ماده‌ی رنگزا به اضافه‌ی ۷ ml آب مقطر به محتویات درون بشر اضافه کرده و سپس مراحل قبلی تکرار شد. این کار تا پایان ۱۲۰ دقیقه‌ی سوم ادامه یافت. سپس آزمایش تحت همان شرایط، این بار در تاریکی، تکرار و جذب‌های مربوط به هر نمونه یادداشت شد.

^۱ Decolorization Efficiency

مقدار MIL-125 استفاده شده در فرآیندهای فتوکاتالیستی یکی از پارامترهای اثرگذار بر فعالیت فتوکاتالیستی این MOF می‌باشد. که در این پژوهش برای بررسی تاثیر این پارامتر آزمایشاتی در شدت نور ثابت و غلظت ثابت از رنگزای RB19 در مقادیر متغیر از MIL-125 انجام شد. بر اساس نتایج، با افزایش مقدار MIL-125، راندمان حذف افزایش یافته است.

پارامتر بعدی اثرگذار بر حذف فتوکاتالیستی توسط MIL-125، غلظت رنگ RB19 است. در این پژوهش با افزایش غلظت رنگ از ۵ میلی‌گرم بر لیتر تا ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور مقادیر ثابت از MIL-125 (فتوکاتالیست) و شدت نور ثابت راندمان حذف کاهش می‌یابد.

پارامتر بعدی تأثیرگذار بر حذف فتوکاتالیستی رنگ شدت نور تابشی است. ک برای بررسی آن شدت نور متغیر و سایر فاکتورها ثابت نگه داشته شد. ملاحظه گردید که با افزایش شدت تابش نور بازده رنگزدایی افزایش می‌یابد.

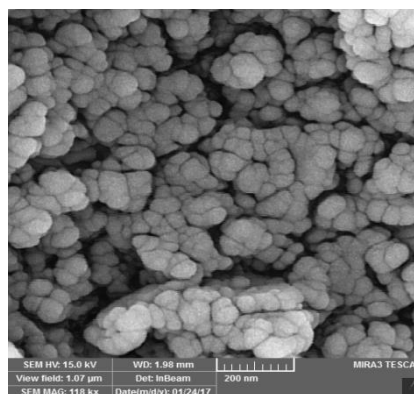
بررسی مکانیسم حذف رنگ

جهت بررسی مکانیسم حذف رنگ از رویندهای مختلف استفاده گردید که عبارتند از: دی آمونیوم اکسلات، پارابنزو کینون، ترشیوبوتانول که بترتیب روینده h^+ ، O_2^- و OH^- می‌باشند. افزودن ترشیوبوتانول موجب غیرفعال شدن MIL-125 گردید. اما بقیه روینده ها تأثیر قابل ملاحظه ای در راندمان حذف ندارند.

بررسی سینتیک واکنش فتوکاتالیستی MIL-125 سنتز شده

دو مدل سینتیکی که بطور گسترده در منابع به منظور بررسی روند جذب بکار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم می‌باشند. جهت بررسی سینتیک راندمان حذف رنگ توسط MIL-125، سینتیک‌های شبه درجه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که داده ها با سینتیک شبه درجه اول همخوانی دارد. در این پژوهش R^2 با سینتیک شبه درجه اول مطابقت داشت.

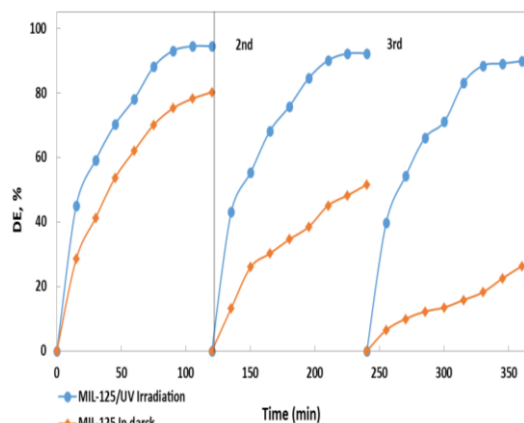
مدل سازی سینتیکی



شکل ۲- تصویر SEM مربوط به MIL-125 سنتز شده

مطالعه فعالیت فتوکاتالیستی MIL-125 سنتز شده:

همان‌طور که از شکل ۳ پیداست، راندمان حذف در تاریکی در مرحله‌ی سوم نسبت به مرحله‌ی دوم و در مرحله‌ی دوم نسبت به مرحله‌ی اول کاهش پیدا می‌کند. که دلیل آن پرشدن منافذ MIL-125 و در نتیجه کاهش مراکز جذب سطحی و کم شدن مقدار جذب سطحی توسط MIL-125 است. درحالی‌که کارایی راندمان تحت تابش نور UV، با وجود پرشدن منافذ و کاهش مراکز جذب سطحی، در طول سه چرخه تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حذف مشاهده شده تحت تابش نور UV نتیجه‌ی جذب سطحی نبوده و حاصل تخریب فتوکاتالیستی RB19 توسط MIL-125 می‌باشد. این آزمایش وجود فعالیت فتوکاتالیستی MIL-125 را ثابت می‌کند.



شکل ۳- نمودار درصد راندمان بدست آمده طی سه چرخه‌ی متوالی بر حسب زمان

تأثیر عوامل مختلف بر فعالیت فتوکاتالیستی MIL-125 سنتز شده:

بود. راندمان فعالیت فتوکاتالیستی MIL-125 با شدت نور و غلظت MIL-125 نسبت مستقیم، و با غلظت RB19 نسبت عکس دارد و واکنش‌های حذف فتوکاتالیستی RB19 توسط MIL-125 از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌کند.

تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان انجام شده است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

- [1] Li, Ying, et al. "Metal-organic frameworks for photocatalysis." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.11 (2016): 7563-7572.
- [2] Dhakshinamoorthy, Amarajothi, Abdullah M. Asiri, and Hermenegildo García. "Metal-organic framework (MOF) compounds: photocatalysts for redox reactions and solar fuel production." *Angewandte Chemie International Edition* 55.18 (2016): 5414-5445.
- [3] Guo, Hongxu, et al. "Metal-organic framework MIL-125 (Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution." *Applied Organometallic Chemistry* 29.1 (2015): 12-19.
- [4] Amani-Ghadim, A. R., and MS Seyed Dorraji. "Modeling of photocatalytic process on synthesized ZnO nanoparticles: Kinetic model development and artificial neural networks." *Applied Catalysis B: Environmental* 163 (2015): 539-546.

هر کدام از پارامترهای (غلظت اولیه RB19، غلظت MIL-125 و شدت نور تابیده شده) اثر معنی‌داری روی k_{app} (ثابت سرعت ظاهری) واکنش فتوکاتالیستی MIL-125 دارد [4]. برای بررسی بیشتر ارتباط بین k_{app} و پارامتر اشاره شده می‌توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$k_{app} = k_i [F_i]^\alpha = k_{im} [x_1]^{\alpha_1} [x_2]^{\alpha_2} \dots [x_n]^{\alpha_n}$$

k_{im} میانگین k_i های محاسبه شده است. با جاگذاری پارامترهای مورد مطالعه‌ی واکنش‌های فتوکاتالیستی در رابطه‌ی بالا، رابطه‌ی زیر حاصل می‌شود:

$$k_{app} = k_{im} [RB19]^{\alpha_1} [MIL - 125]^{\alpha_2} [Light\ intensity]^{\alpha}$$

برای به دست آوردن $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ در این رابطه از ترسیم نمودار ثابت سرعت ظاهری به ترتیب بر اساس غلظت رنگزای RB19، مقدار MIL-125 و شدت نور استفاده شد و مقادیر بدست آمده به ترتیب برابر با $-1/649$ ، $0/9054$ و $0/9547$ می‌باشد.

k_{app} تجربی و محاسبه شده با هم مقایسه شد. ضریب برازش برای این مقایسه $0/95$ می‌باشد. برای بررسی دقت معادله سینتیکی تجربی بدست آمده درصد حذف فتوکاتالیستی محاسبه شده با مقدارهای تجربی مقایسه شد و مقدار R^2 ، $0/97$ بدست آمد که نشانگر دقت بالای مدل سینتیکی توسعه یافته می‌باشد.

نتیجه‌گیری

MIL-125 یک چهارچوب فتوکاتالیست بوده و در ناحیه‌ی UV دارای فعالیت فتوکاتالیستی است و کاهش بازده حذف ماده رنگزا توسط MIL-125 در حضور tert-butanol موید نقش موثر رادیکال‌های هیدروکسیل در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی

The synthesis of metal-organic framework based on titanium and its photocatalytic effect

Fateme Bipir^a, Seyed Masoud Seyed-Ahmadian^{*}, Ali-Reza Amani-Ghadim^{b*}, Zolfaghar Rezvani

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University

^dDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan

Abstract:

Recently, MOFs has been considered as photocatalysts due to their large surface area, porous structure and adjustable organic linkers and clusters. In this study, a metal organic framework based on the Ti (MIL-125) was synthesized by the hydrothermal method and characterized using XRD and SEM. The photocatalytic activity of synthesized MIL-125 was evaluated in photocatalytic degradation of Reactive blue 19 as an organic pollutant. The degradation efficiency was more than 90% confirming photocatalytic activity of synthesized MIL-125. Then, the effect of operational parameters including photocatalyst dose, RB19 concentration, light intensity and irradiation time on the degradation efficiency was investigated. The photocatalytic activity of MIL-125 was considerably inhibited in the presence of tert-butyl alcohol as a hydroxyl radical scavenger indicating the main role of produced hydroxyl radicals in degradation of the RB19 by MIL-125. Moreover, the results of experiments showed pseudo first-order kinetics for photocatalytic process by MIL-125. Based on the first-order kinetics, the empirical kinetic model was developed to predict the rate constant and degradation efficiency. The developed model indicated the good agreement between the calculated apparent rate constants and experimental ones.

Keywords: Metal Organic Framework, photocatalytic activity, Ti, Reactive blue 19

استفاده از روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی به منظور استخراج برخی فلزات سنگین از نمونه‌های آبی

سمیه میرزایی، بهمن فرجمند*، محمدرضا یافتیان، پروانه نخستین پناهی، معصومه پری‌نژاد

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی تجزیه، آزمایشگاه تعادلات فازی

چکیده: در حال حاضر آلودگی محیط زیست با فلزات سنگین سمی به صورت چشمگیری در حال افزایش است. قرار گرفتن در معرض این فلزات سنگین نه تنها سلامتی انسان بلکه حیوانات، گیاهان و میکروارگانیسمها را نیز در معرض خطر قرار می‌دهد. اندازه‌گیری فلزات سنگین با غلظت کم نیازمند استفاده از روشهای آماده‌سازی مناسب مانند روشهای ریزاستخراج می‌باشد. از بین روشهای ریزاستخراج، روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی یکی از روشهای ساده، سریع و با کارایی بالا است که به منظور استخراج یونهای فلزی کارایی خوبی از خود نشان داده است. در این پژوهش جهت استخراج سه فلز روی، نیکل و کبالت، یک حلال استخراج‌کننده به کمک روشهای مناسب، در نمونه‌ی آبی پخش گردید که منجر به شکل‌گیری یک محلول کدر حاوی قطرات بسیار ریز از حلال استخراجی شد. به دلیل سطح تماس بالای نمونه و حلال، راندمان بالای استخراج در زمان کوتاهی فراهم گردید و فاکتور تغلیظ بیشتر از ۳۵۰۰ برای کاتیونهای هدف ایجاد شد. به منظور آنالیز از روش کروماتوگرافی گازی استفاده شد. اهمیت پارامترهای مؤثر بر استخراج مانند تأثیر نمک، pH، حجم حلال، مقدار معرف، دما و زمان استخراج با استفاده از طراحی آزمایش فاکتوریال دو سطحی در روش ریزاستخراج مورد ارزیابی قرار گرفت. ناحیه خطی حدود ۳ واحد بزرگی برای یونهای مورد بررسی به دست آمد. حد تشخیص برای هر سه یون فلزی مورد مطالعه در محدوده ۱ تا ۴ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: طراحی فاکتوریال، ریزاستخراج مایع-مایع پخشی، فلزات سنگین، کروماتوگرافی گازی

مقدمه

اصلی‌انسانی آلودگی، استخراج معادن، دفع فاضلاب تصفیه نشده یا نیمه تصفیه شده حاوی فلزات سنگین و استفاده از کودهای حاوی فلزات سنگین می‌باشد [۴-۶]. انسان به طور دایم و موقت در معرض ۳۵ فلز سمی قرار دارد. از این تعداد ۲۳ فلز جزء فلزات سنگین اند [۷]. فلزات سنگین تجزیه نمی‌شوند و به تدریج در بدن جانداران مثل گیاهان و جانوران تجمع می‌یابند [۶]. مقادیر ناچیز فلزات روی، نیکل، کبالت در آب‌های طبیعی موجود هستند که در صورت افزایش باید کنترل شوند.

با گسترش شهرنشینی و توسعه صنعت، آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین به یک مشکل جهانی تبدیل شده است [۲،۱]. مقادیر بالای فلزات سنگین در آب بر سلامت انسان تأثیر سوء داشته و منجر به غیر قابل مصرف شدن آب می‌شود. فلزات موجود در منابع آب یا به صورت طبیعی و یا در اثر آلودگی‌های صنعتی و معدنی وارد منابع آب می‌شود. هوازادگی طبیعی سنگها و خاکهایی که با منابع آب در تماس اند بزرگترین منبع طبیعی آلودگی منابع آب به فلزات سنگین هستند [۳]. منابع

labouge و دستگاه pH متر مدل metrohm 620 استفاده

شد.

مواد و روش ها

نمک نترات فلزات روی، نیکل و کبالت و همچنین سدیم دی اتیل دی تیو کربامات از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. استیک اسید با خلوص مقادیر ناچیز فلزی از شرکت سیگما تهیه شد. محلول مادر استاندارد با غلظت های ۱۰۰ و ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر از نمک نترات فلزات روی، نیکل، کبالت تهیه شده و سپس محلول های با غلظت کمتر در بافر با pH مشخص تهیه و پس از افزودن لیگاند دی اتیل دی تیو کربامات، به منظور استخراج مورد استفاده قرار گرفت. از کربن تتراکلرید به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد.

جهت تهیه نمونه ی حقیقی آب شهر زنجان و آب رودخانه و دو نمونه پساب صنعتی کارخانه ی روی، استفاده شد. در مرحله ی نخست pH نمونه های حقیقی تنظیم و پس از مخلوط شدن با نمک سدیم کلراید و محلول لیگاند ۰/۱ مولار، به کمک حلال کربن تتراکلراید مورد استخراج قرار گرفتند. نهایتاً حلال استخراج کننده به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد.

بررسی فاکتورها

برای بررسی تأثیر فاکتورها از طراحی Fraction factorial استفاده شد و طراحی آزمایش با نرم افزار minitab انجام شد. فاکتورهای pH، نمک (salt)، حجم حلال (solvent)، مقدار معرف (DEDTC) و دما (temp) و زمان استخراج (extraction time) برای بررسی انتخاب شدند. حد بالا و پایین هر کدام از فاکتورها با استفاده از آزمایش های مقدماتی تعیین شده و در جدول (۱) نشان داده می شود. در جدول (۲) نیز طراحی آزمایش صورت گرفته توسط نرم افزار همراه با سیگنال های تجربی و پیش گویی شده توسط مدل حاصل نشان داده شده است. تمام آزمایشات بصورت تصادفی و دو بار تکرار انجام شد و پاسخ بصورت مساحت زیر پیک نسبی در نظر گرفته شده است.

کروماتوگرافی گازی روشی آسان، سریع و با حساسیت بالا است که توانایی آنالیز چندجزئی از انواع مواد مختلف را دارد. کروماتوگرافی قطعا روشی مناسب برای جداسازی و سنجش کمی ترکیبات شیمیایی است [۸]. اما ناچاراً به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گونه های جدا شده و مقادیر ناچیز و بسیار کم، نیازمند یک روش ویژه جهت آماده سازی و پیش تغلیظ نمونه است. در سالهای اخیر روشهای ریزاستخراج فاز مایع مورد توجه واقع شده اند در این روش ها تنها به چند میکرولیتر حلال آلی برای انجام یک اندازه گیری نیاز است [۹-۱۱].

در این پژوهش، از سدیم دی اتیل دی تیو کربامات به عنوان یک عامل کی لیت ساز برای اندازه گیری چندعنصری فلزات سنگین و از روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی به عنوان تکنیک آماده سازی استفاده شده است. پس از استخراج عناصر، حلال استخراجی بوسیله ی سرنگ به دستگاه کروماتوگرافی تزریق و آنالیز شد. ادغام آنالیز بوسیله ی کروماتوگرافی گازی با ریزاستخراج مایع-مایع پخشی، آنالیز چندعنصری با حدود آشکارسازی بسیار پایین را قادر می سازد. استفاده از این روش تا حد زیادی مقدار حلال آلی سمی، قابل اشتعال و فرار و همچنین ضایعات را کاهش می دهد. علاوه براین، این روش برای محیط زیست کمتر مضر بوده و هزینه ی آزمایش و زمان به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد.

در سال های اخیر برای بررسی تأثیر فاکتورها و بهینه کردن آنها اغلب از طراحی آزمایش استفاده می شود. در طراحی آزمایش برای ارزیابی تأثیر فاکتورها [۱۴-۱۵] از طراحی فاکتوریال full یا fractional استفاده می شود [۱۶]. در این تحقیق نیز برای ارزیابی فاکتورهای موثر بر استخراج از طراحی fraction factorial استفاده شده است.

بخش تجربی

تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent6890N مجهز به آشکارساز یونش شعله ای مورد استفاده قرار گرفت و از سانتریفیوژ مدل 300-heraeus

جدول ۱- حد بالا و پایین فاکتورها در طراحی آزمایش Fraction factorial

variable	Low(-)	High(+)
(DEDTC concentration (mol/L) (x_1))	0.01	0.1
pH (x_2)	4.5	6.5
Solvent volume (μ l) (x_3)	10	50
Salt (g/mL) (x_4)	0	0.3
Temperature($^{\circ}$ C) (x_5)	20	60
Extraction time(s) (x_6)	10	25

نتایج و بحث

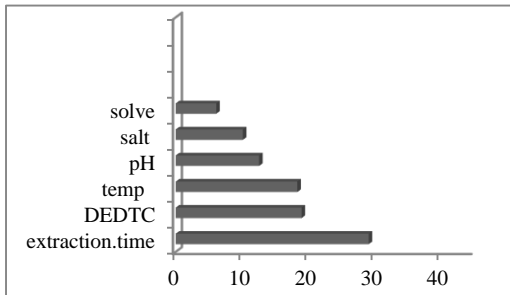
شکل (۱) درصد تأثیر فاکتورهای مورد بررسی با طراحی Fraction factorial (نمودار پرتو) برای یون روی را نشان می‌دهد. مطابق با این نمودار پرتو، مهمترین عامل تأثیرگذار در استخراج روی، دما (۳۱٪/۷) و سپس مقدار معرف (سدیم دی اتیل دی تیو کربامات) (۳۱٪/۰۸)، حجم حلال (۲۱٪/۰۶) و زمان استخراج (۱۱٪/۷۸) بوده و دو عامل pH (۲٪/۹) و نمک (۱٪/۵) تأثیری در استخراج فلز روی ندارند. شکل های (۲) و (۳) نیز به ترتیب نمودار پرتو برای یون نیکل و کبالت را نشان می‌دهند که مطابق با این نمودارها هر شش عامل در استخراج این فلزات مؤثرند. در مورد فلز نیکل زمان استخراج ۲۸/۶٪، دما ۲۱/۴٪، معرف ۲۱/۳٪، pH ۱۰/۸٪ و حجم حلال ۸/۳٪ در استخراج فلز تأثیر دارد و در استخراج کبالت نیز زمان استخراج ۲۹/۱٪، مقدار

جدول ۲- طراحی آزمایش و نتایج تجربی و پیش‌گویی شده توسط مدل حاصل از طراحی آزمایش

Run order	DEDTC	pH	Solvent	Salt	Temp.	Time	Peak area1		Peak area2		Peak area3	
							S1	S2	S1	S2	S1	S2
2	-	-	+	-	-	+	6.7	5.7	8.1	6.7	18.3	2.9
7	+	-	-	+	-	+	22.9	26.7	25.5	27.8	67.8	74.1
6	+	-	+	-	+	-	1.1	0.7	1.8	1.2	5.6	4.2
16	+	+	+	+	+	+	4.8	4.8	5.9	6	16.9	17
12	-	+	+	+	-	-	0	0	0.4	0.5	2.2	2.2
5	+	+	-	-	-	-	15.4	14.5	0.4	5.1	9.8	8.7
15	+	-	-	+	-	+	30.4	26.7	30.1	27.8	80.2	74
9	-	+	-	-	+	+	4.1	2.02	4.1	2.1	8.1	4.1
4	-	+	+	+	-	-	0	0	0.6	0.5	2.2	2.2
14	+	-	+	-	+	-	0.27	0.7	0.6	1.2	2.8	4.2
3	-	-	-	+	+	-	0	0	0	0	0	0
10	-	-	+	-	-	+	4.6	5.7	5.3	6.7	15.5	18.3
11	-	-	-	+	+	-	0	0	0	0	0	0
8	+	+	+	+	+	+	4.7	4.8	6.1	6	17.1	17
1	-	+	-	-	+	+	0	2	0	2.1	0	4
13	+	+	-	-	-	-	13.5	14.5	4.4	5.1	7.6	8.7

معرف ۱۸/۹٪، دما ۱۸/۳٪، pH ۱۲/۵٪، مقدار نمک

Peak area1: سطح زیر پیک نسبتی فلز روی، Peak area2: مساحت زیر پیک نسبتی نیکل، Peak area3: مساحت زیر پیک نسبتی کبالت.
S1: مساحت زیر پیک نسبتی تجربی، S2: مساحت زیر پیک نسبتی پیش‌بینی شده.



شکل ۳- نمودار پارتو برای یون کبالت

$$Y = 6.790 + 4.868 x_1 - 1.477 x_2 - 4.007 x_3 + 1.075 x_4 - 4.917 x_5 + 2.997 x_6$$

استخراج روی

$$Y = 6.164 + 3.856 x_1 - 2.749 x_2 - 2.581 x_3 + 2.406 x_4 - 3.861 x_5 + 4.463 x_6$$

استخراج نیکل

$$Y = 16.061 + 9.917 x_1 - 8.073 x_2 - 5.630 x_3 + 7.242 x_4 - 9.748 x_5 + 12.284 x_6$$

استخراج کبالت

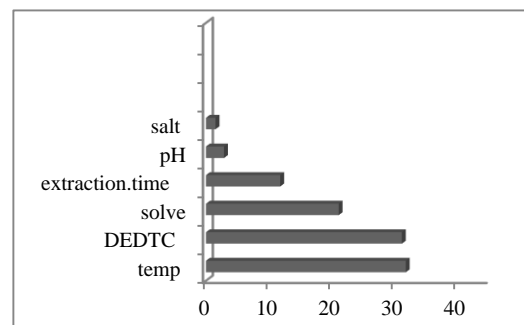
نتیجه گیری

در این تحقیق از روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی استفاده گردید. آنالیز نهایی به کمک کروماتوگرافی گازی انجام گرفت. تاثیر عوامل مؤثر بر استخراج با طراحی آزمایش Fraction factorial دو سطحی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی، روشی آسان، سریع و مقرون به صرفه است. روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی روشی مناسب و سازگار با دستگاه کروماتوگرافی گازی بوده که می توان از آن برای استخراج و اندازه گیری فلزات سنگینی مانند روی، نیکل و کبالت از نمونه های آبی استفاده کرد و در نهایت با استفاده از طراحی آزمایش انجام گرفته مشخص شد که در استخراج یون روی ۴ عامل دما، مقدار معرف، حجم حلال و زمان

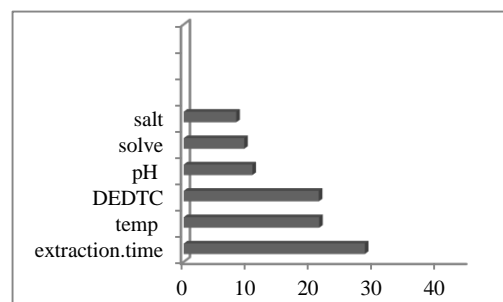
۱۰/۱٪ و حجم حلال ۶/۱٪ مؤثر است.

معمولاً برای امتحان معنادار بودن و مناسب بودن مدل، از تحلیل آماری واریانس (ANOVA) استفاده می شود. نتایج تحلیل واریانس نشان داد که p-value مدل های حاصل کوچکتر از ۰/۰۵ بوده و در نتیجه مدل از لحاظ آماری قابل قبول بوده و تاثیرات فاکتورها که در مدل تخمین زده شده، صحیح می باشد. مقدار R^2 (ضریب همبستگی) برای مدل های حاصل مربوط به استخراج فلزات روی، نیکل و کبالت به ترتیب ۰/۹۶، ۰/۹۷، ۰/۹۸ بدست آمد. مقادیر بالای R^2 نشان دهنده ی نزدیکی نتایج تجربی با نتایج پیش گویی شده بوسیله ی مدل می باشد.

بر اساس طراحی صورت گرفته و نتایج حاصل، معادلات زیر بین استخراج و فاکتورهای مورد بررسی هر سه یون روی، نیکل و کبالت حاصل گردید.



شکل ۱- نمودار پارتو برای یون روی



شکل ۲- نمودار پارتو برای یون نیکل

[9] E. Marguá, R. Van Grieken, C. Fontàs, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques, *Appl. Spectrosc. Rev.* 45 (2010) 179–205.

[10] S. Dadfarnia, A.-M.Haji Shabani, Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals—a review, *Anal. Chim. Acta* 658 (2010) 107–119.

[11] H. Jiang, Y. Qin, B. Hu, Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples, *Talanta* 74 (2008) 1160–1165.

[12] S.L.C. Ferreira, H.C. dos Santos, M.S. Fernandes, M.S. de Carvalho, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 115.

[13] W.N.L. dos Santos, C.M.N. Santos, S.L.C. Ferreira, *Microchem. J.* 75 (2003) 211.

[14] S. Cerutti, J.A. Salonia, S.L.C. Ferreira, R.A. Olsina, L.D. Martinez, *Talanta* 63 (2004) 1077.

استخراج مؤثر بوده و در استخراج دو یون نیکل و کبالت علاوه بر چهار عامل ذکر شده، pH و نمک نیز مؤثر هستند.

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت از

این پروژه تشکر می کنند.

منابع

[1] Buragohain M, Bhuyan B, Sarma HP. Seasonal variations of lead, arsenic, cadmium and aluminium contamination of groundwater in Dhemaji district, Assam, India. *Environmental monitoring and assessment* 2010;170(1-4):345-51.

[2] Hou D, He J, Lu C, Ren L, Fan Q, Wang J, et al. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and environmental safety* 2013;93:135-44.

[3] Smith AH, Steinmaus CM. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: recent human findings. *Annual review of public health* 2009;30:107-22.

[4] Brahman KD, Kazi TG, Afridi HI, Naseem S, Arain SS. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan. A multivariate study. *Water research* 2013 ;47(3):1005-7.

[5] Rajai G, Poorkhbaz A, Hsarymotla QS. Heavy metals health risk assessment of groundwater resources Aliabad katol Plain. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences* 2012;4(9):155-62 (In persian).

[6] Sacmacı S, Kartal S, Sacmacı M. Determination of Cr (III), Fe (III), Ni (II), Pb (II) AND Zn (II) ions by FAAS in environmental samples after separation and preconcentration by solvent extraction using a triketone reagent. *Environmental bulletin* 2012;21(6):1563-70.

[7] Argos M, Kalra T, Pierce BL, Chen Y, Parvez F, Islam T, et al. A prospective study of arsenic exposure from drinking water and incidence of skin lesions in Bangladesh. *American journal of epidemiology* 2011;174(2):185-94.

[8] Michal, J ., "Inorganic Chromatographic Analysis,". Van Nostrand Reinhold, New York. 1973.

Application of dispersive liquid-liquid microextraction for extraction and preconcentration of some heavy metals from aqueous samples and determination by gas chromatography

Somayeh Mirzaei, Bahman Farajmand*, Mohammad Reza Yaftian, Parvaneh Nakhostin Panahi, Massoumeh Parinejad
Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract:

Environmental pollution with toxic heavy metals is currently increasing dramatically. Exposure to these heavy metals not only threatens human health but also animal, plant and microorganisms. The measurement of heavy metals with trace level requires the use of suitable preparation methods such as microextraction methods. Among these methods, the liquid phase microextraction method is one of the simple, fast and high-performance method that has been shown to be effective in the extraction of metal ions. In this research, an extraction solvent was dispersed in an aqueous sample to extract zinc, nickel and cobalt ions, which resulted in the formation of a cloudy solution containing very small droplets of extraction solvent. Due to the high contact area of the sample and the solvent, the high extraction efficiency was provided in a short time and the enrichment factor of more than 3500 was created for the target cations. The gas chromatography method was used for analysis. The importance of effective parameters on extraction such as salt effect, pH effect, solvent volume, reagent value, temperature and extraction time were evaluated using a two-level fraction factorial design. Finally, under the optimal conditions, the analytical parameters of the methods were investigated. The linear dynamic ranges were about 3 order of magnitude for target ions. The detection limits were calculated for all three metal ions in the range of 1 to 3 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: Factorial design; Liquid-liquid microextraction; Heavy metals; Gas chromatography

*Corresponding author: farajmand@znu.ac.ir

بررسی کارایی نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$ در تخریب فوتوکاتالیستی رنگ قرمز

اسیدی ۱۴

هما محسنی زنوز^۱، سید مسعود سیداحمدیان^۲، علیرضا امانی قدیم^{*}، میر سعید سیددراجی^۴

- ۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.
- ۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.
- ۳- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.
- ۴- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان.

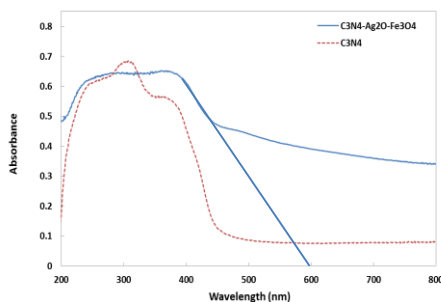
چکیده: استفاده گسترده از رنگ‌های سنتزی در صنایع، آنها را به بخش جدایی ناپذیر فاضلاب‌های صنعتی تبدیل کرده است. واکنش‌های فوتوکاتالیستی یکی از روش‌های حذف این آلاینده‌هاست. هدف از این پژوهش، بررسی کارایی نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$ در حذف رنگ AR ۱۴ از پساب است. در این پژوهش، پساب مصنوعی با غلظت‌های مختلف رنگ AR ۱۴ تهیه و اثر غلظت‌های مختلف فوتوکاتالیست در زمان‌های متفاوت و با شدت‌های نور متفاوت مورد آزمایش قرار گرفت. مقدار باقیمانده رنگ، با سنجش میزان جذب نور به روش اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری گردید. برای پی بردن به مکانیسم حذف رنگ از روبرنده‌های مختلف مانند $t-BuOH$ ، پارابنژوکینون، دی آمونیوم اکسلات و نقره نیترات استفاده شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد با پیشرفت زمان و افزایش مقدار فوتوکاتالیست و شدت نور تابشی میزان حذف رنگ افزایش یافته در حالی که با کاهش غلظت اولیه رنگ، مقدار بازده رنگزدایی افزایش قابل توجهی داشته است. مکانیسم حذف رنگ از طریق تولید رادیکال‌های O_2^- بوده است. براساس نتایج، داده‌های جذب از ایزوترم لانگمویر-هینشلوود تبعیت کرده و سینتیک واکنش‌های تخریبی با سینتیک شبه درجه اول مطابقت بهتری دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$ ، رنگ AR ۱۴، فوتوکاتالیست، سینتیک تخریب

مقدمه

خواص فیزیکوشیمیایی جالب کربن نیتريدگرافیتی $g-C_3N_4$ که پایدارترین آلوتروپ خانواده کربن نیتريد در شرایط محیط برای انجام فعالیت‌های فوتوکاتالیستی است، انجام شده است [۲]. با در نظر گرفتن ویژگی‌های برجسته $g-C_3N_4$ نظیر نیمه‌هادی بودن و پایداری در هوا تا دمای $6000^\circ C$ و محلول‌های اسیدی قوی، علاقه مجامع علمی به جستجوی روش‌های جفت کردن $g-C_3N_4$ با نیمه هادی‌ها برای ایجاد نانوکامپوزیت‌های نیمه هادی $g-C_3N_4$ با عملکرد فوتوکاتالیستی بالا در بهبود مشکلات زیست محیطی می‌باشد [۳].

انتشار مستقیم پساب‌های رنگی به اکوسیستم‌های آبی زنجیره‌های غذایی و سلامت عمومی را تهدید کرده است. بر این اساس کشف تکنولوژی‌های تصفیه‌ای زیادی نظیر واکنش‌های بیولوژیکی، رسوب گذاری، لخته سازی، جذب سطحی، فرایندهای شیمیایی، واکنش‌های فوتوکاتالیستی، با موفقیت‌های متفاوت پیشرفت‌های قابل توجهی را در جوامع علمی شتاب داده است [۱]. با پیشرفت سریع مواد، علم و نانو تکنولوژی پژوهش‌های مهمی در جهت بهره‌برداری از



شکل ۳- طیف DRS فوتوکاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$

مطالعات جذب

محلول رنگ مورد نظر در غلظت‌های مختلف در بالون حجمی ۵۰ میلی لیتری تهیه گردید و وارد بشر ۲۵۰ میلی لیتری شد و روی همزن قرار گرفت. سپس غلظت‌های مختلف از فوتوکاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$ طی مراحل مختلف به هر محلول افزوده شد و تحت شدت‌های متفاوت نور مرئی قرار گرفت. برای جداسازی فوتوکاتالیست از محلول از فیلتر استات سلولز ۰/۲۲ میکرومتر استفاده گردید. غلظت نهایی رنگ در محلول در λ_{max} ۵۱۴ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-vis اندازه گیری شد. بازده رنگزدایی از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$DE\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100 \quad (1)$$

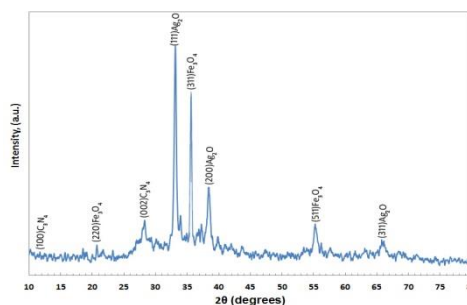
در این روابط، DE% درصد راندمان حذف، C_0 غلظت اولیه رنگ (میلی گرم بر لیتر)، C غلظت باقیمانده رنگ (میلی گرم بر لیتر) می‌باشد. مکانیسم حذف رنگ با استفاده از روبنده‌های مختلف بررسی گردید. ایزوترم جذب و حداکثر ظرفیت جذب فوتوکاتالیست با استفاده از مدل لانگمویر-هینشلوود بررسی شد. پس از انجام آزمایش‌ها و بدست آمدن نتایج از نرم افزار Excel 2010 برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم جداول و اشکال استفاده گردید.

نتایج و بحث

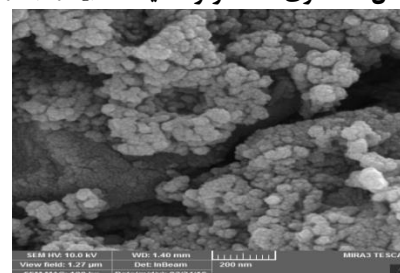
غلظت فوتوکاتالیست یکی از پارامترهای اثرگذار بر حذف فوتوکاتالیستی رنگ AR۱۴ می‌باشد. به همین دلیل در این پژوهش اثر آن بر حذف رنگ AR۱۴ در شدت نور ثابت و در غلظت‌های مختلف بررسی شد. بر اساس نتایج، با افزایش غلظت فوتوکاتالیست راندمان حذف افزایش یافته است.

بخش تجربی

در این پژوهش از نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$ به عنوان فوتوکاتالیست و از رنگ AR۱۴ به عنوان آلاینده استفاده گردید. فاکتورهای مهم بررسی در این مطالعه شامل زمان، غلظت اولیه رنگ، غلظت فوتوکاتالیست و شدت نور تابشی بوده است. نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش از انحلال پودر AR۱۴ در آب مقطر تهیه گردید. آزمایش‌ها در چهار سطح شامل، غلظت فوتوکاتالیست مختلف، غلظت مختلف رنگ AR۱۴، زمان و شدت نور متفاوت انجام گردید. برای تهیه فوتوکاتالیست ابتدا، نانوکامپوزیت $g-C_3N_4$ از پیرولیز پودر ملامین در دمای $530^\circ C$ بدست آمد. سپس در آب دیونیزه اولتراسونیک شد تا نانورقه کربن نیتريد گرافیتی بدست آید. $FeCl_3 \cdot 7H_2O$ و $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ در آب دیونیزه در اتمسفر خنثی حل شد و روی نانورقه افزوده شد و پس از رفلکس نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ بدست آمد و به این نانوکامپوزیت محلول نقره نترات افزوده شد و پس از همزدن رسوب نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$ صاف گردید. الگوی XRD، طیف DRS و SEM مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل‌های ۱ تا ۳ آورده شده است.



شکل ۱- الگوی XRD فوتوکاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$



شکل ۲- تصویر SEM فوتوکاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$

دو مدل سینتیکی که بطور گسترده در منابع به منظور بررسی روند جذب بکار می روند شامل مدل های سینتیک شبه درجه اول و دوم می باشند. جهت بررسی سینتیک راندمان حذف رنگ توسط نانوفوتوکاتالیست، سینتیک های شبه درجه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که داده ها با سینتیک شبه درجه اول همخوانی دارد. در این پژوهش R^2 با سینتیک شبه درجه اول مطابقت داشت.

ایزوترم های جذب

ایزوترم های جذب معادلاتی برای نشان دادن تعادل جذب بین فاز مایع و جامد می باشند. در این کار تحقیقی از مدل ایزوترمی لانگمویر-هینشلوود

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{obs}K_R} + \frac{C_0}{k_{obs}} \quad (2)$$

برای رسم داده های جذب استفاده گردید. در این رابطه k_{app} ثابت سرعت مرتبه اول و k_{obs} ثابت سرعت واکنش بین گونه های اکسیژن فعال و رنگ و K_R ثابت سرعت جذب می باشد. مؤلفه های مرتبط با این مدل در جدول ۱ نشان داده شده است:

جدول ۱- پارامترهای مدل لانگمویر-هینشلوود در جذب رنگ AR۱۴ توسط نانوفوتوکاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$

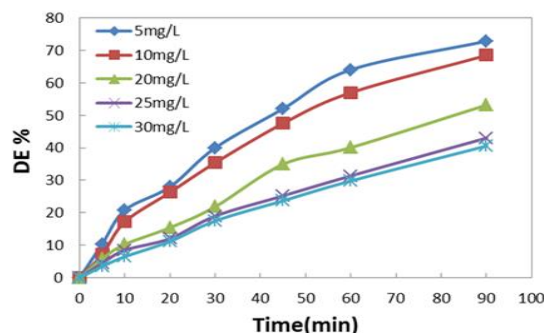
پارامترهای مدل لانگمویر - هینشلوود	
غلظت اولیه رنگ	۲۵ میلی گرم بر لیتر
k_{obs}	۱/۵۲ mg/L.min
K_R	۰/۰۸۹ (mg/L) ⁻¹
R^2	۰/۹۸

در این مطالعه، مقایسه میزان ضریب همبستگی داده های ایزوترم جذب برای غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر رنگ نشان داد که داده های جذب به نحو مطلوب تری از ایزوترم لانگمویر-هینشلوود تبعیت می کند.

مدل سازی سینتیکی

هر کدام از پارامترهای (غلظت اولیه AR_{14} ، غلظت فوتوکاتالیست و شدت نور تابیده شده) اثر معنی داری روی ثابت

پارامتر بعدی اثرگذار بر حذف فوتوکاتالیستی رنگ AR_{14} ، غلظت رنگ AR_{14} است. در این پژوهش با افزایش غلظت رنگ از ۵ میلی گرم بر لیتر تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر در حضور فوتوکاتالیست ثابت راندمان حذف کاهش می یابد. (شکل ۴)



شکل ۲- تأثیر غلظت رنگ AR_{14} در راندمان حذف فوتوکاتالیستی آن (فوتوکاتالیست ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

پارامتر بعدی تأثیرگذار بر حذف فوتوکاتالیستی رنگ شدت نور تابشی است. ملاحظه گردید که با افزایش شدت تابش نور بازده رنگردایی افزایش می یابد. آخرین پارامتر اثرگذار در حذف فوتوکاتالیستی رنگ زمان واکنش است. با افزایش زمان واکنش راندمان حذف افزایش می یابد. بیشترین راندمان حذف رنگ در دقیقه ۹۰ رخ می دهد.

بررسی مکانیسم حذف رنگ

جهت بررسی مکانیسم حذف رنگ از رابنده های مختلف استفاده گردید که عبارتند از: دی آمونیوم اکسلات، پارابنژوکینون، ترشیوبوتانول و نقره نترات بترتیب رابنده h^+ ، O_2^- ، OH^\cdot و الکترون می باشند. افزودن پارابنژوکینون موجب غیرفعال شدن فوتوکاتالیست گردید. اما بقیه رابنده ها تأثیر قابل ملاحظه ای در راندمان حذف ندارند.

بررسی سینتیک تخریب رنگ AR_{14} توسط نانوفوتوکاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2O$

مطابقت بهتری دارد. بر اساس نتایج این تحقیق نانوفوتوکاتالیست $g-C_3N_4/Fe_2O_3/Ag_2O$ قادر به حذف رنگ AR^{14} در حد مطلوبی می باشد.

تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان انجام شده است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می شود.

منابع

- [1] Vinu, R., and Giridhar Madras. "Environmental remediation by photocatalysis." *Journal of the Indian Institute of Science* 90.2 (2012): 189-230.
- [2] Wei, Wei, and Timo Jacob. "Strong excitonic effects in the optical properties of graphitic carbon nitride $g-C_3N_4$ from first principles." *Physical Review B* 87.8 (2013): 085202.
- [3] Liu, Wei, et al. "Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of $g-C_3N_4$ via ZnO modification and the mechanism study." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 368 (2013): 9-15.
- [4] Amani-Ghadim, A. R., and MS Seyed Dorraji. "Modeling of photocatalytic process on synthesized ZnO nanoparticles: Kinetic model development and artificial neural networks." *Applied Catalysis B: Environmental* 163 (2015): 539-546.

سرعت ظاهری k_{app} دارد [۴]. برای بررسی بیشتر ارتباط بین k_{app} و پارامتر اشاره شده می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$k_{app} = k_i [F_i]^\alpha = k_{im} [X_1]^{\alpha_1} [X_2]^{\alpha_2} \dots [X_n]^{\alpha_n}$$

k_{im} میانگین k_i های محاسبه شده است. ثابت های مدل سینتیکی k و α برای هر پارامتر شامل غلظت رنگ، غلظت کاتالیست و شدت نور محاسبه شد که ضرایب برازش برای غلظت رنگ، فوتوکاتالیست و شدت نور به ترتیب ۰/۹۶، ۰/۹۹ و ۰/۹۱ می باشد. k_{app} تجربی و محاسبه شده با هم مقایسه شد. ضریب برازش برای این مقایسه ۰/۹۷ می باشد. برای بررسی دقت معادله سینتیکی تجربی بدست آمده درصد حذف فوتوکاتالیستی محاسبه شده با مقدارهای تجربی مقایسه شد و مقدار R^2 ، ۰/۹۸ بدست آمد که نشانگر دقت بالای مدل سینتیکی توسعه یافته می باشد.

نتیجه گیری

در مرحله اثر غلظت فوتوکاتالیست مشخص شد که با افزایش غلظت فوتوکاتالیست، کارایی حذف رنگ افزایش می یابد. مقدار کاتالیست نقش مهمی در فرایند حذف رنگ دارد زیرا به دلیل انجام واکنش فوتوکاتالیستی در سطح کاتالیست، با افزایش مقدار آن مساحت سطح و در نتیجه مراکز فعال واکنش زیاد شده و مولکول های آلاینده زیادی در سطح آن جذب و در نتیجه تخریب می شوند و راندمان حذف بالا می رود. در مطالعه حاضر، نتایج اثر غلظت اولیه رنگ و زمان تماس نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف رنگ کاهش و با افزایش زمان تماس، کارایی حذف رنگ افزایش می یابد. در این پژوهش ملاحظه گردید که با افزایش شدت نور تعداد فوتون های جذب شده به سطح فوتوکاتالیست بیشتر شد زیرا تعداد الکترون - حفره بیشتری در سطح فوتوکاتالیست تولید می شود تا منجر به افزایش عوامل فعال از قبیل OH^\cdot و O_2^- شود. بنابراین راندمان تخریب توسط نانو کامپوزیت فوتوکاتالیستی افزایش می یابد. در این پژوهش سینتیک حذف رنگ مرتبه اول است و داده های جذب با مدل ایزوترم لانگمویر-هینشلوود

Investigation of g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂O nanocomposite performance in photocatalytic degradation of Acid Red 14

Homa Mohseni-Zonuzi^a, Seyed Masoud Seyed-Ahmadian, Ali-Reza Amani-Ghadim^{b*}, Mir Saeed Seyed Dorraji

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University

^dDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan

Abstract:

The widespread use of synthetic dyes in industry, make them an integral part of industrial wastewater. Photocatalytic reactions are one of the ways to remove this pollutants. The aim of this research is to investigate the performance of g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂O nanocomposite for removing AR14 dye from artificial wastewater. In this research, synthetic wastewater with different concentrations of AR14 and the effect of different concentrations of photocatalysts at different times and with different light intensities was tested. The remaining color, was measured by light absorption spectrophotometry. To understand the mechanism of removal of dyes different scavengers such as t-BuOH, para-benzoquinone, di ammonium oxalate and silver nitrate was used. The results of this reserch showed that with advancement of the time and increasing of photocatalyst amount and light intensity the removal of dye is increased while with decreasing initial dye concentration decoloration efficiency has been a significant increased. The dye degradation mechanism is through the production of O₂⁻ radicals and experimental data is fitted with Langmuir-Hinshelwood model and the kinetic of dye degradation follows pseudo- first order.

Keywords: g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂O nanocomposite; AR14 dye; photocatalyst; degradation kinetics

* a.r_amani@yahoo.com

مطالعه ساخت غشای پلی اتر سولفونی نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین

برای حذف متیل اورانژ از محلول های آبی

محمد رضا حسن نژاد صومعه سرایی^۱، خلیل فرهادی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: در این کار غشای پلی اتر سولفونی نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین، برای حذف متیل اورانژ از محلول های آبی تهیه شد. تمام مراحل کار در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در این کار از نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین بر روی غشا به عنوان عامل تصفیه کننده به منظور حذف متیل اورانژ از محلول های آبی استفاده شده است. اثر pH محلول به عنوان پارامتر موثرتر از طریق تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از نرم افزار SPSS (نسخه ۱۷) انجام شد و از آمار های توصیفی، آزمون نرمال سازی، آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) و استیودنت نیومن کولس (S-N-K) استفاده شد. خصوصیات شکل شناسی غشا و نانوذره اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط آزمایشی مطلوب، راندمان حذف تا ۹۱٪ و حداکثر ظرفیت جذب برای متیل اورانژ در pH 2، ۳۰/۵۵ میکرومولار (از ۴ سانتیمتر مربع از غشا) بوده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که غشای پلی اتر سولفون اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن-کیتین، روشی آسان، اقتصادی و ایمن برای تصفیه آب های آلوده به متیل اورانژ است.

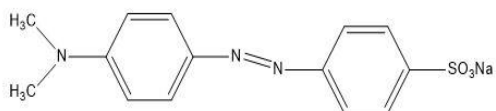
واژه های کلیدی: متیل اورانژ، غشا، آنالیز واریانس، پلی اتر سولفون

مقدمه

هزینه و صرف انرژی بسیار بالا است. به همین منظور نیاز مبرمی وجود دارد که روش های جدیدی برای تصفیه کم هزینه تر و کم انرژی تر آب استفاده شود. [2] پساب رنگ های آلی از صنایعی همچون منسوجات، فرآورده های لاستیکی، کاغذ، پلاستیک، و لوازم آرایشی و بهداشتی تولید شده اند. پساب رنگی فاضلاب های این صنایع می توانند با منابع آب های سطحی و زیر زمینی مخلوط شوند و سپس به آب های آشامیدنی منتقل شوند و مشکلاتی اساسی برای سلامتی انسان به دلیل سمی بودن و سرطان زا بودن اکثر رنگ ها ایجاد نمایند. [3] پیش بینی می شود ۱۵ الی

آب مهم ترین و ضروری ترین ترکیب برای فعالیت های حیاتی موجودات زنده است. متأسفانه کیفیت آب، منابع آبی ما به طور مداوم به دلیل رشد جمعیت، فعالیت های صنعتی، کشاورزی، گسترش تمدن و دیگر تغییرات زمین شناختی و محیط زیستی رو به وخامت است. بنابراین آلودگی آب به مسئله جدی در حال حاضر و موثر بر همه ی موجودات زنده، فعالیت های خانگی، تفریحی، ماهیگیری و سایر فعالیت های تجاری تبدیل شده است. [1] تصفیه آب با استفاده از تکنولوژی های امروزی پر

آهن، کیتین، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، دی متیل استامید، پلی اتر سولفون و متیل اورانژ بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شده اند. استوک متیل اورانژ به وسیله انحلال یک گرم از ماده جامد کریستالی متیل اورانژ در یک لیتر آب دوبر تقطیر تهیه شد. سایر محلول های مورد استفاده در این تحقیق با رقیق سازی استوک اولیه متیل اورانژ تهیه شد. در این پژوهش از دستگاه های اسپکتروفتومتر UV-Vis، T80+ P6 Instruments LTD و میکروسکوب الکترونی روبشی MIRA 3 TESCAN، دستگاه اولتراسونیک EUROSONIC4D و دستگاه dead-end استفاده شد.



شکل ۱ - ساختار مولکولی رنگ متیل اورانژ

تهیه نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین

نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی به روش هم رسوبی شیمیایی Roberto Valenzuela و همکاران گزارش کردند تهیه شد. [10] مقدار مساوی از محلول کیتین (0.01M) و محلول آهن (0.01M) با هم مخلوط شدند و به مدت ۲ ساعت در اولتراسونیک در دمای اتاق قرار گرفت. سپس با آهن ربا جمع شد و چندین بار با آب دوبر تقطیر شسته شد و در آن با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پس از خشک شدن کامل، رسوب به دست آمده در هاون کوبیده و به شکل پودر نرم و یکنواخت جمع آوری شد.

تهیه غشای پلی اتر سولفون/نانوذره اکسید آهن اصلاح شده

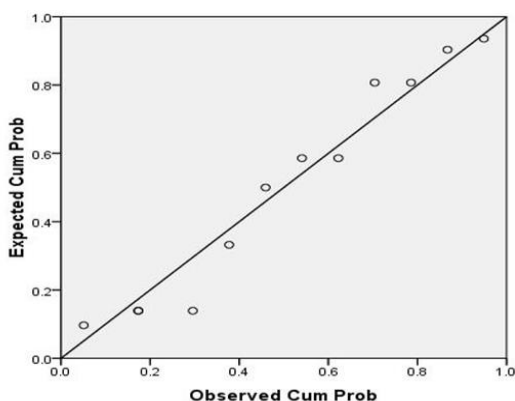
غشاهای پلی اتر سولفون مخلوط شده با نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین به روش رسوب گذاری غوطه وری ساخته شدند. در این گام محلول ۰.۱۵٪ وزنی پلی اتر سولفون و ۰.۰۵٪ از نانوذره اکسید آهن/کیتین در حلال دی متیل استامید که حلال شناخته شده و مناسب برای پلی اتر سولفون می باشد، ساخته شد. به مدت ۲ ساعت در اولتراسونیک قرار گرفته شد. برای دستیابی به یک غشاء بدون چروکیدگی، جمع شدگی، پارگی لازم است محلول پلیمری بطور کامل همگن و بدون هر گونه ناخالصی و حباب باشد. پس از تشکیل محلول همگن و به منظور حذف حباب

۲۰ درصد رنگ مصرفی این صنایع وارد فاضلاب می شود. رنگ ها ترکیبات آلی آروماتیک هستند که نور را در طول موج ۷۰۰-۳۵۰ نانومتر جذب می کنند. تخلیه پساب حاوی مواد رنگی به محیط زیست و اکوسیستم های آبی علاوه بر آسیب رساندن به مناظر زیبای طبیعی، از نفوذ نور به داخل اعماق آب جلوگیری میکند و باعث مختل شدن فرایند فتوسنتز و از بین رفتن گیاهان آبی می شود. [4-6] تکنولوژی غشایی امروزه کاربرد فراوانی در جداسازی مایعات و گازها در صنایع گوناگون مانند صنایع غذایی، لبنی، پالایش گازها و سوخت ها و تصفیه آب های آشامیدنی و پساب های صنعتی پیدا کرده است. غشا مانند سد بین دو فاز قرار گرفته و به دلیل عملکرد گزینشی قادر است تا فرآیند جداسازی را انجام دهد. غشا یک فاز تراوا یا نیمه تراواست که در برابر عبور برخی از ذرات به طور گزینشی ممانعت ایجاد می کند. عوامل جداسازی می توانند بسیار متنوع باشند اما رایج ترین آن ها جداسازی بر اساس اندازه مولکول هاست. [7] نانو کامپوزیت ها مواد جامدی هستند که دارای یک، دو یا سه بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و یا مابین فازهای مختلف تشکیل دهنده خویش دارای ساختارهایی در مقیاس نانو می باشند. این دسته از مواد به منظور کلی از مواد آلی و معدنی ساخته شده اند که شامل مواد حفره دار، ژلهای کلونیدی و کولپیمرها می باشند. [8] در این میان ذرات اکسید آهن به دلیل هزینه پایین، سمیت کم و سازگار با محیط زیست بودن به محبوب ترین نانو ذره مغناطیسی در تصفیه آب تبدیل شده اند. [9] در این مطالعه از به منظور حذف رنگ متیل اورانژ از غشاهای پلی اتر سولفونی استفاده شد که با درصد های مختلفی از نانو ساختارهای اکسید آهن اصلاح شده با پلیمرهای زیستی اصلاح گردید. در ادامه تاثیر پارامتر های مختلف نظیر pH، میزان اصلاح گر و غلظت اولیه رنگ مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه های به کار برده شده در این پژوهش

این مطالعه یک پژوهش بنیادی-کاربردی بوده و با توجه به ماهیت آن در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام گرفته است. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل کلرید آهن، سولفات



شکل ۲- نرمال بودن داده های آزمایشی

آزمون همگن بود واریانس ها نشان داد که واریانس درون گروه ها با هم همگن اند. شکل ۳ نتایج حاصل از آزمون S-N-K را نشان می دهد که با توجه به نتایج گروه ها با هم متفاوت اند و pH بهینه که بیشترین حذف را دارد، 2=pH است.

جدول ۲- آزمون همگن بودن واریانس ها با آزمون S-N-K

group	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
8	3	44.6667			
6	3		52.6667		
4	3			68.6667	
2	3				91.0000
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000

شکل ۳ غشای قالب گیری شده به اندازه دستگاه dead-end نشان می دهد.



شکل ۳- غشای قالب گیری شده

شکل ۴ تصویر SEM از سطح غشای نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین را نشان می دهد.

های هوای تشکیل شده، ظرف حاوی محلول غشا به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه داری شد. سپس با یک فیلم کش دستی، لایه نازکی از محلول غشا روی کاغذی پلی استری کشیده شد و سریعاً در حمام انعقاد متشکل از آب مقطر غوطه ور شد و بدین ترتیب تغییر فاز صورت گرفت.

عبور محلول استاندارد از غشا

محلول $30 \mu\text{M}$ از استوک متیل اورانژ تهیه شد و از ۴ سانتیمتر مربع از غشای ساخته شده در فشار ۱ bar از گاز نیتروژن در دمای اتاق عبور داده شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر گرفته شد و با محلول استاندارد مقایسه شد و درصد حذف متیل اورانژ محاسبه شد.

بررسی اثر pH بر درصد حذف متیل اورانژ

در این پژوهش، pH بر مقدار درصد حذف مهم ترین نقش را دارد. به همین منظور از آزمون های آماری آنالیز واریانس، میانگین برای بدست آوردن pH بهینه در سه بار تکرار pH های ۲، ۴، ۶، ۸ مورد بررسی قرار گرفت و pH بهینه در 2=pH در دمای اتاق به دست آمد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمون های آماری برای به دست آوردن pH بهینه جدول ۱ آماره های توصیفی و میانگین در حذف را در pH های ۲، ۴، ۶، ۸ بعد از سه بار تکرار نشان می دهد.

جدول ۱- آماره های توصیفی

pH	Mean±Std %	Min %	Max %
2	91±1.15470	89	93
4	68.66±1.20185	67	71
6	52.66±0.88192	51	54
8	44.67±0.88194	43	46

شکل ۲ نرمال بودن داده های آزمایشی را نشان می دهد، که با توجه به نتایج، داده ها از توضیح نرمالی برخوردارند.

development, and application." Environmental Science: Water Research & Technology 2 (2016) 17-42.

[3] Wang, Li, Junping Zhang, and Aiqin Wang. "Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite super adsorbent nanocomposite." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 322 (2008) 47-53.

[4] Zhang, Yan-Ru, et al. "A novel water treatment magnetic nanomaterial for removal of anionic and cationic dyes under severe condition." Chemical engineering journal 233 (2013): 258-264.

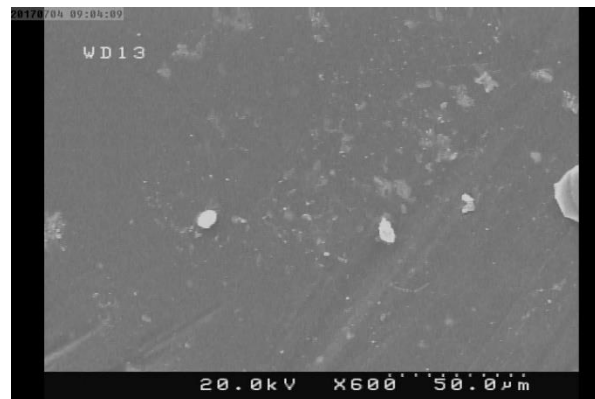
[5] Jiang, Xue, et al. "Adsorption of CI Reactive Blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan." Chemical engineering journal 235 (2014): 151-157.

[6] Wang, Xinpeng, et al. "A facile one-step approach to functionalized graphene oxide-based hydrogels used as effective adsorbents toward anionic dyes." Applied Surface Science 308 (2014): 82-90.

[7] Baker, Richard W. "Membrane technology and applications." John Wiley & Sons, Ltd (2004) 96-103.

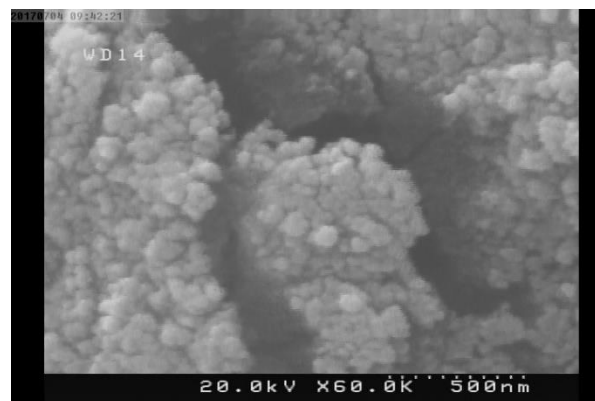
[8] Maisanaba, Sara, et al. "Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: a review." Environmental research 138 (2015): 233-254.

[9] Shen, Xiaofang, et al. "One-step synthesis of water-dispersible cysteine functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for mercury (II) removal from aqueous solutions." Applied Surface Science 317 (2014) 1028-1034.



شکل ۴- تصویر SEM از سطح غشا

شکل ۵ تصویر SEM از نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین را نشان می دهد.



شکل ۴- تصویر SEM از نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با کیتین

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی هدف اصلی ساخت غشای پلی اتر سولفونی اصلاح شده با نانو ذرات اکسید آهن/کیتین برای حذف رنگ متیل اورانژ بود. به همین منظور برای رسیدن به این هدف ساخت غشای پلیمری با درصد مشخصی از اصلاح گر در دستور کار قرار گرفت و اثر pH به عنوان عامل مهم تر با آنالیزهای آماری مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام بیشترین راندمان حذف در pH برابر با ۲ و غلظت اولیه ۳۰µM از متیل اورانژ به دست آمد.

منابع

- [1] Ali, Imran. "New generation adsorbents for water treatment." Chemical Reviews 112 (2012) 5073-5091.
 [2] Lee, Anna, Jeffrey W. Elam, and Seth B. Darling. "Membrane materials for water purification: design,

Study of fabrication of Chitin modified Fe_3O_4 nanoparticles polyethersulfone membrane (PES\Ch- Fe_3O_4 NPs) for the removal of methyl orange from aqueous solutions

MohammadReza Hasannejad Sowmewe'eh Saraei, Khalil Farhadi*

^a Master student of Analytical chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

^b Professor of Analytical chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract:

Chitin modified Fe_3O_4 nanoparticles polyether sulfone membrane (PES\Ch- Fe_3O_4 NPs) were prepared and used to remove methyl orange from aqueous solutions. All processes were conducted in laboratory scale. In this work, chitin modified Fe_3O_4 nanoparticles has been used as a purification agent on membrane for removal of methyl orange from aqueous solutions. The effect of solution pH as more effective parameter was performed via statistical analysis with SPSS (version 17.0) and used descriptive statistics, normalization test, Analysis of Variance (ANOVA) and Student-Newman-Keuls (S-N-K). Membrane and modified nanoparticle morphological characteristics were examined via scanning electron microscopy (SEM). Under the optimum experimental conditions, the removal efficiency was 91% and the maximum sorption capacity was found to be $30.55 \mu\text{M}$ (4 cm² membrane) for methyl orange at pH 2. The obtained results showed that PES\Ch- Fe_3O_4 NPs is a readily, available, economic and safe for treatment of methyl orange polluted waters.

Keywords: Methyl orange, Membrane, ANOVA, Polyether Sulfone

*Corresponding author: khalil.farhadi@yahoo.com

حذف رنگدانه های متیلن آبی و متیل نارنجی از آب با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی پلی وینیلیدن فلورید اصلاح شده با ساختارهای متخلخل فلز - آلی

مهدی محمودیان^{*}، احسان نوزاد، محمود قاسمی

۱- آذربایجان غربی، ارومیه، دانشگاه ارومیه، مرکز تحقیقات نانو فناوری.

چکیده: غشاهای پلی وینیلیدن فلورید علی رغم مزایای فراوان دارای ماهیت آبگریز هستند و این ویژگی باعث پدیده گرفتگی در غشا می گردد. برای تصفیه آب میبایستی این مشکل برطرف شود. در اینجا سعی شده از ساختار فلز - آلی مس برای افزایش خاصیت آبدوستی غشای مورد نظر و همچنین بهبود خواص مکانیکی و پایداری حرارتی غشاء استفاده شود. افزایش میزان کمی از این ماده به غشای پلیمری باعث افزایش میزان آبدوستی و نتیجتاً افزایش کارایی غضا در حذف رنگدانه ها می شود. برای شناسایی ساختار فلز - آلی سنتز شده از آنالیزهایی مانند *SEM*، *TGA* و *BET* استفاده شده است. جهت بررسی کارایی غشاء در حذف رنگدانه از آنالیز *UV-Vis* استفاده شده است.

واژه های کلیدی: غشاء، حذف رنگدانه، ساختار فلز - آلی

مقدمه

غشای پلی وینیلیدن فلورید به دلیل مقاومت شیمیایی، مکانیکی، حرارتی و قابل استفاده بودن در محدوده وسیعی از pH در فیلتراسیون استفاده می شود. این غشاها به دلیل داشتن خواص همگون، آسانی تهیه در اندازه های مختلف و کنترل اندازه روزنه ها مورد توجه است [۲،۳]. مشکل این غشاها طبیعت آبگریز آنها است. برای رفع این مشکل غشاها به روش های مختلف اصلاح می شود [۴].

فیلتراسیون بر پایه غشا، فناوری مؤثری در صرفه جویی انرژی های رایج است که برای تصفیه و نمک زدایی آب شور، آب بازیافتی و آب دریا به کار می رود. فیلتراسیون بر پایه غشا فواید دیگری از جمله جداسازی ناخالصی هایی نظیر آرسنیک و نیز ترکیبات آلی را پیشنهاد می کند که بسیار مضر بوده و حذف آنها برای سلامتی موجودات زنده ضرورت دارد [۱].

آمده با سانتریفیوژ جدا شده و در شرایط خلاء در دمای ۶۰ درجه سیلیسیوس خشک شد.

تهیه غشا

مقادیر ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی از MOF به پلی وینیلیدن فلورید در داخل حلال NMP اضافه شد و با استفاده از پروب اولتراسونیک به مدت ۲ ساعت هم زده شد. هر یک از مخلوط‌های حاصل به ضخامت ۲۰۰ میکرون روی شیشه ای کشیده شده و با قرار گرفتن در تماس با آب (ضدحلال) از آن جدا می شود. شرایط تهیه غشاها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- غشاهای تهیه شده

نوع غشا	M ₀	M ₂	M ₅	M ₁₀
درصد	٪۰	٪۲	٪۵	٪۱۰
پرکننده				

تعیین نفوذپذیری آب و جداسازی رنگدانه

تمام آزمایش های نفوذ در دمای اتاق انجام می گیرد. برای اندازه گیری نفوذ از سل نانو فیلتراسیون استفاده شد. غشاها با استفاده از قالبی دایره ای شکل به قطر ۲,۱۹ سانتی متر بریده شد و روی توری فلزی بارگذاری گردید. بعد از بستن سل، مخزن پشت غشا که دارای حجم ۳۰۰ میلی لیتری است با ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه یا محلول های نمک پر شد. از جریان گاز نیتروژن برای اعمال فشار ۷ بار روی غشا استفاده می شود.

میزان آب خروجی از سل بر حسب لیتر در فاصله های زمانی ۱۸۰ ثانیه ای جمع آوری شده و برای محاسبه نفوذپذیری مورد استفاده

ساختارهای فلز-آلی^۱ یکی از موادی هستند که اخیرا به عنوان پرکننده در غشاها مورد توجه قرار گرفته اند. MOF ها ساختارهای هیبریدی متشکل از اتصال دهنده آلی و متصل کننده معدنی هستند که خواص منحصر به فردی از خود نشان می دهند. ترکیب خصوصیات مواد آلی و معدنی در یک ترکیب باعث بهبود عملکرد این ساختارها به عنوان پرکننده در غشا می-شود، بدین صورت که این ویژگی منحصر به فرد مورفولوژی محل اتصال پرکننده و ماتریس غشاء را کنترل می کند [۵].

وجود اتصال دهنده های آلی در ساختار MOF باعث افزایش خاصیت آبدوستی غشاء پس از اضافه کردن آن به غشاء می شود. همچنین با توجه به ویژگی های منحصر به فرد این ساختارها، استفاده از آن به عنوان پرکننده در ماتریس غشاء، باعث بهبود خواص مکانیکی و همچنین پایداری حرارتی غشاها می شود [۶].

در کار حاضر نیز MOF فلز مس در ماتریس پلی وینیلیدن فلورید غشا به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گرفت و عملکرد غشاء در برابر حذف رنگدانه های متیلن آبی و متیل نارنجی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

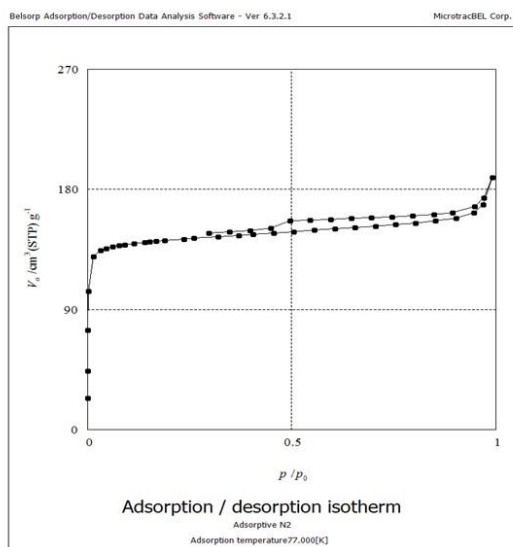
مواد

متیلن آبی، متیل نارنجی، ترفتالیک اسید، نیترات مس ۶ آبه، DMF، پلی وینیل فلوراید و حلال NMP. با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند.

سنتز MOF

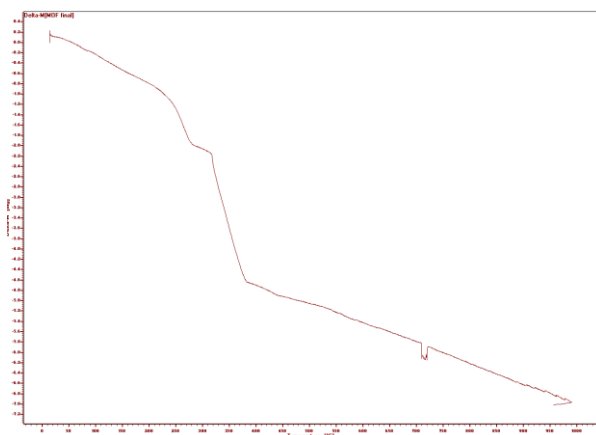
۰,۵ گرم نیترات مس و ۰,۳ گرم ترفتالیک اسید در ۴۳,۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید تا به دست آمدن محلول شفاف هم زده شدند. محلول به دست آمده در اتو کلاو و در دمای تقریبی ۱۲۰ درجه سیلیسیوس بخ مدت ۲ روز واکنش داده شد. محصول به دست

حفرات مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس شکل ۱، ساختار سنتز شده میکرو متخلخل است. اندازه حفرات اندازه گیری شده حدود ۲,۳ نانومتر می باشد و MOF سنتز شده دارای مساحت سطح ۵۰۵ مترمربع بر گرم می باشد.



شکل ۱- ایزوترم جذب و واجذب MOF سنتز شده

نتیجه آنالیز TGA انجام شده بر روی MOF سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. بر این اساس، دو کاهش دما در دماهای ۲۲۰ درجه و ۳۱۰ درجه سلیسوس دیده می شود که نشان دهنده تشکیل ساختار MOF است. که تخریب اول مربوط به خروج DMF از ساختار MOF و تخریب دوم مربوط به ساختار MOF است.



شکل ۲- ترموگرام TGA رسم شده برای MOF سنتز شده

قرار می گیرند. نفوذ پذیری برای آب خالص بر حسب لیتر بر متر مربع بر ساعت است.

برای اندازه گیری میزان جداسازی رنگدانه ها، ابتدا غلظت $5 \times 10^{-4} M$ از متیلن آبی و متیل اورانژ تهیه شد. ۵۰ میلی لیتر از محلول های مورد نظر را هر بار با ۶ غشای مورد نظر تست کرده و جذب محلول های خارج شده از فیلتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در λ_{max} های مورد نظر، که برای متیلن آبی ۶۶۵nm و برای متیل اورانژ ۵۰۷nm است، محاسبه شد.

انجام آنالیز BET و TGA برای مطالعه ساختار MOF سنتز شده

جهت مطالعه میزان تخلخل و اندازه حفرات MOF سنتز شده آنالیز BET مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای مطالعه پایداری حرارتی و همچنین بررسی سنتز موفق MOF از آنالیز TGA بهره برده شد.

نفوذپذیری آب خالص

به منظور بررسی میزان آب دوستی سطح غشاهای نانوکامپوزیتی از تست نفوذپذیری آب خالص استفاده شد. نفوذپذیری آب خالص برای غشا بر طبق رابطه (۱) محاسبه گردید

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad \text{رابطه (۱)}$$

J: نفوذپذیری آب خالص (L.m-2.h-1)

V: حجم نفوذی (L)

A: سطح مقطع غشا (m^2)

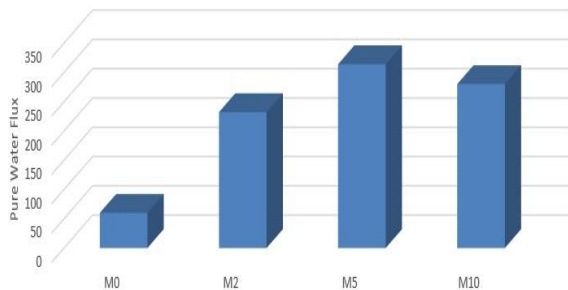
t: زمان (h)

نتایج و بحث

بررسی ساختار MOF

آنالیز BET برای تشخیص میکرو متخلخل و یا نانو متخلخل بودن ساختار سنتز شده، مساحت سطح و همچنین برای تعیین اندازه

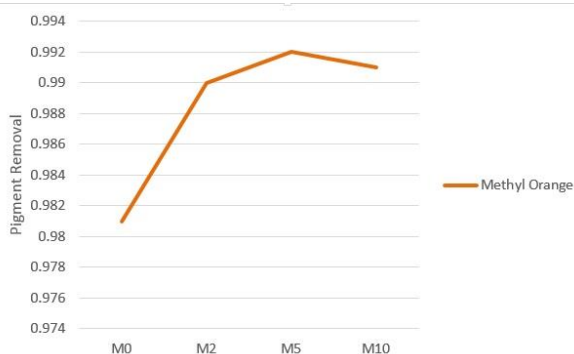
بررسی مورفولوژی غشاهای تهیه شده



شکل ۴- میزان نفوذپذیر آب خالص محاسبه شده برای غشاها

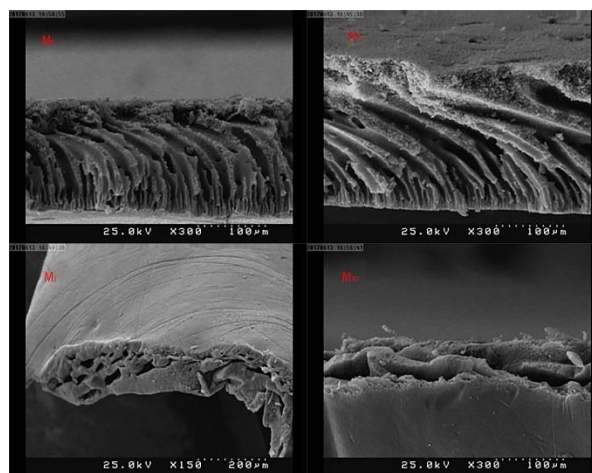
حذف رنگدانه

نتایج حذف رنگدانه های متیل آبی و متیل نارنجی برای غشاهای مختلف در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، غشاء دارای مقدار ۵٪ وزنی بهترین غشاء ساخته شده است. به این ترتیب که با افزایش مقدار پرکننده، میزان حذف هر دو رنگدانه متیل نارنجی و متیل آبی افزایش پیدا کرده است. با این حال، با افزایش این مقدار به ۱۰٪ تاثیر منفی بر کارایی غشا نشان داده است.



شکل ۵- نمودار حذف متیل نارنجی

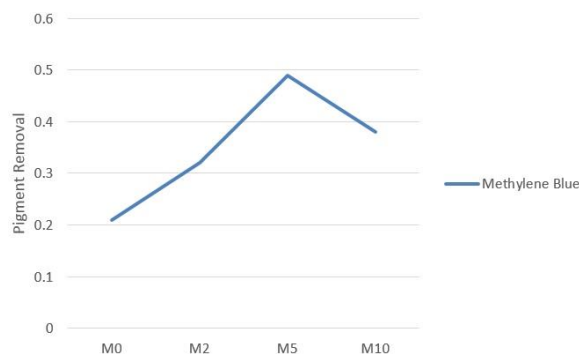
برای بررسی مورفولوژی غشاهای تهیه شده از آنالیز FESEM استفاده شده است. همانطور که از تصاویر مشخص است، در نمونه M0 که افزودنی به آن اضافه نشده است، حفرات موجود در غشا بسیار ریز هستند و لایه نازک تشکیل شده است. نمونه بدون افزودنی در مقایسه با نمونه های دارای MOF نامتقارن است. با افزایش مقدار MOF در داخل غشا، حفره های موجود در غشا درشت تر شده و غشا متقارن است.



شکل ۳- تصاویر SEM گرفته شده از غشاهای تهیه شده

نفوذ پذیری آب خالص

نتایج نفوذپذیری آب در شکل ۴ نشان داده شده است. بر این اساس با افزایش مقدار افزودنی به غشا خاصیت نفوذپذیر آب افزایش پیدا کرده است. با این وجود، با افزایش مقدار MOF از ۵ درصد به ۱۰ درصد باعث کاهش نفوذ پذیری آب شده است، که می توان نتیجه گرفت افزایش بیش از حد MOF تاثیر منفی بر روی غشا، داشته است. بر این اساس مقدار ۵٪ وزنی مقدار بهینه تعیین شد.



شکل ۶- نمودار حذف متیل آبی

مراجع

- [1] Avlonitis, S.; Kouroumbas, K; et al. Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants. *Desalination*, **2003**, 157: 151-158.
- [2] Cao, X, Ma, J; et al. Effect of Tio 2 Nanoparticle Size on the Performance of PvdF Membrane. *Appl. Surf. Sci*, **2006**, 253: 2003-2010.
- [3] Akbary A., Desclaux S; et al. New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. *Jour of memb sci*, **2006**, 286: 342-350.
- [4] Denny, M; Cohen, S. In Situ Modification of Metal–Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2015**, 54: 9029-9032.
- [5] Bux, H; Chmelik, C; et al. Novel Mof-Membrane for Molecular Sieving Predicted by Ir-Diffusion Studies and Molecular Modeling. *Adv. Mater*, **2010**, 22: 4741-4743.
- [6] Campbell, J; Davies, R; et al. Improving the Permeance of Hybrid Polymer/Metal–Organic Framework (Mof) Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (Osn)–Development of Mof Thin Films Via Interfacial Synthesis. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3: 9668-9674.

بازیابی زغال فعال گرانوله صنعتی اشباع شده با رنگ قرمز اسیدی ۱۸ در محیط آبی به روش الکتروشیمیایی در واکنشگاه ناپیوسته

دکتر جلال بصیری پارسا، غزل میثمی*

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده: در این مقاله بازیابی الکتروشیمیایی زغال فعال گرانوله اشباع شده با رنگ قرمز اسیدی ۱۸ در واکنشگاه ناپیوسته به وسیله روش پاسخ سطح مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی مدل‌سازی و بهینه‌سازی شد. در این واکنشگاه الکتروکاتدی تیتانیوم پوشش داده شده با MnO_2 به عنوان آنود و الکتروکاتدی نیکل به عنوان کاتود استفاده شد. بالا بودن ضریب همبستگی موفقیت این مدل را تایید می‌کند. پارامترهای مؤثر بر راندمان بازیابی نظیر دانسیته جریان، زمان بازیابی و غلظت الکتروولت مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر بهینه دانسیته جریان الکتروکاتدی، زمان بازیابی و غلظت الکتروولت به ترتیب برابر با $20/33$ (میلی آمپر/ بر سانتی‌متر مربع)، 40 (دقیقه) و $0/15$ (مول بر لیتر) شد. در شرایط بهینه، بالاترین درصد کارایی بازیابی $49/4\%$ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: بازیابی الکتروشیمیایی، زغال فعال گرانوله، قرمز اسیدی ۱۸، واکنشگاه ناپیوسته، طراحی مرکب مرکزی

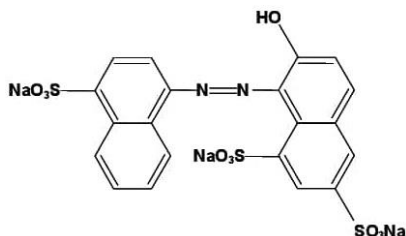
مقدمه

محیط زیست زندگی آبریزان و به دنبال آن زندگی انسان‌ها را به خطر می‌اندازد. روش‌های متفاوتی برای تصفیه این گونه آلاینده‌ها وجود دارد که متداولترین آن‌ها جذب سطحی می‌باشد [۱] و از میان جاذب‌های مختلف زغال فعال به دلیل مساحت سطح بالا و توزیع مناسب اندازه حفره‌ها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال فرآیند اشباع سازی زغال فعال با محدودیت روبرو است و به تدریج با جذب آلاینده‌ها ظرفیت جذب آن کم شده و سطح فعالش اشباع می‌شود که بعد از این مرحله باید جایگزین و یا بازیابی شود.

در سال‌های اخیر آلودگی ناشی از پساب‌های رنگی با توجه به استفاده گسترده و روزافزون از انواع رنگ‌ها به یک مشکل اساسی در محیط زیست تبدیل شده است. رنگ‌ها به طور گسترده در صنایع مختلفی نظیر نساجی، لوازم آرایشی، پلاستیک و غیره استفاده می‌شود که به دلیل ساختار شیمیایی‌شان، در برابر تخریب بیولوژیکی مقاومت می‌کنند و مانع از عبور نور خورشید به جریان آب شده بنابراین واکنش‌های فتوسنتزی را کاهش می‌دهد، در نتیجه تخلیه آن به

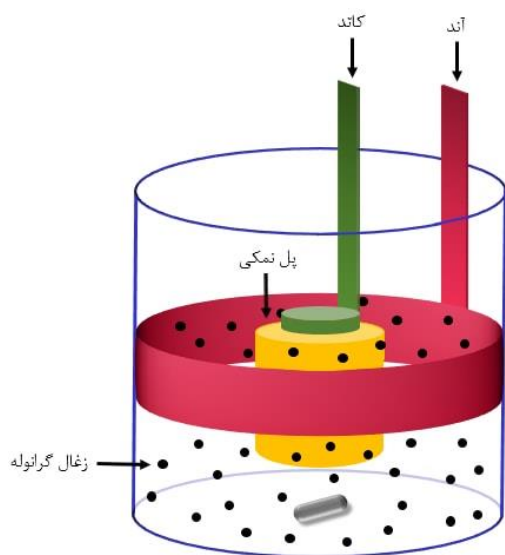
* نویسنده مسئول: ghazal.meysami@gmail.com

صنعتی تویسرکان تهیه شده است. آلایندگی مورد بررسی در این پژوهش، رنگ قرمز اسیدی ۱۸ است. این ترکیب دارای فرمول بسته $C_{26}H_{21}Na_4N_5O_{19}S_6$ می باشد که ساختمان شیمیایی آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱): ساختمان شیمیایی قرمز اسیدی ۱۸

برای فرآیند اشباع سازی زغال فعال تازه یا بازیابی شده مقدار ۰٫۳ گرم از زغال فعال را در مجاورت ۲۰۰ میلی گرم محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر قرمز اسیدی ۱۸ قرار گرفت و پس از گذشت ۲۴ ساعت از محلول جداسازی و به منظور بازیابی الکتروشیمیایی در راکتور ناپیوسته وارد شد. شماتیک سل الکتروشیمیایی مورد استفاده در فرآیند بازیابی در شکل (۲) نشان داده شده است. این واکنشگاه الکتروشیمیایی شامل آندی از جنس تیتانیوم پوشش داده شده با MnO_2 و ابعاد ۴۸ سانتی متر مربع و کاتدی از جنس نیکل با ابعاد ۴۸ سانتی متر مربع است. این الکترودها که توسط یک پل نمکی به یکدیگر مرتبط شده اند، در فاصله ۲ سانتی متر از یکدیگر ثابت شده اند.



شکل (۲): شماتیک راکتور ناپیوسته الکتروشیمیایی

اما چون تولید زغال فعال اقتصادی نیست و همچنین از بین بردن آن باعث آلودگی محیط زیست می شود، بنابراین بازیابی زغال فعال پیشنهاد می شود [۲]. برای بازیابی زغال فعال روش های مختلفی وجود دارد که شامل بازیابی میکروبی، به کمک امواج مافوق صوت، گرمایی، شیمیایی، الکتروشیمیایی، با استفاده از امواج مافوق صوت و بازیابی با استفاده از سیال فوق بحرانی است [۳]. در بین این روش ها، بازیابی گرمایی به طور گسترده ای در صنایع مورد استفاده قرار می گیرد. هرچند در این روش معایبی وجود دارد از جمله اینکه زمان و انرژی زیادی با هزینه بالا صرف می شود و در حدود ۱۰-۲۰ درصد زغال فعال در این فرآیند از بین می رود [۴]. به تازگی بازیابی زغال فعال توسط روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی اهمیت ویژه ای یافته است. مکانیسم بازیابی زغال فعال در روش الکتروشیمیایی بر واجذب آلایندگی از سطح زغال و سپس تخریب آلایندگی توسط فرآیند اکسیداسیون استوار است که تلاش های بسیاری برای بهینه سازی آن انجام گرفته است. در سال ۲۰۰۲ ژانگ در مدت زمان ۵ ساعت مقدار ۰٫۳ گرم از کربن فعال اشباع شده از فنول را تا راندمان ۸۵٫۲ درصد به روش الکتروشیمیایی بازیابی کرد. هرچند زمان طولانی برای دست یافتن به درصد بالا بازیابی مورد نیاز است اما این عامل اقتصادی بودن این روش را تحت الشعاع قرار می دهد [۶۵]. در این پژوهش برای کاهش هزینه های اقتصادی بازیابی زغال فعال گرانوله اشباع شده با رنگ قرمز اسیدی ۱۸، پارامترهای موثر بر فرآیند از جمله زمان بازیابی از طریق روش پاسخ سطح مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی مدل سازی و بهینه سازی شد.

بخش تجربی

کارهای تجربی انجام شده در این پژوهش شامل دو بخش است: بخش اول اشباع سازی اولیه زغال فعال تازه و بخش دوم شامل بازیابی و اشباع سازی زغال فعال بازیابی شده می باشد. تمامی مواد آزمایشگاهی به جز زغال فعال، تهیه شده از شرکت مرک آلمان می باشد. زغال فعال مورد استفاده در این مطالعه، از نوع گرانوله بوده و از کارخانه پارت شیمی واقع در شهرک

بخش آنالیز داده‌ها، قابلیت مدل‌های مختلف آماری در بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند مورد بررسی براساس معیارهای ویژه‌ای سنجیده می‌شود و نرم‌افزار مناسب‌ترین مدل را پیشنهاد می‌کند. برای بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند بازیابی الکتروشیمیایی می‌توان مدل‌های خطی یا درجه دوم به پارامترهای انتخاب شده ارتباط داد. معادله (۳) مدل درجه دوم شامل مدل خطی می‌باشد:

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \sum \beta_{jj} X_i^2 + \varepsilon \quad (3)$$

در این رابطه y پاسخ تخمین زده شده توسط مدل، β_0 نشان‌دهنده ضرایب پارامترهای خطی، β_{ij} نشانگر ضریب برهم‌کنش، β_{jj} نشان‌دهنده ضریب پارامتر درجه دوم، X_i و X_j نشان دهنده متغیرها و ε بیانگر خطای تصادفی بر روی پاسخ است. تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند بازیابی الکتروشیمیایی زغال فعال شامل دانسیته جریان الکتریکی، مدت زمان بازیابی و غلظت الکترولیت و برهم‌کنش آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و پاسخ‌های به دست آمده توسط آنالیز واریانس (ANOVA) تجزیه و تحلیل شد. معادله کلی برای مدل‌سازی درصد کارایی بازیابی الکتروشیمیایی زغال فعال برحسب متغیرهای کدگذاری شده با توجه به نتایج حاصل از واریانس و بر اساس معادله (۳) به صورت زیر ارائه شده است:

$$\%RE = +47/23 + 2/46 X_1 + 3/33 X_2 + 0/82 X_3 \quad (4)$$

$$- 0/78 X_1 X_2 + 0/96 X_1 X_3 - 1/20 X_1^2 - 2/69 X_2^2 - 0/8 X_3^2$$

در جدول (۱) آنالیز واریانس و بررسی آماری مربوط به مدل پیشنهاد شده ارائه شده است. مطابق با این جدول مقادیر عدم انطباق قابل چشم‌پوشی می‌باشد که به این معنا می‌باشد که مدل درجه دوم برای این بررسی مناسب می‌باشد. برای تحقیق در مورد صحت مدل، مقادیر R^2 و R_{adj}^2 بررسی شد. مقدار R^2 به دست آمده در این طراحی ۰/۹۷۴ است که نشان دهنده تطابق خوب داده‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار است.

از محلول سدیم سولفات به عنوان الکترولیت استفاده شد. سپس اختلاف پتانسیل لازم برای برقراری جریان بین کاتد و آند و انجام فرآیند الکترولیز توسط منبع تغذیه اعمال شد. پس از انجام بازیابی الکتروشیمیایی، فرآیند اشباع‌سازی زغال فعال بازیابی شده مجدداً تکرار شد. برای تعیین غلظت قرمز اسیدی ۱۸ باقیمانده پس از جذب توسط زغال فعال، از دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی-فرابنفش (Jasco-V630) و منحنی کالیبراسیون استفاده شد. درصد جذب برای زغال فعال تازه یا بازیابی شده از طریق رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\%ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه قرمز اسیدی ۱۸ و C_e غلظت تعادلی قرمز اسیدی ۱۸ است. و کارایی بازیابی از طریق مقایسه درصد جذب زغال فعال تازه با درصد جذب زغال فعال بازیابی شده و از طریق رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

$$\%RE = \frac{\%ads(\text{بازیابی شده})}{\%ads(\text{تازه})} \times 100 \quad (2)$$

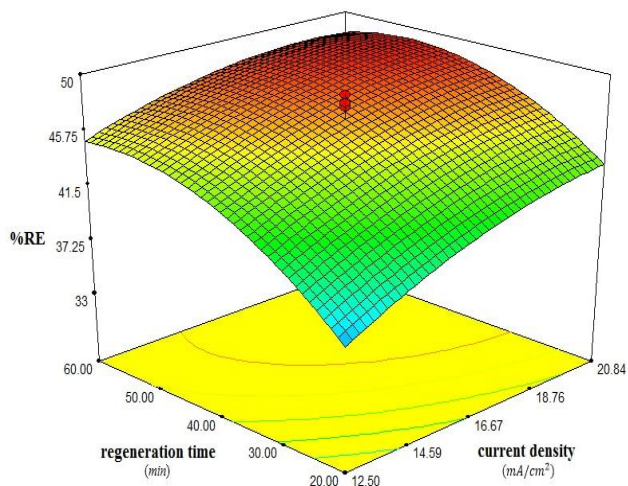
به منظور پردازش داده‌ها و ارائه مدل توصیف‌کننده رفتار سیستم و همچنین تخمین شرایط بهینه، روش پاسخ سطح مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی (نرم‌افزار Design Expert 7.1.3) مورد استفاده قرار گرفت.

در این روش پارامترها به ترتیب شامل دانسیته جریان الکتریکی با کد (X_1)، در گستره $12/5-20/84$ (mA/cm^2)، زمان بازیابی با کد (X_2) نیز در گستره $20-60$ (min)، غلظت الکترولیت با کد (X_3) در محدوده $0/05-0/15$ (mol/L) واقع شد و پاسخ، درصد کارایی بازیابی زغال فعال گرانوله اشباع شده از قرمز اسیدی ۱۸ است.

نتایج و بحث

آنالیز پاسخ‌های نهایی و بررسی‌های آماری، با توجه به مدل انتخاب شده انجام می‌شود. بنابراین انتخاب مدل مناسب یکی از مهمترین مراحل در تجزیه و تحلیل آماری داده‌های تجربی به شمار می‌رود. در نرم‌افزار Design Expert 7.1.3،

اینکه که هر چه زمان بیشتر باشد فرصت بیشتری برای واجذب و تخریب آلاینده در سل الکتروشیمیایی وجود دارد اما از آن محدوده به بعد تغییر چندان محسوسی ندارد. پارامتر غلظت الکترولیت دیگر پارامتری است که بر اقتصادی بودن فرآیند مؤثر است و هرچه غلظت الکترولیت بیشتر باشد ولتاژ اعمالی کمتری برای دانسیته جریان مورد نیاز است. اما این پارامتر تأثیر چندان بر راندمان بازیابی ندارد. شرایط بهینه برای بدست آوردن بالاترین درصد بازیابی در دانسیته جریان ۲۰/۳۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، زمان بازیابی ۴۰ دقیقه و غلظت الکترولیت ۰,۱۵ مول بر لیتر تخمین زده شد.



شکل (۳): نمودار سه بعدی پاسخ سطحی درصد کارایی بازیابی زغال فعال گرانوله اشباع شده از قرمز اسیدی ۱۸ بر حسب دانسیته جریان و زمان بازیابی

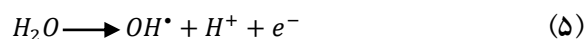
نتیجه‌گیری

در این پروژه تحقیقاتی، فرآیند بازیابی الکتروشیمیایی زغال فعال گرانوله اشباع شده از قرمز اسیدی ۱۸ در یک واکنشگاه ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مؤثر بر این فرآیند شامل دانسیته جریان الکتریکی، زمان بازیابی و غلظت الکترولیت با استفاده از روش پاسخ سطحی و بر اساس طراحی مرکب

جدول (۱): آنالیز واریانس و تست عدم انطباق برای مدل درجه دو کاهش یافته در فرآیند بازیابی زغال فعال گرانوله اشباع شده از قرمز اسیدی ۱۸

Source	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	Prob>F	اهمیت
مدل	۳۷۵/۶۷	۸	۴۶/۹۶	۵۱/۷۸	<۰/۰۰۰۱	بامعنی
باقی‌مانده	۹/۹۸	۱۱	۰/۹۱			
عدم انطباق	۳/۱۸	۶	۰/۵۳	۰/۳۹	۰/۸۵۸۴	بی‌معنی
خطای مطلق	۶/۷۹	۵	۱/۳۶			
مقادیر کلی	۳۸۵/۶۵	۱۹				

در شکل (۳) نتایج اثر دانسیته جریان و زمان بازیابی بر درصد کارایی بازیابی زغال فعال که توسط مدل CCD بررسی شد، نشان داده شده است. دانسیته جریان تأثیر زیادی بر اکسیداسیون آندی دارد که مهمترین نقش را در بازیابی زغال فعال بر عهده دارد. مکانیسم تخریب آلاینده بر مبنای تولید یک اکسیدانت قوی، رادیکال هیدروکسیل، در سطح آند است که به صورت زیر می‌باشد:



که انتظار می‌رود با افزایش دانسیته‌ی جریان، تخریب الکتروشیمیایی قرمز اسیدی ۱۸ و در نتیجه راندمان بازیابی افزایش پیدا کند و این نیز به این خاطر است که در جریان‌های بالا عامل تخریب‌کننده‌ی آلاینده (رادیکال هیدروکسیل) بیشتر تولید می‌شود. زمان بازیابی پارامتر دیگری است که افزایش آن تا محدوده خاصی باعث افزایش راندمان بازیابی می‌شود به دلیل

[5] Zhou M. H., Lei L. C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor, *Electrochim. Acta.*, **2006**, 51(21): 4489-4496.

[6] Zhang H., Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *Chem. Eng. J.*, **2002**, 85(1): 81-85.

مرکزی بهینه‌سازی و مدل‌سازی شدند. به این ترتیب نحوه اثر هر پارامتر بر درصد کارایی بازیابی و همچنین برهم‌کنش پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. بالا بودن مقادیر R^2 و R_{adj}^2 نشان می‌دهد که تطابق خوبی بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده وجود دارد و صحت این نرم‌افزار را در مدل‌سازی این فرآیند تایید می‌کند. همچنین شرایط بهینه برای بدست آوردن بالاترین درصد بازیابی ۴۹/۴٪ در دانسیته جریان ۲۰/۳۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، زمان بازیابی ۴۰ دقیقه و غلظت الکترولیت ۰/۱۵ مول بر لیتر تخمین زده شد.

تقدیر و تشکر

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

منابع

[1] Balasubramani K., Sivarajasekar N., Adsorption studies of organic pollutants onto activated carbon, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, **2014**, 3(3): 10575-10581.

[2] Parsa J. B., Jafari f., Sono-Fenton Regeneration of Granular Activated Carbon Saturated with Rhodamine B: Optimization Using Response Surface Methodology, *Chem. Eng. Commun.*, **2017**, just-accepted.

[3] Omorogie M. O., Babalola J. O., Unuabonah E. I., Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review, *Desalin. Water. Treat.*, **2016**, 57(2): 518-544.

[4] Bañuelos J. A., García-Rodríguez O., Rodríguez-Valadez F. J., Manríquez J., Bustos E., Rodríguez A., Godínez L. A., Cathodic polarization effect on the electro-Fenton regeneration of activated carbon, *J. Appl. Electrochem.*, **2015**, 45(5): 523-531.

Regeneration of saturated industrial granular activated charcoal with acid red 18 dye in aqueous media by electrochemical method in batch reactor

Jalal Basiri Parsa, Ghazal Meysami*

Department of Applied Chemistry, University of Bu-Ali Sina, Hamadan

Abstract:

In this paper electrochemical regeneration of activated charcoal saturated with acid red 18 in batch reactor was modeled and optimized by using response surface methodology (RSM) based on central composite design (CCD). In mentioned reactor titanium coated with MnO_2 and nickle were used as anode and cathod electrodes, respectively. High correlation coefficient confirms the accuracy of this model. Effective variables on regeneration efficiency percentage such as current density, regeneration time and electrolyt concentration was investigated. The optimum values of current density, regeneration time and electrolyte concentration respectively were $20.33 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, 40 (min) and 0.15 (mol/L) . Under optimum conditions the highest regeneration efficiency was obtained 49.4%.

Keywords: Acid red 18; Electrochemical regeneration; Granular activated charcoal; Central composite design (CCD); Batch reactor

*Corresponding author: ghazal.meysami@gmail.com

اثر pH در سنتز نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی و ویژگی‌های مغناطیسی آن

امید خلیلی*، سهراب منوچهری، محمد حسن یوسفی

- ۱- گروه فیزیک، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.
- ۲- گروه فیزیک، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.
- ۳- گروه فیزیک، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

چکیده: در این مقاله نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی برای مقادیر pH برابر با ۱۳، ۱۲، ۱۱/۵ و ۹/۵ تهیه گردیدند. الگوی پراش پرتو ایکس، تشکیل فاز اسپینلی نمونه‌ها را تأیید کرد. از این الگو نتیجه گرفته شد که پارامتر شبکه با افزایش pH کاهش داشت. میانگین اندازه بلورک‌ها توسط فرمول شرر حدود ۸-۱۰ نانومتر محاسبه شد که با افزایش pH تغییرات کوچکی را نشان می‌داد. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات توسط دستگاه AGFM اندازه‌گیری شدند. مشاهده گردید که مقدار نیروی وادارندگی بین ۴ تا Oe تغییر داشت. همچنین مقدار مغناطش اشباع با افزایش pH از مقدار 51 emu/g به مقدار 29 emu/g کاهش می‌یافت. این تغییرات می‌تواند به دلیل تغییر در اندازه ذرات، توزیع یون‌ها، اثرات کج شدگی اسپینی و ناهمسانگردی شکلی نانوذرات باشد.

واژه‌های کلیدی: هم‌رسوبی، نانوذرات، اثر pH، ویژگی‌های مغناطیسی

مقدمه

نانوذرات مغناطیسی در زمینه‌های مختلف از جمله کاربردهای صنعتی مانند هدایت مغناطیسی، سردسازی مغناطیسی و فروشاره-ها و کاربردهای پزشکی مانند دارورسانی، درمان سرطان و تشخیص آن به کار می‌روند. نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل زیست سازگار بودن برای کاربردهای پزشکی بسیار مناسب هستند [۱-۶]. دو موضوع کلیدی که منجر به ایجاد ویژگی‌های مختلفی در نانوذرات می‌شوند و به‌ویژه بر خواص مغناطیسی نانوذرات تأثیرگذار هستند، عبارتند از: اثر شکل (و اندازه) و اثر سطح. اثرات اندازه می‌تواند پدیده‌هایی همچون محدودیت کوانتومی، تغییرات در ساختار اتمی و تأثیر بر روی انرژی پیوند ایجاد کند.

مواد فری مغناطیس در حالت بالک به صورت معمول دارای چندین حوزه مغناطیسی هستند. با کاهش اندازه ذره و میل به ابعاد نانومتری، موقعیتی رخ می‌دهد که گویی تنها یک حوزه وجود دارد. این امر سبب تفاوت خواص مغناطیسی نانوذرات از حالت بالک نمونه خواهد شد. با کوچک شدن ذرات تک حوزه مغناطیسی از اندازه معینی، این نانوذرات در زمره ترکیباتی با عنوان سوپرپارامغناطیس قرار خواهند گرفت که همگی تک حوزه هستند [۱].

مقدار معینی از محلول سود در یک بشر ریخته شد و همزمان با همزدن محلول با همزن مغناطیسی، دمای آن در 80°C ثابت نگه داشته شد. در بشری دیگر محلول‌های کلرید آهن دو ظرفیتی و کلرید آهن سه ظرفیتی با نسبت ۱:۱ مخلوط گردیده و همزمان با همزدن آنها، دمای محلول به 80°C رسانده شد. سپس به یکباره مخلوط محلول‌های آهن را به محلول سود اضافه کرده و دمای مخلوط محلول‌های جدید در همان 80°C ثابت نگه داشته شد. برای تنظیم pH مخلوط برابر با ۱۳، ۱۲، ۱۱/۵ و ۹/۵، مقادیر متفاوتی از محلول سود در بشر ریخته شد و نمونه‌ها به ترتیب با نام‌های Q1، Q2، Q3 و Q4 مشخص گردیدند. مخلوط جدید که به رنگ قهوه‌ای تیره بوده به مدت یک ساعت به طور یکنواخت هم زده شد. این مدت زمان برای تشکیل فاز فریت اسپینلی Fe_3O_4 و همگن شدن آن مناسب است. رسوب‌های بدست آمده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند و سپس جدا گردیدند. رسوب‌های حاصل در هاون آسیاب شدند و از هر نمونه پودر نرمی به رنگ قهوه‌ای تیره حاصل گردید. برای تشخیص تشکیل فاز نمونه‌ها، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با یک دستگاه پراش سنج-ASENWARE AW-XDM300 واقع در دانشگاه صنعتی اصفهان تهیه گردید. پارامترهای شبکه از داده‌های الگوی پراش از قله با بیشترین شدت به کمک روابط،

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (1)$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

محاسبه شدند که d فاصله بین صفحات بلوری، h, k, l شاخص‌های میلر صفحات، θ زاویه پراش، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو ایکس برابر با 1.5406 \AA است. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها (D) از تمام پهنای قله‌ی پراش در نیم بیشینه شدت (β) و فرمول شرر تعیین شدند [۴]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

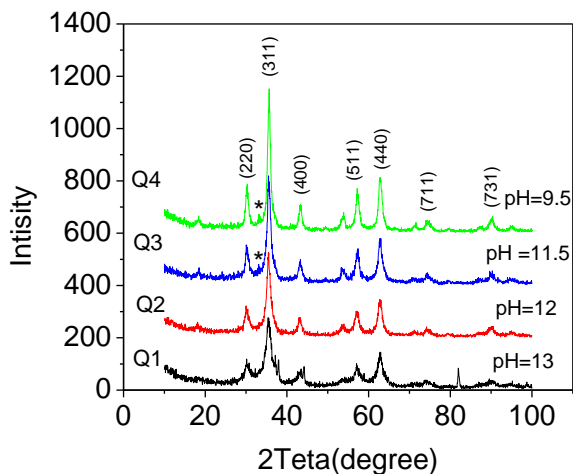
زمانی که اندازه کاهش می‌یابد، اتم‌های موجود در سطح، درصد زیادی از اتم‌های نانوذرات را می‌توانند تشکیل دهند. این موضوع به نوعی بیانگر اهمیت سطح و در نتیجه اثرات سطحی می‌باشد. با توجه به نسبت بالای اتم‌های سطحی در مقایسه با اتم‌های توده ماده، بدیهی است که اسپین‌های سطحی نقش مهمی در خاصیت مغناطیسی ایفا خواهند نمود [۱ و ۳].

نانوذرات Fe_3O_4 به روش‌های مختلفی هم‌چون هم‌رسوبی، کلوییدی، سل ژل و مایسل وارون ساخته شده‌اند [۱-۳]. مطالعه روش‌های مختلف برای تهیه نانوذرات Fe_3O_4 نشان می‌دهد که روش هم‌رسوبی به دلیل سهولت ساخت نانوذره در دماهای پایین، کنترل مناسب استوکیومتری، تولید محصولی همگن با درجه خلوص بالا و کم هزینه بودن یکی از بهترین روش‌های سنتز نانوذرات به شمار می‌رود [۱]. روش ساخت در تشکیل نانوذرات و شکل و اندازه‌ی آن‌ها تاثیرگذار است. در بحث اثر اندازه عواملی هم چون، دمای واکنش، pH، اتمسفر، شرایط آماده سازی، سرعت هم زدن نیز مؤثر هستند [۱ و ۲].

با توجه به نبود گزارشی کامل مبنی بر اثر pH بر روی خواص نانوذرات Fe_3O_4 ، در این مقاله به بررسی اثر pH پرداخته شده است. همچنین تأثیر آن بر روی ویژگی‌های مغناطیسی این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از نتایجی که در این تحقیق حاصل می‌شود می‌توان انتخاب صحیحی از pH محیط داشت.

بخش تجربی

روش ساخت نمونه‌ها و مشخصه‌یابی نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی تهیه گردیدند. برای تهیه این نانوذرات از مواد اولیه $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و NaOH با خلوص بیش از ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید. ابتدا محلول‌های این مواد به کمک آب مقطر دوبار یونیزه به ترتیب با غلظت‌های ۰/۵ مولار، ۱ مولار، ۰/۶۴ مولار آماده شدند.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها. نشانه * مربوط به خطوط پراش فاز Fe_2O_3 است.

ویژگی‌های مغناطیسی

برای تعیین ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها، نمودار M-H به کمک دستگاه AGFM ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان در دانشگاه صنعتی مالک اشتر گرفته شد. همچنین دمای کوری نمونه‌ها به روش ترازوی فاراده در دانشگاه صنعتی مالک اشتر اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

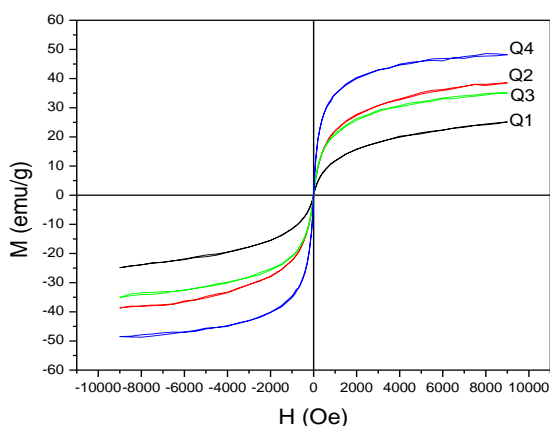
الگوی پراش پرتو ایکس

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد و مطابق با خطوط پراش کارت مرجع ۰۱-۰۷۷-۱۵۴۵ تشکیل فاز اسپینلی همه نمونه‌ها تأیید می‌گردد. همان‌گونه که دیده می‌شود نمونه‌های Q1 و Q2 تک فاز هستند و نمونه‌های Q3 و Q4 علاوه بر فاز غالب اسپینل Fe_3O_4 دارای فاز ترکیب Fe_2O_3 به دلیل وجود قله پراشی مطابق با خطوط پراش کارت مرجع ۰۱-۰۷-۰۰۷ می‌باشد که با نشانه‌ی * مشخص شده است. پارامتر شبکه هر نمونه با استفاده از روابط ۱، ۲ و میانگین اندازه تقریبی بلورک‌ها از رابطه ۳ و قله پراش با بیشترین شدت مربوط به صفحه (۳۱۱) محاسبه گردیدند و در جدول ۱ فهرست شدند. همانطور که مشاهده می‌شود، میانگین اندازه بلورک‌ها از ۱۰/۴ تا ۷/۷ نانومتر با افزایش مقدار pH کاهش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد که در pH پایین رشد ذرات زیاد و آهنک جوانه زنی کوچک است و در pH بالاتر آهنک جوانه زنی بیشتر و آهنک رشد ذرات کوچکتر می‌شود. هم‌چنین pH مناسب در این روش برای تشکیل نمونه‌های تک فاز بیشتر از ۱۱/۵ است. از داده‌های جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که پارامتر شبکه با کاهش pH رو به افزایش می‌رود هر چند که مقدار این تغییرات کم است، اما در اغلب موارد با بزرگ شدن اندازه نانوذرات، پارامتر شبکه نیز بزرگ می‌شود [۱ و ۴ و ۶].

جدول ۱- ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نمونه ها

نام نمونه	pH	D (nm)	a (Å)	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)	T _c (°C)
Q4	9.5	10.4	8.45	51.8	0.8	5	627
Q3	11.5	8.4	8.41	43.7	0.6	6	468
Q2	12.0	7.9	8.38	39.1	0.4	5	435
Q1	13.0	7.7	8.38	29.8	0.2	4	420

است که با نتایج دیگر مقالات همخوانی دارد [۱]. ولی به دلیل وجود پسماند غیر صفر که به دلیل رشد نانوذرات و تغییر pH است، نمونه های ساخته شده رفتار ابرپارامغناطیس از خود نشان نمی دهند.



شکل ۲- حلقه های پسماند مغناطیسی نانوذرات Fe₃O₄ در pH های متفاوت

شکل ۲ نمودارهای M-H نمونه ها را نشان می دهد. از این نمودارها، مقادیر مغناطش اشباع M_s، مغناطش باقیمانده M_r و وادارندگی H_c تعیین شدند و در جدول ۱ فهرست شده است. از آن جا که مغناطش نمونه ها در بیشینه میدان اعمالی به حالت اشباع نمی رسند، برای محاسبه ی مغناطش اشباع هر نمونه، نمودار مغناطش بر حسب عکس میدان H رسم شد و از برون یابی خط انطباق داده شده با مقادیر آزمایشی برای میدان های بسیار بزرگ (محل برخورد امتداد خط) با محور M، مغناطش اشباع تعیین گردید. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود با افزایش pH مقدار مغناطش اشباع کاهش می یابد که می توان دو دلیل برای افزایش آن ذکر کرد؛ دلیل اول کاهش اندازه بلورک ها با افزایش pH است. با کاهش اندازه ذرات، تعداد اسپین های منظم در حجم کاهش می یابد و بنابراین مقدار مغناطش اشباع کاهش خواهد یافت. دلیل دوم کاهش نظم کریستالی نانوذرات Fe₃O₄ می باشد که منجر به افزایش کج شدگی اسپینی بر روی سطح ذرات می شود.

دمای کوری

نمودار مغناطش بر حسب دمای نمونه به روش ترازوی فارادی برای نمونه ها اندازه گیری شد. شکل ۳ این نمودار را برای نمونه Q1، به عنوان مثال، نشان می دهد. دمای کوری از محل تقاطع

با کاهش اندازه ذرات لایه سطحی که اسپین های نامنظم دارد نسبت به اسپین های منظم حجمی افزایش می یابد و بنابراین مقدار مغناطش اشباع کاهش خواهد یافت. مقدار مغناطش اشباع به دست آمده در این تحقیق بین (۲۹/۸emu/g تا ۵۱/۸emu/g)

نمونه بالک آن از مقدار ۵۸۰ درجه سانتیگراد به ۴۲۰ درجه سانتیگراد کاهش یافت.

منابع

[1] Yan Wei, Bing Han, Xiaoyang Hu, Yuanhua Lin, Xinzhi Wang, Xuliang Deng, "Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties," *Procedia Engineering* 27 **2012** 632 – 637.

[2] I. Martínez-Mera, M.E. Espinosa-Pesqueira, R. Pérez- Hernández, J. Arenas-Alatorre, "Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature," *Materials Letters* 61 **2007** 4447 - 4451.

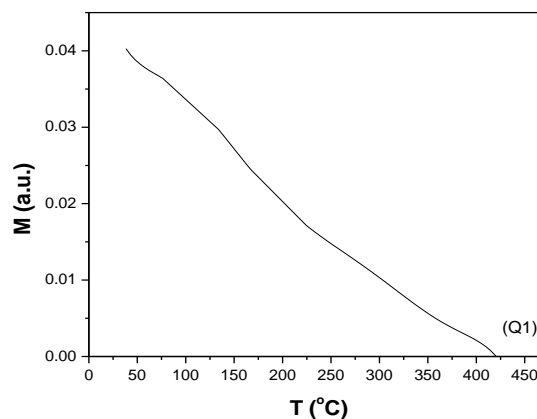
[۳] میر محمد علوی نیکجه، احمد امین فرهمند نژاد، "تهیه نانوکامپوزیت پلی یورتانی فوم سخت سوپرپارامغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2-PUF$ به روش سل ژل و مطالعه خواص حرارتی و مغناطیسی آن"، نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، ۱۳۹۱، سال ششم، شماره اول.

[۴] احمد منشی، سیتا سلطان عطار، "بکارگیری روشی نوین در اندازه گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس"، مجله علمی، پژوهشی دانشگاه آزاد علامه مجلسی، ۱۳۸۷، سال دوم، شماره ششم، - صفحه ۱۸.

[5] P. Tartaj, M.P. Morales, "Synthesis, Properties and Biomedical Applications of nanoparticles," *Hand book of Magnetic Materials*, Elsevier, **2006**, Vol. 16.

[6] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip "Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics* ,**2007**, 103: 168–175.

نمودار با محور دما (محور افقی) نتیجه می‌شود. نتایج دمای کوری هر ۴ نمونه در جدول ۱ فهرست شده‌اند. همان‌گونه که مشخص است با افزایش pH دمای کوری کاهش می‌یابد، اما به دلیل وجود فاز ناخالصی Fe_2O_3 (مگه‌مایت) در نمونه‌های غیر تک فاز Q3 و Q4 دمای کوری نسبت به نمونه‌های خالص نانوپودر Fe_3O_4 در نمونه‌های تک فاز Q1 و Q2 افزایش یافته و به سمت دمای کوری در حالت بالک Fe_2O_3 میل می‌کند. برای نمونه‌های تک فاز Q1 و Q2 از داده‌های جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش اندازه ذرات و تشکیل نانوذرات، دمای کوری نمونه نانوذرات Fe_3O_4 نسبت به نمونه بالک آن (با دمای کوری ۵۸۰ درجه سانتیگراد) کاهش می‌یابد.



شکل ۳- دمای کوری نمونه Q1

نتیجه گیری

نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم‌رسوبی و استفاده از NaOH به عنوان عامل رسوب دهنده سنتز شدند. تغییر pH، اندازه بلورک ها، ثابت شبکه، مغناطش اشباع، پسماند و وادارندگی را دچار تغییر می‌کند. این تغییرات ممکن است به علت تغییر اندازه، توزیع یون‌ها، اثرات کج شدگی و ناهمسانگردی شکلی نانوذرات باشد. با افزایش pH اندازه نانوذرات از ۱۰/۴ به ۷/۷ نانومتر کاهش یافته‌اند. مغناطش اشباع نیز با افزایش pH با کاهش محسوسی روبرو گردید که می‌تواند به دلیل کاهش نظم کریستالی نانوذرات و کاهش اندازه نانوذرات باشد. دمای کوری نمونه‌های تک فاز نانوذرات Fe_3O_4 نسبت به

The Effect of pH on Fe₃O₄ Nanoparticles Synthesize via co-precipitation Method and Their Magnetic Properties

Omid Khalili*, Sohrab Manouchehri, Mohammad Hassan Yousefi

^a *Department of Physics, Faculty of Applied Science, Malek-Ashtar University, Shahinshahr, Isfahan.*

^b *Department of Physics, Faculty of Applied Science, Malek-Ashtar University, Shahinshahr, Isfahan.*

^c *Department of Physics, Faculty of Applied Science, Malek-Ashtar University, Shahinshahr, Isfahan.*

Abstract:

In this research, Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized via co-precipitation method for different pH equal to 9.5, 11.5, 12 and 13. X-ray diffraction patterns were confirmed the formation of spinle phase of samples. The unit cell parameter was decreased with increasing of pH. The mean values of nanocrystallite sizes were calculated about 8-10 nm using Scherrer's formula. Magnetic properties of nanoparticles were measured by AGFM. Coercivity was changed between 4-6 Oe. In addition, Magnetic saturation was decreased from 51.8 emu/g to 29.8 emu/g with increasing of pH. These changes could be due to the size of nanoparticles, ion distribution, spin canting effect and shape anisotropy.

Keywords: co-precipitation method, nanoparticles, pH effect, magnetic properties

*Corresponding author: omidkhalilidashtaki@yahoo.com

تهیه و بررسی ساختاری کلاژن حاصله از ضایعات ماهی صنایع شیلات

بهاره پادکان^{۱*}، عاطفه آرزین تاجانی^۲، احمد دادوند کوهی^۳، مجتبی اکبری دوگلر^۴

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی
- ۳- عضو هیئت علمی، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی
- ۴- عضو هیئت علمی، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی نساجی

چکیده: کلاژن به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد و ساختار فیبری مناسب، به طور گسترده در زیست پزشکی مورد استفاده قرار می گیرد. به همین دلیل، انتخاب منبع مناسب، قابل اطمینان و ارزان قیمت برای استخراج کلاژن مورد توجه محققین قرار گرفته است. ضایعات ماهی به عنوان یک منبع پروتئینی حاوی درصد بالایی از کلاژن نوع اول است که می تواند به عنوان منبع مناسب برای استخراج کلاژن باشد. هدف از این پژوهش استخراج کلاژن از پوست ماهی با استفاده از روش اسیدی است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی ساختار کلاژن با استفاده از آنالیز جذب فرابنفش، طیف سنجی فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. پیک 230nm در طیف جذب فرابنفش، نشان می دهد که کلاژن بدست آمده از خلوص بالایی برخوردار است. بررسی طیف سنجی فوریه مادون قرمز حضور گروه های عاملی $C=O$ ، $N-H$ در CH_2 در ساختار کلاژن را تایید می کند در نتیجه ساختار مارپیچی سه گانه کلاژن در زمان استخراج حفظ شده است. همچنین با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، کلاژن بدست آمده دارای ساختار فیبری مناسب برای کاربردهای زیست پزشکی می باشد.

واژه های کلیدی: کلاژن، ضایعات ماهی، مورفلوژی، زیست ماده

مقدمه

اند، در این بین کلاژن نوع اول بیشترین فراوانی را داشته و به طور گسترده در صنایع غذایی، محصولات آرایشی و بهداشتی، زیست پزشکی و صنایع دارویی مورد استفاده قرار می گیرد [۳،۴] علاوه بر این کلاژن دارای خواص منحصر به فردی از جمله زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری، غیر سمی بودن و انتی ژنی ضعیف می باشد [۵] به همین دلیل کاربرد گسترده ای در پزشکی برای درمان زخم، سوختگی، جراحی های زیبایی و نیز در مهندسی پزشکی برای ساخت چسب های دارویی [۵،۶]، داربست های استخوانی و ایمپلنت دارد [۷،۸] به دلیل داشتن گروه های

کلاژن اصلی ترین پروتئین تشکیل دهنده ساختار موجودات پرسلولی است. پروتئین کلاژن از اجزای اصلی ساختمان استخوانها، پوست، عضله ها، تاندون ها و رباط های بدن است. البته در رگ های خونی، قرنیه و دندان هم کلاژن یافت می شود [۱] کلاژن درصد بالایی از ساختار موجودات پرسلولی را شامل می شود و بسته به نوع بافت مورد نظر می تواند ساختار متفاوتی داشته باشد [۲] در حال حاضر ۲۹ گونه متفاوت از کلاژن، با ماهیت امینواسیدی و ساختار مولکولی منحصر به فرد شناخته شده

* نویسنده مسئول: padenbahare@yahoo.com

پوست ماهی سفید، اسید استیک ۹۶٪، سدیم هیدروکسید، هیدروژن پر اکسید ۳۷٪، آب دوبار تقطیر، دیالیز بگ (با مش ۱۴۰۰ تا ۱۲۰۰۰ دالتون)

جمع اوری و آماده سازی پوست ماهی

تعداد مشخصی ماهی سفید از بازار ماهی فروشان در انزلی تهیه و سپس با آب سرد شیر شسته شو داده شد. پس از جدا سازی پوست ماهی با استفاده از چاقو باقی مانده های گوشت چسبیده به پوست جدا سازی شدند. مرحله بعد با استفاده از قیچی پوست ماهی به قطعات ریز تری خرد شد و تا زمان مصرف در کیسه های پلی ایتلن در دمای ۲۰- درجه نگه داری شد.

استخراج کلاژن محلول در اسید

استخراج کلاژن با استفاده از روش ذکر شده در منبع [۱۳] با اندکی اصلاح در روش انجام شد. به منظور چربی زدایی، به مقدار گرم مشخصی از پوست ماهی به نسبت ۱:۵ (w/v) آب دوبار تقطیر اضافه شد پس از هم خوردن در دمای ۴ درجه سانتی گراد با دور ۵۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس جهت حذف پروتئین های غیر کلاژنی، پوست ماهی به مدت ۴۸ ساعت در محلول سود ۰/۵ مولار به نسبت ۱:۱۰ (w/v) در دمای ۴ درجه قرار داده می شود. هر ۲۴ ساعت محلول تعویض شد. پس از این مرحله، پوست ماهی با آب دوبار تقطیر تا رسیدن به pH خنثی شسته شو داده می شود. جهت حذف سایر اجزای باقی مانده پوست ماهی ها با محلول هیدروژن پراکسید ۳٪ مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴ درجه نگه داری می شود. سپس با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شسته شو داده می شود. استخراج کلاژن توسط محلول ۰/۵ مولار اسید استیک انجام می شود. این مرحله به مدت ۷۲ ساعت، در دمای ۴ درجه سانتی گراد و همراه با همزدن پیوسته صورت می گیرد. محلول استخراج شده، به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۵۰۰۰ rpm در دمای ۴ درجه سانتی گراد سانتریفیوژ شد و محلول رویی جدا شده و وارد دیالیز بگ می شود. عمل دیالیز در مجاورت آب دوبار تقطیر در دمای ۶ درجه

عاملی مناسب به عنوان حامل دارویی مورد استفاده قرار می گیرد. [۹-۱۱] منابع متعددی برای استخراج کلاژن وجود دارد که رایج ترین آن ها منابع ناشی از گاو و خوک می باشد اما به دلیل خطر بروز بیماری هایی متعدد از جمله جنون گاوی و نیز غیر قابل مصرف بودن برخی از این منابع براساس برخی از ادیان (در دین اسلام و یهود استفاده از خوک حرام می باشد همچنین کلاژن بدست آمده از منبع گاوی توسط هندو ها رد می شود)، تلاش برای یافتن منابع جایگزین برای استخراج کلاژن افزایش یافته است. [۳،۴،۱۲] سالانه حجم بسیار زیادی از ضایعات ماهی تولید می شود. ضایعات ماهی به عنوان یک منبع غنی از پروتئین، به خصوص پروتئین کلاژن می باشد. ضایعات ماهی شامل پوست، پولک، استخوان و... است و پوست ماهی منبع غنی از کلاژن است. ضایعات ماهی به عنوان یک منبع ارزان قیمت می تواند منبع مناسبی برای استخراج کلاژن باشد. استخراج کلاژن از ضایعات ماهی علاوه بر کاهش هزینه های تولید به دلیل استفاده از محصولات فرعی صنایع غذایی دریایی و تولید زیست ماده ارزشمند می تواند ارزش افزوده بیشتری نیز به همراه داشته باشد. از سوی دیگر ضایعات ماهی به عنوان یک منبع پروتئینی در صورت ورود به محیط سبب بروز مشکلات زیست محیطی نیز می شود. [۳]

با توجه به فراوانی ضایعات ماهی در ناحیه شمال کشور، ارزان و در دست رس بودن آن استفاده از این منبع برای استخراج کلاژن دارای ارزش اقتصادی بوده و سبب جلوگیری از ورود منبع پروتئینی به محیط زیست می شود. پژوهش حاضر با هدف استخراج کلاژن از پوست ماهی سفید به عنوان نماینده ماهیان دریای کاسپین و نیز بررسی ساختار شیمیایی و مورفولوژی آن، انجام شده است.

بخش تجربی

مواد و روش ها

تیروزین و فیل آلانین در کلاژن می باشد [۳] طیف جذب فرابنفش بدست آمده در این پژوهش به خوبی توسط پژوهش های گذشته توجیه می شود. می توان نتیجه گرفت که کلاژن بدست آمده درجه خلوص بالایی دارد و پروتئین های غیر کلاژنی به خوبی از سیستم حذف شده اند.

طیف سنجی فوریه مادون قرمز

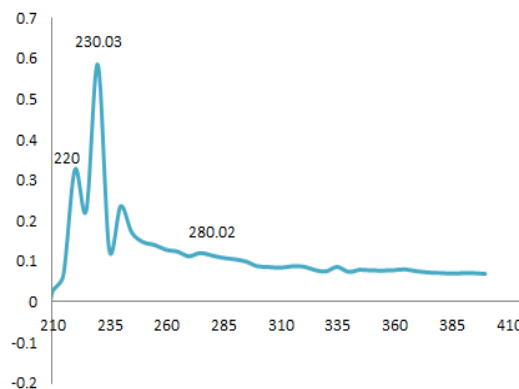
طیف جذب مادون قرمز کلاژن پوست ماهی در بازه ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} بدست آمد. طیف کلاژن دارای پنج پیک تشخیصی اصلی، Amid A، Amid B، Amid I، Amid II، Amid III می باشد (شکل ۲). باند های Amid I، Amid II، Amid III نشان دهنده الگوی قرار گیری مولکول ها در ساختار سه بعدی کلاژن می باشد. مشخصه پیک Amid I در بازه 1600 تا 1700 cm^{-1} به دلیل ویبراسیون کششی C=O ایجاد می شود [۳] که در شکل ۱۷۰۴/۷۹ بدست آمده است. پیک Amid II در بازه 1550 تا 1600 cm^{-1} به دلیل ویبراسیون خمشی N-H همراه با ویبراسیون کششی C-N قرار دارد [۳، ۴] که مقدار آن در طیف $1550/32$ است. باند Amid III در محدوده 1235 تا 1240 cm^{-1} به دلیل کشش نامتقارن CH_2 ایجاد می شود [۱۴] مقدار این پیک $1234/24$ بدست آمده است. پیک Amid A، باند کششی N-H وجود پیوند هیدروژنی را نشان می دهد. ویبراسیون کششی N-H معمولا در بازه 3400 تا 3440 cm^{-1} ظاهر می شود در مواردی پیک N-H تا 3300 cm^{-1} می تواند کاهش پیدا کند. [۳، ۱۲] در این جا عدد $3394/16$ برای این پیک بدست آمده است. طیف بدست آمده با داده های پژوهش های قبلی تناسب داشته و نشان می دهد ساختار سه گانه کلاژن به خوبی حفظ شده است.

سانتی گراد انجام می شود. محلول دیالیز هر ۲۴ ساعت تارسیدن به pH ۶/۵ تعویض می شود. پس تکمیل فرایند، نمونه ها فریز در رایینگ شده و کلاژن بدست آمده در ظرف عاری از هوا در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگه داری می شود.

نتایج و بحث

انالیز طیف جذب UV

ساختار مارپیچی کلاژن دارای پیک جذب ماکزیمم در طول موج 230 nm است. از این رو بررسی طیف جذب UV در محدوده 230 تا 400 nm اسان ترین راه تشخیص کلاژن می باشد. بررسی عدد جذب UV کلاژن استخراج شده، 2 mg از کلاژن استخراج شده را در 4 ml اسید استیک 0.5 mol/L حل می کنیم سپس در دمای ۴ درجه سانتی گراد با دور 2000 rpm سانتریفیوژ می کنیم. با استفاده از سل کوارتز در محدوده 210 تا 400 nm عدد جذب را بررسی می کنیم.

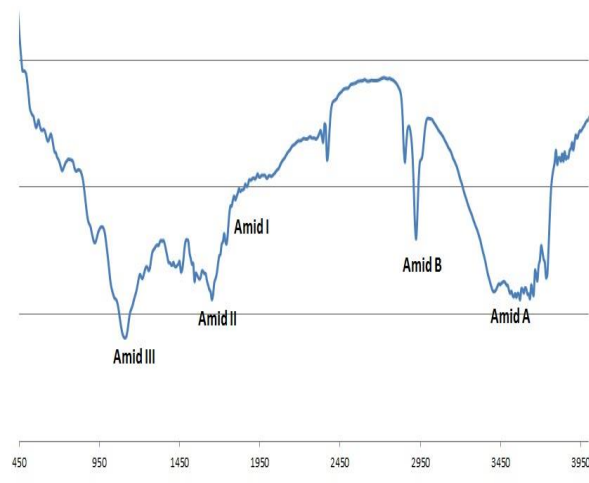


شکل ۱- طیف جذب فرابنفش کلاژن استخراج شده

پیک 220 nm ، پیک ماکزیمم جذب اسید استیک است که وابستگی شدیدی به تغییرات pH داشته و می تواند بین 200 تا 220 nm جابه جا شود. پیک 230 nm ، پیک جذب ماکزیمم کلاژن می باشد و ممکن است تحت تاثیر گروه های موجود در ساختار سه گانه کلاژن قرار گرفته و در بازه 220 تا 240 nm جابه جا شود. پیک جذب 280 nm نیز به دلیل دلیل تریپتوفان،

میکروسکوپ الکترونی روبشی

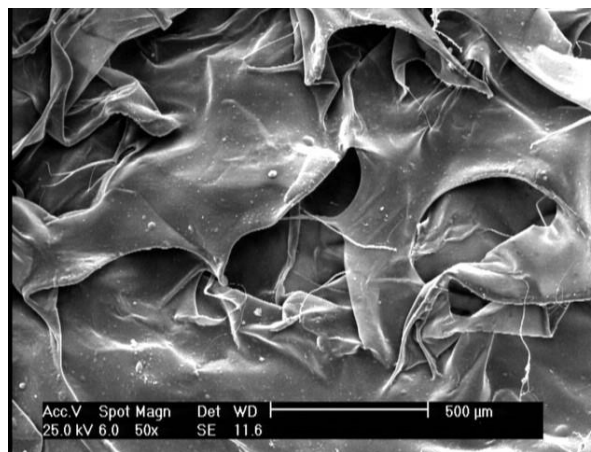
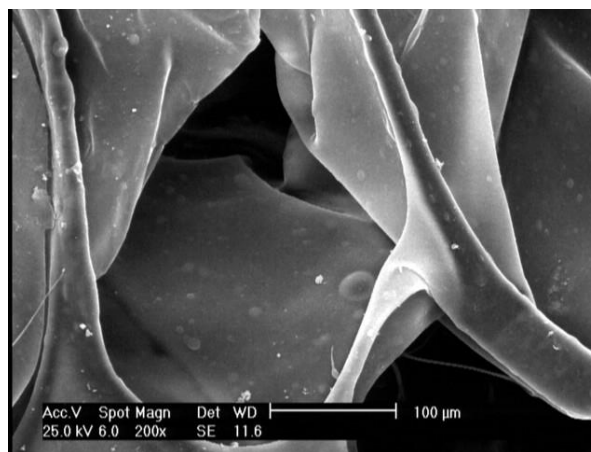
مطالعه ساختار فیبری کلاژن، درک بهتری از خواص زیست پزشکی و کاربرد آن در صنایع غذایی ارائه می دهد. شکل طاهری کلاژن، اسفنجی، نرم، سفید رنگ، متخلخل می باشد. [۱۲] با کنترل شرایط از جمله pH، دما، قدرت یونی محلول کلاژنی در فرایند استخراج می توانیم شکل گیری ساختار فیبری کلاژن را کنترل کنیم [۴] شکل ۳ تصویر SEM کلاژن پوست ماهی را نشان می دهد. کلاژن بدست آمده ساختار کاملا فیبری داشته و به صورت صفحات چروکیده است. که این امر می تواند به دلیل اب زدایی در فرایند خشک شدن انجامادی باشد. [۴]



شکل ۲- طیف سنجی مادون قرمز برای کلاژن بدست آمده از پوست ماهی

نتیجه گیری

کلاژن از پوست ماهی سفید به روش اسیدی استخراج شد. نتایج حاصل از آنالیز کلاژن نشان می دهد طیف جذب UV و FTIR کلاژن مشابه نتایج پژوهش های گذشته بوده است. پیک ۲۳۰nm در طیف UV خلوص بالای کلاژن را تایید می کند. طیف FTIR نیز نشان دهنده گروه های عاملی ساختار سه گانه کلاژن می باشد در نتیجه ساختار مولکولی کلاژن در فرایند استخراج اسیدی حفظ شده است. با توجه به تصویر SEM، کلاژن بدست آمده ساختار فیبری مناسب داشته و می تواند برای کاربرد های زیست پزشکی و ساخت داربست های استخوانی مورد استفاده قرار گیرد.



منابع

[1] Wolfgang Friess, 1998, "Review article Collagen – biomaterial for drug delivery" ۲۰۱۳

[2] M.B. Fauzi, Y. Lokanathan, B.S. Aminuddin, B.H.I. Ruszymah, S.R. Chowdhury "Ovine tendon collagen: Extraction, characterisation and fabrication of thin films for tissue engineering applications" ۲۰۱۶

[3] Junde Chen, Long Li, Ruizao Yi, Nuohua Xu, Ran Gao, Bihong Hong, "Extraction and

شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کلاژن پوست ماهی

release of doxorubicin for cancer drug delivery”
۲۰۱۶

[12] Qiang Zhang a^۱، Qianqian Wang a^۱، ShunLv a^۲، Jianfeng Lu a^۲، Shaotong Jiang a^۲، Joe M. Regenstein c^۳، LinLin a^۲، c^۳، n^۴ “ Comparison of collagen and gelatin extracted from the skins of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*)” ۲۰۱۵

[13] Robert Tylingo^{1*}، Szymon Mania¹، Anna Panek²، Rafał Piątek³ and Roman Pawłowicz⁴، "Isolation and Characterization of Acid Soluble Collagen from the Skin of African Catfish (*Clarias gariepinus*)، Salmon (*Salmo salar*) and Baltic Cod (*Gadus morhua*)" 2016

[14] Tianming Du، Zihao Chen، Hao Li، Xiangyu Tang، Zhihong Li، Jing Guan، Changjun Liu، Zhenjie Du، Jimin Wu، “Modification of collagen-chitosan matrix by the natural crosslinker alginate dialdehyde” ۲۰۱۵

characterization of acid -soluble collagen from scales and skin of tilapia (*Oreochromis niloticus*)” ۲۰۱۵

[4] Gaurav Kumar Pal، P.V. Suresh، “Comparative assessment of physico-chemical characteristics and fibril formation capacity of thermostable carp scales collagen” ۲۰۱۶

[5] ” Ololade Olatunji* and Richard T. Olsson ، “Microneedles from Fishscale-Nanocellulose Blends Using Low Temperature Mechanical Press Method” ۲۰۱۵

[6] Thangavelu Muthukumara، P. Prabua، Kausik Ghoshb، Thotapalli Parvathaleswara Sastrya*، “Fish scale collagen sponge incorporated with Macrotyloma uniflorum plant extract as a possible wound/burn dressing material” ۲۰۱۳

[7] Jeevithan Elangoa، Jingyi Zhanga، Bin Baoa، Krishnamoorthy Palaniyandib، Shujun Wangc، Wenhui Wu، c*، Jeya Shakila Robinsond*، “Rheological، biocompatibility and osteogenesis assessment of fish collagen scaffold for bone tissue engineering” ۲۰۱۶

[8] Thangavelu Muthukumar*، Adithan Aravinthan، Judith Sharmila، Nam Soo Kim، Jong-Hoon، “Collagen/chitosan porous bone tissue engineering composite scaffold incorporated with Ginseng compound K” ۲۰۱۶

[9] Tomáš Suchý a^۲، b*، Monika Šupová a، Eva Klapková c، Václava Adamková d، Jan Závora d، Margit Žaloudková a، Šárka Rýgllová a، Rastislav Ballay e، František Denk a^۲، b، The release kinetics، antimicrobial activity and cytocompatibility of differently prepared collagen/hydroxyapatite/vancomycin layers: Microstructure vs. nanostructure” ۲۰۱۷

[10] Ming-Mao Chena، Yu-Qing Huang a، Huan Cao a، Yan Liub، Hao Guoa، Lillian S. Chena، Jian-Hua Wang a، Qi-Qing Zhanga، c*، “Collagen/chitosan film containing biotinylated glycol chitosan nanoparticles for localized drug delivery” ۲۰۱۵

[11] S. Anandhakumar، G. Krishnamoorthy، K.M. Ramkumar، A.M. Raichur، “Preparation of collagen peptide functionalized chitosan nanoparticles by ionic gelation method: An effective carrier system for encapsulation and

Preparation and characterization of collagen obtained from the fishery industry waste products

Bahare Padekan^{a*}, Atefe Azin Tajani^b, Ahmad Dadvand kohl^c, Mojtaba Akbari Dogolsar^d

^a Masters student, Guilan university, Chemical engineering

^b Masters student, Guilan university, Chemical engineering

^c a member of professoriate, Guilan university, Chemical engineering

^d a member of professoriate, Guilan university, Textile engineering

Abstract:

Collagen unique properties and febrile structure caused that widely used in biomedical applications. So researchers investigated to choose the suitable, inexpensive and promising source of collagen extraction. Fishery by product is a protein source with a high yield of type I collagen, can be used for collagen extraction. In this present study, collagen was extracted from Caspian kutum skin. These physical and chemical properties were investigated with UV absorption spectrum, FTIR spectroscopy and SEM. Base of UV absorption spectra, the maximum absorbance peak at 230 nm indicates the collagen extracted with high purity. FTIR spectroscopy exhibited characteristics peaks of collagen functional groups N-H, C=O, CH₂, and indicating that triple helical structure was well maintained. SEM showed that collagen had a well febrile form, which made it suitable for biomedical applications.

Keywords: collagen; fishery by-products; biomaterial; morphology

*Corresponding author: padekanbahare@yahoo.com

مطالعه سینتیکی تأثیر پارامترهای عملیاتی در حذف رنگزای رودامین B با

فوتوکاتالیزور ZnS دوپه شده با Nd

علی مهری زاد *

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده: در مطالعه حاضر، تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای رودامین B ($Rh-B$) توسط نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودیموم ($Nd-doped ZnS$) از دیدگاه سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات سینتیکی به روش رگرسیون غیرخطی و بر پایه مدل لانگمویر-هینشل وود جهت ارزیابی نقش پارامترهای عملیاتی بر فرآیند تخریب انجام شد. بر اساس نتایج حاصل، مشخص شد که حذف فوتوکاتالیزوری $Rh-B$ با $Nd-doped ZnS$ از مدل سینتیکی مرتبه اول ظاهری پیروی می کند. همچنین نتایج نشان داد که سرعت تخریب با افزایش مقدار کاتالیزور، زمان تابش دهی نور فرابنفش و pH محلول افزایش و برعکس با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: مدل سینتیکی، رگرسیون غیرخطی، روی سولفید دوپه شده با نئودیموم، رودامین B، فوتوکاتالیزور.

مقدمه

در نظر گرفته می شوند و رهایی پسابهای حاوی مواد رنگزا به محیط زیست منجر به آلودگی بصری، پدیده یوتروفیکاسیون و از بین رفتن تعادل در زندگی آبزیان می شود. همچنین تحقیقات متعدد نشان داده اند که حضور ترکیبات رنگزا در آبهای سطحی و زیر زمینی صدمات جبران ناپذیری بر سلامت حیوانات و انسانها دارد [۳ و ۲]. لذا حذف چنین ترکیباتی از پسابهای خروجی صنایع، بویژه صنایع نساجی و رنگرزی امری اجتناب ناپذیر است. روشهای مختلف بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی از دیرباز برای حذف آلایندهای رنگی مورد استفاده قرار گرفته اند. فرآیندهای

حفظ محیط زیست، بخصوص سلامت محیط آبی امری مهم است. برخلاف ده های گذشته که تنها بعد اقتصادی صنایع در نظر گرفته می شد و توجهی به پیامدهای زیست محیطی آن نمی شد، امروزه الزام به رعایت استانداردهای بین المللی زیست محیطی بسیار شدیدتر شده است. صنایع نساجی و رنگرزی از جمله صنایعی هستند که باید به تصفیه پساب های آن توجه خاصی داشت [۱]. در واقع رنگرها به دلیل سمی بودن و ساختار شیمیایی شان به عنوان یک گروه از آلاینده های چالش برانگیز

در راکتور شیشه ای تحت تابش نور فرابنفش با تغییر در پارامترهای عملیاتی غلظت اولیه Rh-B (10^{-1} mg L⁻¹)، مقدار Nd-doped ZnS ($1/5-0/5$ g L⁻¹)، pH محلول ($10-2$) و شدت تابش ($20-2$ W m⁻²) مطالعه شد. نمونه برداری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام شد و پس از سانتریفیوژ، غلظت محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV mini-1240 Shimadzu) در طول موج جذب ماگزیمم ۳۵۴ nm تعیین شد.

نتایج و بحث

مطالعه تأثیر پارامترهای عملیاتی بر میزان تخریب فوتوکاتالیزوری Rh-B توسط Nd-doped ZnS با مدل سینتیکی لانگمویر-هینشل وود انجام شد:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (1)$$

در این رابطه r سرعت واکنش ($1 \text{ min}^{-1} \text{ mg L}^{-1}$)، k_r ثابت سرعت واکنش ($1 \text{ min}^{-1} \text{ mg L}^{-1}$)، K_{ads} ثابت جذب سطحی ($1 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$) و C غلظت رنگزا (1 mg L^{-1}) در لحظات مختلف می باشد.

با در نظر گرفتن ثابت سرعت ظاهری (k_{ap})، رابطه (۱) را می-توان بصورت یک معادله سینتیک مرتبه اول ظاهری نوشت:

$$-\frac{dC}{dt} = \left(\frac{k_r K_{ads}}{1 + K_{ads} C} \right) C \xrightarrow{k_{ap} = \left(\frac{k_r K_{ads}}{1 + K_{ads} C} \right)} \quad (2)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap} C \longrightarrow \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{ap} t$$

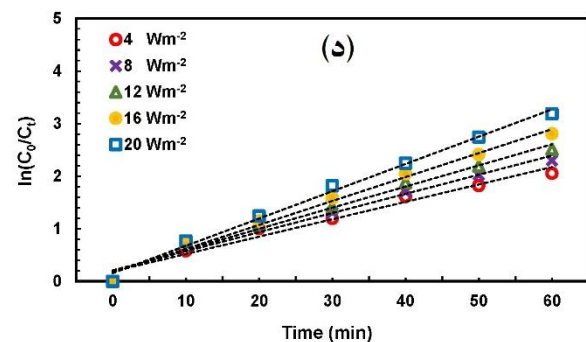
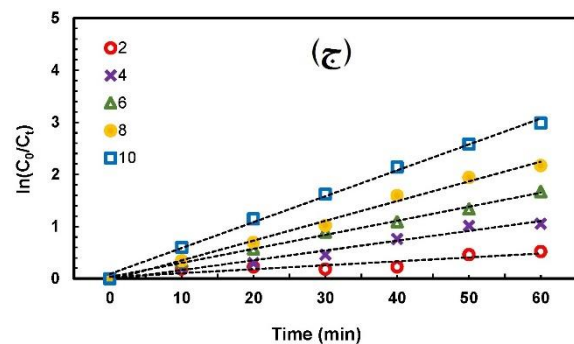
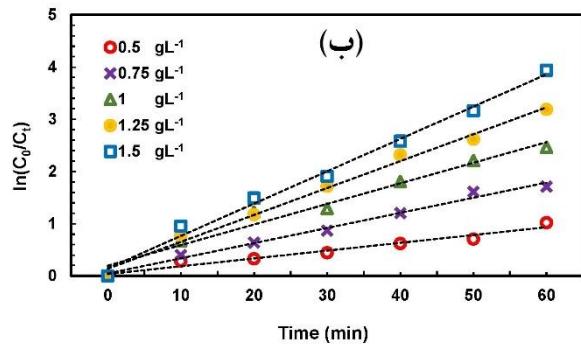
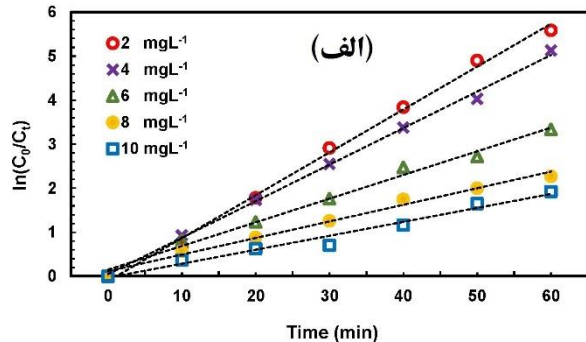
همانطور که گفته شد، آزمایشات ارزیابی میزان تخریب فوتوکاتالیزوری Rh-B با Nd-doped ZnS با تغییر در پارامترهای عملیاتی غلظت اولیه Rh-B، مقدار Nd-doped ZnS، pH محلول و شدت تابش انجام شد. آزمایشات طراحی شده در جدول (۱) آورده شده است.

بیولوژیکی به دلیل عدم تجزیه پذیری بیولوژیکی اغلب مواد رنگزا، وجود حلقه های آروماتیک و سمیت بسیاری از رنگزاهای آلی برای میکروارگانیسمها کارائی چندانی ندارند. فرآیندهای فیزیکوشیمیایی نیز به دلیل مشکلاتی از قبیل احیای جاذبها، تولید لجن ناشی از فرآیند انعقاد و انتقال ماده رنگزا از فاز مایع به جامد و عدم تخریب ساختار این مواد، در تصفیه فاضلاب صنایع چندان موفق نبوده اند [۶-۴]. در چند دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته توانسته اند به طور چشمگیری بر این مشکلات فائق آیند و خود را به عنوان فرآیندی نوظهور در تصفیه آب و فاضلاب مطرح کنند. این فرآیندها بر اساس تولید رادیکالهای هیدروکسیل به عنوان یک عامل اکسید کننده غیر انتخابی و قوی می باشند که قادر به معدنی سازی آلاینده های مقاوم مانند مواد رنگزا و تبدیل آنها به محصولات جانبی کربن دی اکسید و آب می باشند [۷]. تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده های رنگی از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند که به دلیل سهولت در بهره برداری، سریع بودن واکنش و هزینه نه چندان زیاد آن به شدت مورد توجه قرار گرفته اند که لازمه عملکرد چنین فرآیندهایی، حضور یک منبع تابش با طول موج مناسب و یک نیمه رسانای مناسب می باشد [۸]. بازده فرآیندهای فوتوکاتالیزوری به عوامل مختلفی همچون؛ غلظت اولیه آلاینده، مقدار کاتالیزور، pH محلول و مدت و شدت تابش دهی بستگی دارد که با مطالعات سینتیکی به ارزیابی نقش هر کدام از این پارامترها می توان پرداخت. بررسی منابع علمی مختلف نشان داده است که مدل سینتیکی لانگمویر-هینشل وود متداولترین مدل در مطالعات سینتیک فرآیندهای فوتوکاتالیزوری همگن است [۹-۱۱]. در تحقیق حاضر، نقش پارامترهای عملیاتی در حذف فوتوکاتالیزوری رودامین B (Rh-B) تحت تابش فرابنفش توسط نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودیمیوم (Nd-doped ZnS) از دیدگاه سینتیکی بررسی شده است.

بخش تجربی

رنگزای Rh-B از شرکت Acros Organics آمریکا خریداری شد. Nd-doped ZnS به روش سونوشیمیایی سنتز و شناسائی شد. تخریب فوتوکاتالیزوری Rh-B با Nd-doped ZnS

فوتونهای پرتو تابش نسبت داد که در نتیجه آن، با افزایش تعداد الکترون-حفره، میزان تخریب افزایش می یابد [۱۳ و ۱۴].



شکل ۱- نمودار نیمه لگاریتمی تغییرات غلظت نسبت به زمان به ازاء مقادیر مختلف (الف) غلظت اولیه رنگزا؛ (ب) مقدار کاتالیزور؛ (ج) pH؛ (د) شدت تابش

جدول ۱- آزمایشات طراحی شده در مطالعات سینتیکی

آزمایش	متغیرهای عملیاتی			
	[Rh-B] ₀ (mg L ⁻¹)	[Nd:ZnS] ₀ (g L ⁻¹)	pH	I ₀ (W m ⁻²)
1	2	1	6	12
2	4	1	6	12
3	6	1	6	12
4	8	1	6	12
5	10	1	6	12
6	6	0.5	6	12
7	6	0.75	6	12
8	6	1	6	12
9	6	1.25	6	12
10	6	1.5	6	12
11	6	1	2	12
12	6	1	4	12
13	6	1	6	12
14	6	1	8	12
15	6	1	10	12
16	6	1	6	4
17	6	1	6	8
18	6	1	6	12
19	6	1	6	16
20	6	1	6	20

نمودار تغییرات $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ نسبت به زمان برای تمامی آزمایشات

طراحی شده در شکل (۱) نشان داده شده است.

همانطور که از شکل (۱) مشاهده می شود، تمامی نمودارها

خطی هستند که حاکی از پیروی فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری

از مدل سینتیکی مرتبه اول ظاهری است.

ثابتهای سرعت ظاهری (k_{ap}) محاسبه شده از شیب نمودارهای

(۱) به همراه نمودارهای غیرخطی k_{ap} با هریک از پارامترهای

عملیاتی در شکل (۲) ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می-

شود، سرعت تخریب با افزایش غلظت اولیه Rh-B کاهش می-

یابد. در واقع، افزایش غلظت اولیه رنگزا منجر به کاهش نفوذ نور

به درون محلول شده و لذا سرعت فرآیند فوتوکاتالیزوری کاهش

می یابد [۱۲]. همچنین مطابق شکل (۲) ملاحظه می شود که

افزایش مقدار کاتالیزور و شدت تابش نور موجب افزایش سرعت

می شود. دلیل اصلی این پدیده مربوط به افزایش تعداد

جایگاههای فعال بر روی کاتالیزور و افزایش جذب تعداد

نتیجه گیری

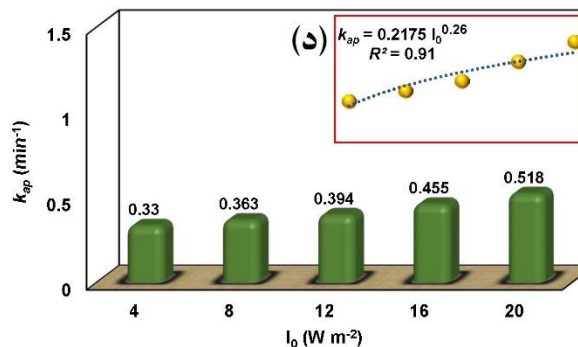
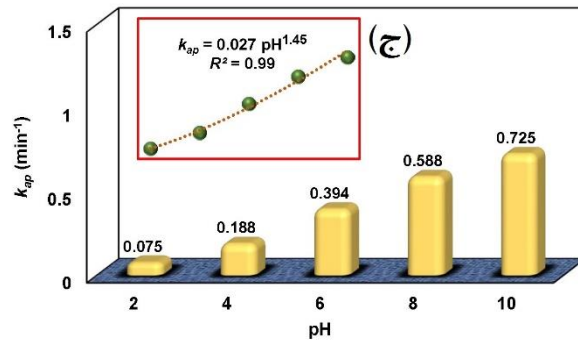
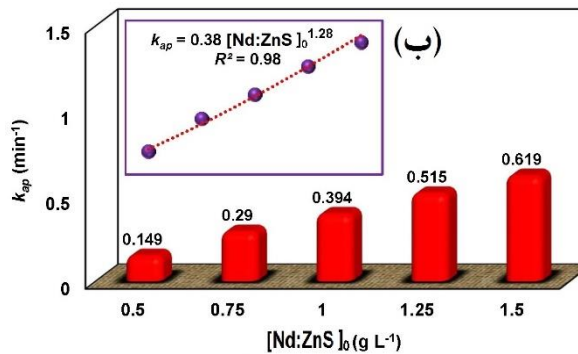
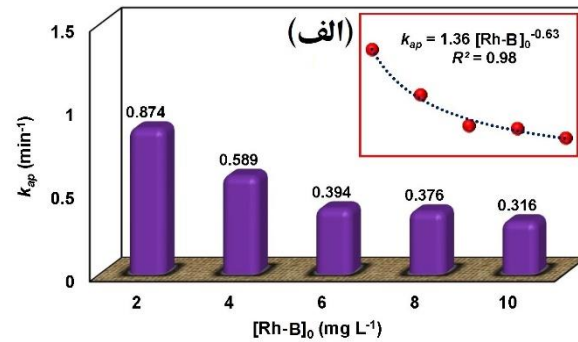
مطالعه سینتیکی ارزیابی پارامترهای عملیاتی بر روی فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری مواد رنگزا در تحلیل فرآیند فوتوکاتالیزوری می تواند بسیار مؤثر واقع شود. نتایج نشان داد که حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای Rh-B با Nd-doped ZnS از مدل سینتیکی مرتبه اول ظاهری پیروی می کند. یافته ها نشان داد که سرعت تخریب با افزایش مقدار کاتالیزور، شدت تابش فرابنفش و pH محلول افزایش و برعکس با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به جهت تأمین تجهیزات آزمایشگاهی در انجام این پژوهش کمال تشکر را دارد.

منابع

- [1] Daneshvar N., Saliari D., Khataee A. R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, 157: 111-116.
- [2] El-Maghraby A., El-Deeb H. A., Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using rice hulls. *Global NEST J.*, **2011**, 13: 90-98.
- [3] Fatin S. O., Lim H. N., Tan W. T., Huang N. M., Comparison of photocatalytic activity and cyclic voltammetry of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles toward degradation of methylene blue. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7: 9074-9084.
- [4] Dos Santos A. B., Cervantes F. J., Lier J. B., Review paper on current technologies for decolorisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98: 2369-2385.
- [5] Palma C., Carvajal A., Vasquez C., Contreras E., Wastewater treatment for removal of recalcitrant compounds: A hybrid process for decolorization and biodegradation of dyes. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2011**, 19: 621-625.
- [6] Sheng S. N., Han Y., Wang B., Zhao C., Yang F., Zhao M. J., Xie Y. B., Li J. R., A novel porous anionic metal-organic framework with pillared double-layer structure for selective adsorption of dyes. *J. Solid State Chem.*, **2016**, 233: 143-149.



شکل ۲- اثر پارامترهای عملیاتی بر روی k_{ap}

افزایش میزان سرعت تخریب در pH های بالا را نیز می توان به افزایش تعداد رادیکالهای هیدروکسیل در محیطهای قلیائی نسبت

داد [۱۵].

- [7] Mehrizad A., Gharbani P., Application of central composite design and artificial neural network in modeling of reactive blue 21 dye removal by photo-ozonation process. *Water Sci. Technol.*, **2016**, 74, 184-193.
- [8] Selvarajan S., Suganthi A., Rajarajan M., Arunprasath K., Highly efficient BiVO₄/WO₃ nanocomposite towards superior photocatalytic performance. *Powder Technol.*, **2017**, 307, 203-212.
- [9] Yatmaz H. C., Akyol A., Bayramoglu M., Kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 6035-6039.
- [10] Behnajady M. A., Modirshahla, N., Nonlinear regression analysis of kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo dye in aqueous TiO₂ slurry. *Photoch. Photobio. Sci.*, **2006**, 5: 1078-1081.
- [11] Behnajady M. A., Mansoriieh N., Modirshahla N., Shokri M., Influence of operational parameters and kinetics analysis on the photocatalytic reduction of Cr(VI) by immobilized ZnO. *Environ. Technol.*, **2012**, 33: 265-271.
- [12] Rajabia H. R., Khani O., Shamsipur M., Vatanpour V., High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 250-251, 370-378.
- [13] Shrivastava V. S., Photocatalytic degradation of methylene blue dye and chromium metal from wastewater using nanocrystalline TiO₂ semiconductor. *Arch. Appl. Mech.*, **2012**, 4: 1244-1254.
- [14] Li W., Guo C., Su B., Xu J., Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2012**, 87: 643-650.

Kinetics study of operational parameters on removal of Rhodamine B by Nd doped ZnS photocatalyst

Ali Mehrizad*

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

Abstract:

In this research, photocatalytic degradation of Rhodamine B (Rh-B) by neodymium doped zinc sulfide (Nd-doped ZnS) nanoparticles was studied from the kinetics point of view. Non-linear regression analysis was used to evaluation of operational parameters based on the Langmuir–Hinshelwood model. The findings demonstrated that the photocatalysis process obeys the pseudo first-order kinetics model. Based on the results, degradation rate increased with an increase Nd-doped ZnS content, UV light intensity, and pH whereas it decreased by increasing the initial Rh-B concentration.

Keywords: Kinetics model, Non-linear regression, Nd-doped ZnS; Rhodamine B; Photocatalyst.

*Corresponding author: mehrizad@iaut.ac.ir

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 فیزیک حالت جامد؛ تلفن: ۰۳۱۵۵۹۱۲۵۸۵؛ فاکس: ۳۱۵۵۹۱۲۳۹۷

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) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، نانوذراتی یکنواخت و اندازه‌ی آن‌ها در محدوده‌ی ۲۸-۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد. خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از مغناطیس-سنج ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شد که مغناطش اشباع در حدود 22 emu/g را نشان می‌دهد سپس با استفاده از طیف سنجی بازتابشی-انعکاسی (DRS) گاف انرژی این نانوکامپوزیت‌ها در حدود $4/4$ الکترون ولت بدست آمد. همچنین کاربرد این نانوکامپوزیت‌ها در حذف فلورسین از آب مورد بررسی قرار گرفت که درصد ماده‌ی آلاینده‌ی جذب شده $53/66\%$ بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، روش رسوب همگن، اوره، فلورسین

مقدمه

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 از آنجا که می‌توان آب با کیفیت بالا بدست آورد و همچنین از نظر اقتصاد فرایند مقرون به صرفه‌ای است [۶]. رایج‌ترین جاذب برای حذف رنگ کربن فعال است که به دلیل ظرفیت قابل توجه در جذب در طیف وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است [۷]. با

تخلیه‌ی فاضلاب‌های رنگی از صنایع مختلف (نساجی و رنگرزی، صنایع پالپ و کاغذ و صنایع فرآوری موادغذایی) در حال حاضر به ویژه در کشورهای در حال توسعه یک مشکل عمده مدیریت زیست محیطی است. پیش بینی شده است که ۱۰-۱۵ درصد ($10-200 \text{ mg/L}$) 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 عمدتاً به علت مشکلات قابلیت رویت آن است [۳،۴]. یکی از

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

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 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با $\frac{1}{5}$ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Zn}^{2+}$ می‌رسد به این ترتیب که ۰/۰۵ گرم از نئودیمیوم نترات، ۰/۰۳ گرم روی نترات را با ۰/۵ گرم اوره و ۴۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر تحت همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم خورد 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°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°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

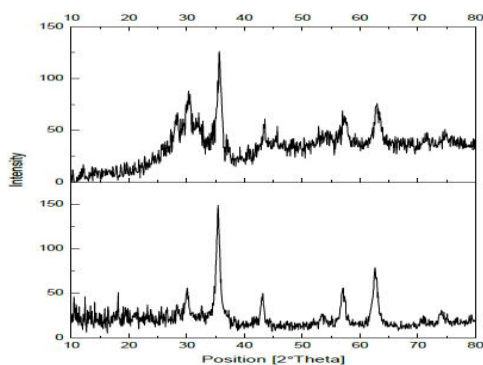
آزمایشی که در آن تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی فلورسین انجام شد بدین صورت می‌باشد که برای غلظت اولیه‌ی فلورسین ۰/۰۰۱ گرم فلورسین را در ۱۰ میلی گرم آب دو بار تقطیر حل کرده و طول موج ماکزیم جذب (λ_{max}) فلورسین با استفاده از روش طول موج توسط دستگاه طیف سنج نوری UV-Vis در این شرایط، ۴۵۲ نانومتر بدست آمد. در مرحله بعد ۰/۰۱ گرم از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Zn}^{2+}$ به عنوان کاتالیزور به

این حال، به علت هزینه‌ی بالای آن، استفاده از جاذب‌های جایگزین مورد توجه قرار دارد. محققان در مورد مواد گوناگون مطالعات زیادی انجام داده‌اند که گرچه کمتر کارآمد، دارای هزینه‌ی پایین‌تری هستند [۸]. امروزه، بسیاری از اکسیدهای فلزی نیمه هادی از جمله، WO_3 ، ZnO ، TiO_2 ، Cu_2O و غیره به عنوان فوتوکاتالیست‌های ناممکن استفاده شده‌اند [۹-۱۲].

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 [۱۳-۱۴]. در میان اکسیدهای خاکی کمیاب اکسید نئودیمیوم یکی از مهمترین اکسیدها هستند و به طور گسترده‌ای در زمینه‌های فوتونیک [۱۵]، فیلم‌های نازک [۱۶]، کاتالیست [۱۷] و غیره استفاده شده است. همچنین فناوری نانو یک حوزه‌ی در حال 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 می‌کنند. نانوذرات معدنی فلورسنت مغناطیسی به دلیل کاربردهای آن‌ها در طیف وسیعی، از اهمیت خاصی برخوردار هستند [۱۸]. در سال‌های اخیر تلاش بسیاری برای استفاده از مواد مغناطیسی با فوتوکاتالیست نیمه هادی صورت گرفته است که به راحتی می‌توانند از محیط توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شوند [۱۹]. امروزه روش‌های مختلفی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های فلورسنت-مغناطیسی وجود دارد. برای مثال، شی و همکارانش از روش سل-ژل برای ساخت نانو کامپوزیت‌های فلورسنت-مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C} @ \text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ استفاده کرده‌اند [۲۰]. 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 [۲۱]. در این پژوهش ما نانوکامپوزیت-های $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Zn}^{2+}$ را به روش رسوب همگن با استفاده از اوره تهیه کردیم که یک روش ساده برای بدست آوردن

همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌گردد الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ 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 $a=b=c= 8/384 \text{ \AA}$ می‌باشد.

همچنین در الگوی پراش پرتوی ایکس نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ در شکل ۱، پیک‌های نانوذرات Fe_3O_4 به خوبی مشاهده می‌شود. پیک در $2\theta = 30.69^\circ$ مربوط به نانوذرات Nd_2O_3 است که به دلیل دمای پایین کلسینه به صورت آمورف بدست آمده است. از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده تصویر SEM گرفته شد که در شکل (۲) مشاهده می‌گردد اندازه ذرات با استفاده از تصویر SEM در محدوده‌ی ۲۸-۲۰ نانومتر بدست آمد. در شکل (۳) طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ را نشان می‌دهد. در طیف IR نانوذرات Fe_3O_4 نوار جذبی در $570/68 \text{ cm}^{-1}$ و $406/431$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$

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

$$A = \epsilon bc = \log \frac{I_0}{I}$$

در این عبارت A میزان جذب، I_0 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:

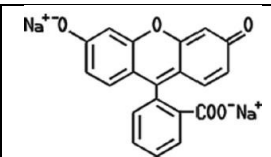
$$\frac{At}{A_0} = \frac{\epsilon bct}{\epsilon bc_0}$$

که در این رابطه، زیرنویس‌های t و c مربوط به زمان‌های شروع تابش و t_0 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 زمان‌های مختلف را دنبال کرد.

$$D = \frac{A_0 - At}{A_0} \times 100$$

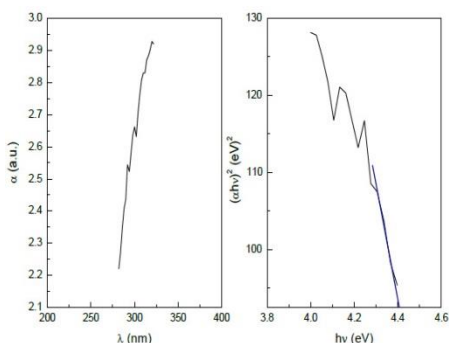
که در این رابطه D مقدار ماده‌ی آلاینده‌ی تجزیه شده در زمان t ، A_0 جذب محلول در زمان شروع نوردهی و A_t جذب محلول در زمان t ، می‌باشد.

جدول ۱- مشخصات فلورسین

	ساختار شیمیایی
$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{O}_5$	فرمول شیمیایی
۳۷۶/۲۸	وزن مولکولی (g/mol)
۴۵۲	طول موج حداکثر جذب (nm)

نتایج و بحث

اشباع در حدود 57 emu/g و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ دارای مغناطش اشباع در حدود 22 emu/g هستند. کاهش در مغناطش اشباع به دلیل وجود نانوذرات پارامغناطیس $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ روی هسته مغناطیس است. در شکل (۵) طیف DRS نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ آورده شده است. همانطور که از طیف پیدا است انرژی نانوکامپوزیت‌ها در حدود $4/4$ الکترون ولت بدست آمد.



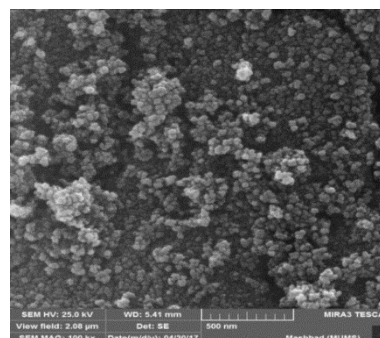
شکل ۵- طیف DRS نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$

بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$

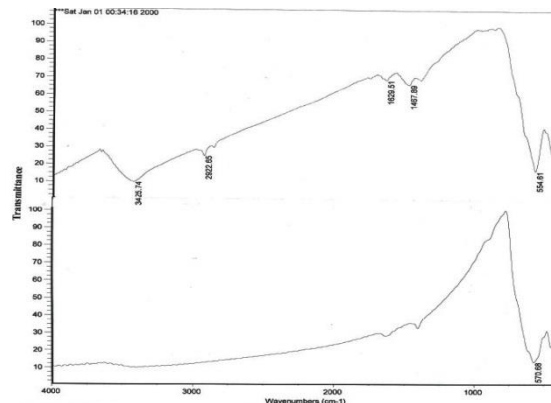
برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی همانطور که در بخش قبل توضیح داده شد ابتدا میزان جذب فلورسین را با استفاده از طیف UV-Vis طول موج حداکثر جذب را 452 nm بدست آمد سپس نانوکامپوزیت‌ها به عنوان کاتالیزور به محلول اضافه شد و محلول را به مدت ۵ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار دادیم تا نانوکامپوزیت‌ها در مخلوط خوب پخش 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 488 nm و درصد ماده‌ی جذب شده $53/66\%$ بدست آمد.

نتیجه گیری

ساخت نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ با روش رسوب همگن اوره مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس و تصویر SEM اندازه نانوکامپوزیت‌ها در محدوده‌ی $20-28 \text{ nm}$ بدست آمد. مغناطش اشباع این نانوکامپوزیت‌ها نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 خالص کاهش پیدا

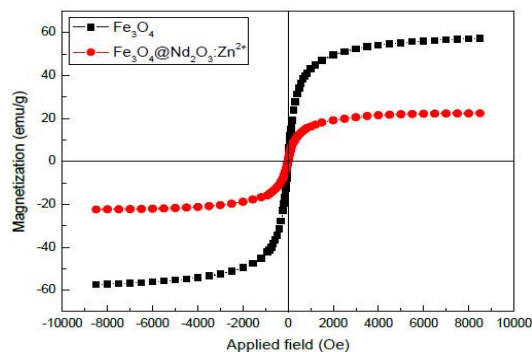


شکل ۲- تصویر SEM نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$



شکل ۳- طیف IR نانوذرات (a) Fe_3O_4 و (b) نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$

در طیف IR نانوکامپوزیت‌ها هم نوار جذبی در $61/554 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده‌ی پیوندهای Fe-O و Nd-O می‌باشد. نوار جذبی در $89/1467 \text{ cm}^{-1}$ و $51/1629 \text{ cm}^{-1}$ و $41/3425 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باقی مانده ترکیبات آلی و گروه‌های O-H روی سطح نانوکامپوزیت‌ها می‌باشند.



شکل ۴- حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات ساخته شده.

شکل (۴) نیز حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد نانوذرات Fe_3O_4 دارای مغناطش

enhanced photocatalytic activity. Dalton Trans. **2015**, 44: 15645-15652.

[12] Hunge, Y. M.; Mahadik, M. A.; Kumbhar, S. S.; Mohite, V. S.; Rajpure, K. Y.; Deshpande, N. G.; Moholkar, A. V.; Bhosale, C. H. Visible light catalysis of methyl orange using nanostructured WO₃ thin films. Ceram. Int. **2016**, 42: 789-798.

[13] Zhu, W.; Ma, J.; Xu, L.; Zhang, W.; Chen, Y. Controlled synthesis of Nd(OH)₃ and Nd₂O₃ nanoparticles by microemulsion method. Mater. Chem. Phys. **2010**, 122: 362-367.

[14] hadi, A.; Yaacob, I. I. Novel synthesis of nanocrystalline CeO₂ by mechanochemical and water-in-oil microemulsion methods. Mater. Lett. **2007**, 61:93-96.

[15] Sreethawong, T.; Chavadej, S.; Ngamsinlapasathian, S.; Yoshikawa, S. Sol-gel synthesis of mesoporous assembly of Nd₂O₃ nanocrystals with the aid of structure-directing surfactant. Solid State Sci. **2008**, 10: 20-25.

[16] Koaola, A.; Paivasaari, J.; Putkonen, M.; Niinisto, L. Neodymium oxide and neodymium aluminate thin films by atomic layer deposition. Thin solid Films. **2005**, 479: 152-159.

[17] Filkova, D. G.; Petrov, L. A.; Sinev, M. Y.; Tyulenin, Y. P. Effect of the method of preparation of a Nd₂O₃-MgO catalyst on its efficiency in the reaction of oxidative coupling of methane. Catal. Lett. **1992**, 13:323-329.

[18] Corr, S. A.; Rakovich, YP.; Gun'ko, Y. K. Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications. Nanoscale. Res. Lett. **2008**, 3: 87.

[19] Rashid, J.; Barakat, M. A.; Ruzmanova, Y.; Chianese, A. Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in simulated wastewater. Environ Sci Pollut Res Int. **2015**, 4:3149.

[20] Shi, J.; Tong, L.; Liu, D.; Yang, H. Fabrication, structure, and properties of Fe₃O₄@CYVO₄:Eu³⁺ composites. J. Nano. Res. **2012**, 4:1.

[21] 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 changes on fluorescence intensity of magnetic-luminescent Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles. J. Rare Earths. **2016**, 34:71-76.

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. Technol. 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 bark: 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] Oliveira, L. C.; Rios, R. V.; Fabris, J. D.; Garg, V.; Sapag, K.; Lago, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon. **2002**, 40: 2177-2183.

[8] Allen, S. J.; Koumanova, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. J. Univ. Chem. Tech. Metallu. **2005**, 40: 175192.

[9] Hou, H.; Shang, M.; Wang, L.; Li, W.; Tang, B.; Yang, W. Efficient photocatalytic activities of TiO₂ hollow fibers with mixed phases and mesoporous walls. Sci. Rep. **2015**, 5.

[10] 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.

[11] Chen, H.; Tu, T.; Wen, M.; Wu, Q. Assembly synthesis of Cu₂O-on-Cu nanowires with visible-light-

Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ nanocomposites by homogeneous precipitation urea method and its photocatalytic effect on removing fluorescein

Mohsen Moradian^{a*}, Bahram khoshnevisan^b, Maryam Mohammadi^b

^aDepartment 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

^bDepartment 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$ 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

بررسی خصوصیات حرارتی کالای پنبه‌ای اصلاح شده با دندریمر

پلی آمیدو آمین

علی طاهرخانی^۱، مهدی حسن زاده^{۲*}

۱- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

۲- مرکز مواد پیشرفته و نانو فناوری، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران.

چکیده: در این تحقیق ثبات حرارتی و خواص بازدارنده شعله کالای پنبه‌ای اصلاح شده با استفاده از ترکیبات دندریمری پلی آمیدو آمین با گروه انتهایی آمین (نسل دوم و چهارم) و کربوکسیلیک اسیدها به عنوان عامل شبکه‌ای کننده مورد بررسی قرار گرفته است. دندریمرهای پلی آمیدو آمین به دلیل تعداد زیاد گروه‌های حاوی نیتروژن (گروه‌های انتهایی آمین) گاز نیتروژن یا آمونیاک را آزاد می‌کنند که باعث بهبود خواص بازدارنده شعله پارچه می‌شود. از اینرو می‌توان دندریمر پلی آمیدو آمین را به عنوان گزینه مناسب برای بازدارنده شعله نیتروژن در نظر گرفت. در این تحقیق، اثر دندریمر پلی آمیدو آمین و کربوکسیلیک اسیدها بر روی رفتار حرارتی پارچه پنبه‌ای از طریق تجزیه و تحلیل تست عمودی سوختن مورد بررسی قرار گرفته است. برهمکنش بین دندریمر و اسید سیتریک با کالای پنبه‌ای با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز بررسی شد. نتایج حاصل از تست عمودی سوختن، بهبود خواص حرارتی و بازدارندگی شعله پارچه پنبه‌ای را به وضوح نشان داد. همچنین شاخص سفیدی کالای اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت که مشاهده شد حضور دندریمر تاثیر چندانی بر روی شاخص سفیدی ندارد.

واژه‌های کلیدی: دندریمر، اسید سیتریک، سدیم هیپوفسفیت، کالای پنبه‌ای، خواص حرارتی.

مقدمه

می‌شود، کنترل مشکل تر می‌شود. بنابراین برای افزایش بهره‌وری و پیاده‌سازی برنامه‌های اجرایی در سازمان‌های نظامی که مشاغل آنها مستلزم پذیرش خطرات مختلف از جانب پرسنل آن می‌باشد، حفظ سلامت نیروی انسانی بایستی مورد توجه جدی قرار گیرد. عمده تحقیقاتی که در زمینه تولید لباس‌های محافظ در برابر حرارت انجام می‌شود، نیازمند همکاری در تمام طول زنجیره تولید است. در بین روش‌های متعددی که برای افزایش مقاومت کالاهای سلولزی در مقابل حرارت معرفی شده‌اند، به کارگیری اسیدهای کربوکسیلیک دو یا چند عامله از مهمترین آنهاست [۱]. علاوه بر این، ترکیبات حاوی فسفر به عنوان کاتالیست‌های مناسب برای اتصال کربوکسیلیک اسیدها بر روی کالاهای

آتش و دمای بالا، به عنوان یکی از عوامل خطر در صنایع نظامی، همه ساله جان بسیاری از سربازان را در سوانح مختلف تهدید می‌کند. لذا در این صنایع استفاده از پوشاکی که ضمن راحتی پوشش بتواند از شخص در مقابل آتش و دمای بالا محافظت نماید، یک ضرورت اجتناب ناپذیر است. ماهیت قابل اشتعال محصولات نساجی یک مشکل حیاتی است و خطرات ناشی از الیاف قابل اشتعال قرن‌هاست که به رسمیت شناخته شده است، و تلاش‌های مکرر برای کنترل آن انجام شده است. زمانی که منسوجات از الیاف طبیعی ساخته می‌شوند، مانند الیاف سلولز که معمولاً در برنامه‌های کاربردی و نظامی داخلی استفاده

* نویسنده مسئول: hasanzadeh_mahdi@yahoo.com

پارچه تهیه شده مراحل آهارگیری، پخت و سفیدگری را در خط تولید طی کرده و فاقد عامل سفید کننده نوری بوده است. در مرحله نخست، جهت اتصال اسید سیتریک بر روی کالای پنبه‌ای، نمونه‌ها در محلول آبی حاوی ۸۰ g/L اسید سیتریک و ۱۷ g/L کاتالیزور سدیم هیپوفسفیست به مدت ۸ دقیقه در دمای اتاق غوطه‌ور شده و سپس نمونه‌های آغشته‌شده با برداشت ۱۰۰ درصد تحت عملیات پد قرار گرفتند. در نهایت عملیات پخت در استتر به مدت ۴ دقیقه در دماهای ۸۰ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد بر روی نمونه‌ها صورت گرفت (گروهی از نمونه‌ها در دمای ۸۰ درجه- سانتیگراد پخت شد و گروهی دیگر در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد پخت شد).

در مرحله دوم، نمونه‌ها در محلول‌های آبی حاوی ۳۵ g/L دندریمرهای نسل دوم و چهارم به طور جداگانه به مدت ۸ دقیقه در دمای اتاق غوطه‌ور شده و سپس با برداشت ۱۰۰ درصد تحت عملیات پد قرار گرفتند. عملیات تثبیت به مدت ۴ دقیقه در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد در استتر انجام شد. در نهایت به منظور جداسازی اسید سیتریک و دندریمر تثبیت نشده از روی کالای پنبه‌ای، نمونه‌ها با آب سرد شسته شدند. مشخصات نمونه‌های تهیه شده به طور خلاصه در جدول (۱) ارائه و کدگذاری شده‌اند.

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های تهیه شده و کدگذاری آنها.

کد	نمونه
Raw	پارچه اصلاح نشده
A	پارچه عمل شده با اسید سیتریک و پخت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد
AF	پارچه عمل شده با اسید سیتریک و پخت در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد
G2AF	پارچه عمل شده با اسید سیتریک و پخت در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد و اصلاح شده با دندریمر نسل دوم
G4AF	پارچه عمل شده با اسید سیتریک و پخت در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد و اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم

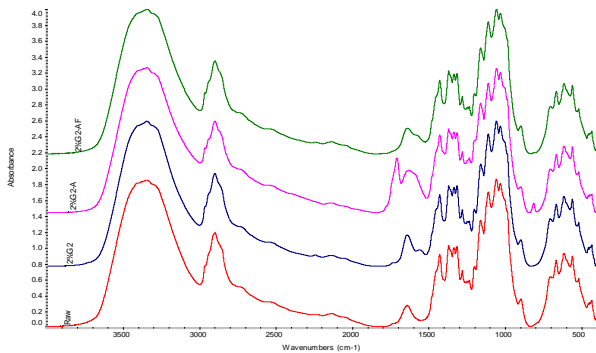
به منظور بررسی برهمکنش بین پارچه و دندریمر و شناسایی گروه‌های عاملی شکل گرفته در طول فرآیند اصلاح پارچه و بررسی تغییر در ساختار شیمیایی نمونه‌ها، از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز Thermo Nicolet Nexus در محدوده طیفی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} استفاده شد. به منظور بررسی کمی نتایج حاصله، شدت نوارها به شدت نوار در

سلولزی ارزیابی شده‌اند؛ زیرا این ترکیبات مقاومت کالا در برابر حرارت را نیز افزایش می‌دهند [۲]. همچنین برخی از مطالعات نشان دادند چنانچه ترکیبات حاوی فسفر و نیتروژن توأمآ به کار گرفته شوند، مقاومت در برابر حرارت به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. لازم بذکر است تمامی ترکیبات حاوی اتم نیتروژن قادر به افزایش مقاومت در برابر حرارت نیستند. بلکه تنها آن دسته از ترکیبات حاوی نیتروژن که متعلق به خانواده آمیدها یا آمین‌ها باشند، چنین رفتاری از خود نشان می‌دهند [۳]. بنابراین به نظر می‌رسد که ساختارهایی با گروه‌های انتهایی آمین می‌توانند خواص حرارتی پارچه پنبه‌ای را بهبود بخشند. بر این اساس در این مقاله از ترکیبات شناخته شده‌ای با عنوان ترکیبات دندریمری با گروه‌های انتهایی آمین استفاده شده است.

دندریمرها مولکول‌های بزرگ، هم‌اندازه و هم‌شکل هستند که دارای معماری سه‌بعدی منظم و ساختار شاخه‌ای هستند. دندریمرها از نظر ساختاری از یک هسته چند عاملی مرکزی، واحدهای منشعب شده به عنوان شاخه تشکیل دهنده قسمت درونی دندریمر و تعدادی گروه‌های عاملی سطحی تشکیل شده‌اند. رشد شاخه‌ها بر روی هسته نسل را به وجود می‌آورد. از جمله ویژگی قابل توجه در مورد این پلیمرها، حضور گروه‌های انتهایی فراوان است. از دیگر ویژگی دندریمرها می‌توان به پتانسیل برهمکنش زیاد به دلیل حضور گروه‌های انتهایی متعدد اشاره نمود [۴]. در این مقاله، کالای پنبه‌ای با دندریمرهای حاوی گروه‌های آمین انتهایی، توسط اتصال‌دهنده کربوکسیلیک اسید چند عامله (در حضور کاتالیست حاوی فسفر: SHP) و ایجاد پیوندهای آمیدی اصلاح شده و مقاومت حرارتی کالاهای اصلاح شده با آنالیز عمودی سوختن مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

در این مطالعه، دو نسل از دندریمر پلی‌آمیدوآمین (نسل دوم و نسل چهارم) از شرکت Delta-Dolsk لهستان خریداری شدند. مواد شیمیایی نظیر سدیم هیپوفسفیست (کاتالیزور) و اسید سیتریک نیز از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. همچنین پارچه پنبه‌ای آهارگیری شده از کارخانه نساجی بروجرد تهیه شد.



شکل ۱- طیف FTIR نمونه‌های خام و اصلاح شده.

تغییرات شاخص سفیدی نمونه‌های خام و اصلاح شده در جدول (۲) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که اسیدسیتریک باعث زرد شدن کالا می‌شود. همچنین دندریمر پلی‌آمیدوآمین اتصال یافته بر روی کالای پنبه‌ای، ته رنگ زرد ناچیزی روی کالای پنبه‌ای ایجاد می‌کند. بر اساس تحقیقات صورت گرفته مشخص شده است که علت زردی کالا به اکسیداسیون و شکسته شدن زنجیرهای سلولز در اثر حرارت مربوط می‌شود. به طوری که حضور گروه‌های آلدهید در سلولز اکسید شده باعث ناپایداری آن شده و در پارچه زردی ایجاد می‌کند [۹].

جدول ۲- تغییرات شاخص سفیدی و زردی نمونه‌های خام و اصلاح شده.

میزان زردی	میزان سفیدی	نمونه
۰/۱۱	۸۰/۹۹	پارچه خام
۱/۵۴	۷۵/۲۹	G4
۳/۰۸	۶۶/۷۹	G4AF

نتایج مربوط به تست عمودی سوختن مطابق با استاندارد در جدول (۳) آمده است.

جدول ۳- نتایج مربوط به تست عمودی سوختن.

نمونه	سرعت سوختگی (mm/s)	طول سوختگی (mm)
RAW	کاملاً می‌سوزد	
A	کاملاً می‌سوزد	
AF	۰/۵	۶/۰۴
G2AF	۰/۲۶	۳/۲
G4AF	۰/۱۶	۲

1318 cm^{-1} تقسیم گردید. این نوار مربوط به ارتعاشات خمشی CH حلقه سلولز بوده و به عنوان پیک استاندارد معرفی شده است [۵]. جهت بررسی تاثیر اسید سیتریک و دندریمر بر روی میزان زردی، شاخص سفیدی و زردی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از اسپکتروفتومتر انعکاسی و بر اساس مقادیر محرکه‌های سه گانه CIE مطابق رابطه (۱) و (۲) گزارش شده است [۶].

$$W.I = Y + 800(X_n - X) + 1700(Y_n - Y) \quad (1)$$

$$Y.I = \frac{127 - 50X - 105.84Z}{Y} \quad (2)$$

به منظور بررسی چگونگی سوختن نمونه‌های اصلاح شده در مقایسه با کالای شاهد از تست عمودی سوختن مطابق استاندارد Federal Test Method Standard No. 191, 5903 استفاده شد [۷]. نتایج حاصل از تست عمودی سوختن برای هر نمونه، حاصل میانگین سوختن پنج نمونه می‌باشد.

نتایج و بحث

شکل (۱) طیف‌های FTIR مربوط به پارچه پنبه‌ای خام و اصلاح شده در شرایط کاربردی مختلف را نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص پنبه به طور کلی، در ادامه آورده شده است که از آن جمله می‌توان به پیک CH خمشی سلولز در 1378 cm^{-1} و 1335 cm^{-1} ، C=O 1640 cm^{-1} ، کششی OH در 3342 cm^{-1} ، CH کششی در 2903 cm^{-1} و C-O خمشی در 1113 cm^{-1} و 1164 cm^{-1} اشاره کرد [۸]. پس از اتصال با دندریمر (نمونه G2) پیک جدید آمیدی نوع دوم در محدوده 1560 cm^{-1} نمایان می‌شود که در نمونه خام وجود ندارد. در نمونه‌هایی که با اتصال دهنده اسید سیتریک واکنش داده اند پیک جدیدی در محدوده 1711 cm^{-1} ظاهر می‌شود که در نمونه قبلی وجود ندارد (نمونه G2-AF). همچنین پیک آمیدی نوع اول نیز در محدوده 1637 cm^{-1} نمایان می‌شود که با پیک پنبه خام همپوشانی دارد. پیک آمین نوع سوم به صورت NH_2 کششی در $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود و از آنجاییکه همپوشانی با گروه هیدروکسیل پنبه دارد قابل شناسایی نیست.

نتایج نشان داد که این اسید همراه با دندریمری قادر به تولید کالای اصلاح شده با پایداری حرارتی بیشتر هستند که می‌تواند حرارت را در طول فرآیند سوختن محدود کند.

منابع

- [1] Yang C. Q., Xu L., Jiang Y., Non formaldehyde durable press finishing of cotton fabrics by combining citric acid with polymers of maleic acid, *Textile Research Journal.*, **1998**, 68: 457-464.
- [2] Lessan F., Montazer M., Moghadam M. B., A novel durable flame-retardant cotton fabric using sodium hypophosphite, nano TiO_2 and maleic acid, *Termochimica Acta.*, **2011**, 520: 48-54.
- [3] Tsafack M. J., Grutzmacher J. L., Flame retardancy of cotton textiles by plasma-induced graft-polymerization (PIGP), *Surface & Coatings Technology.*, **2006**, 201: 2599-2610.
- [4] Singh U., Dar M. M., Hashmi A. A., Dendrimers: synthetic strategies, properties and applications, *Oriental Journal Of Chemistry.*, **2014**, 30: 911-922.
- [5] Yang C. Q., Chen D., Guan J., He, Q., Cross-linking cotton cellulose by the combination of maleic acid and sodium hypophosphite. 1. fabric wrinkle resistance, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, **2010**, 49.18: 8325-8332.
- [6] امیرشاهی، سید حسین؛ آگهیان، فرناز؛ فیزیک رنگ محاسباتی، نشریه ارکان دانش، اصفهان، ۱۳۸۶.
- [7] Tian C. M., Zhang H. Y., Xu J. Z., Gua H. Z., Shi J. R., *Studies on the flame retardation and thermal degradation of wool*, *J Text Inst.*, **1998**, 89: 591-5942.
- [8] Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., *Introduction to spectroscopy- A guide for students of organic chemistry*, Sanders Colleg Publishing, Philadelphia, Ch 6. **1996**.
- [9] El-Tahlawy K. F., EL-Bendaryb M. A., Elhendawyc A. G., Hudson S. M., The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan, *Carbohydrate Polymers.*, **2005**, 60.4: 421-430.

با ارزیابی نتایج جدول فوق می‌توان دریافت که سرعت و طول سوختن کالاهای پنبه‌ای اصلاح شده با دندریمر پلی‌آمیدوآمین (در هر دو نسل) و کالای پنبه‌ای اتصال یافته با اتصال دهنده کاهش یافته است. این نتایج بیانگر آنست که مقاومت حرارتی نمونه‌های اصلاح شده نسبت به کالای پنبه‌ای خام به طور مشهودی بهبود یافته است. نمونه‌هایی که با اسید سیتریک به همراه کاتالیزور سدیم هیپوفسفیست عمل شده‌اند به نظر می‌رسد کراس‌لینک شدن و استریفیکاسیون نوع تکی شاخه‌های پلیمری سلولز، خاصیت ضد آتش به کالا سلولزی می‌دهد. در واقع با استر شدن و کراس‌لینک شدن سلولز، حین سوختن از تولید لووگلوکوزان که ماده‌ای بسیار اشتعال‌پذیر است جلوگیری می‌شود. از طرفی در این سیستم از کاتالیزور فسفری استفاده شده است که در حین سوختن گازهای قابل اشتعال را محدود می‌سازد. علاوه بر این، نتایج جدول نشان می‌دهد که دمای پخت اسید سیتریک بر خواص حرارتی کالای پنبه‌ای موثر است و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد پیوندهای استری شکل نمی‌گیرد و کالا خاصیت ضد آتش پیدا نمی‌کند. همچنین به نظر می‌رسد حضور اتصال دهنده‌ها توأم با دندریمرهای دارای گروه‌های انتهایی آمین مقاومت حرارتی کالای اصلاح شده را افزایش می‌دهد. این نتیجه را می‌توان از روی طول سوختگی نمونه‌ها نیز مشاهده نمود. نتایج نشان می‌دهد زمانیکه از دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین در کنار اتصال دهنده برای اصلاح کالای پنبه‌ای استفاده می‌شود، طول سوختن نمونه‌ها در مقایسه با نمونه پنبه‌ای خام و پنبه اتصال یافته با اتصال دهنده کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، خواص حرارتی پارچه پنبه‌ای اصلاح شده با دندریمر پلی‌آمیدوآمین با استفاده از اتصال دهنده اسید سیتریک مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که اسید سیتریک و دندریمر قادرند به عنوان بازدارنده شعله در تکمیل ضد آتش کالای پنبه‌ای مورد استفاده در البسه نظامی و صنعتی به کار گرفته شوند. اگر چه اسید سیتریک، به عنوان بازدارنده شعله می‌تواند پایداری حرارتی پارچه پنبه‌ای اصلاح شده را افزایش دهد، اما

On the Thermal Properties of Cotton Fabric Modified with Poly(Amidoamine) Dendrimers

Ali Taherkhani^a, Mahdi Hasanzadeh^{b*}

^a Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran 15914, Iran

^b Advanced Materials and Nanotechnology Research Center, Imam Hossein University, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, thermal stability and flame retardant properties of cotton fabrics modified with amine-terminated poly(amidoamine) dendrimer (generation 2 and 4) and carboxylic acids as a cross linking agents have been investigated. The PAMAM-dendrimers release N₂ or ammonia gas due to their large number of nitrogen-containing groups (amine end groups) which improves the flame retardants of fabrics. Hence, it can be considered the PAMAM-dendrimers as a novel flame retardant agents with nitrogen-containing groups. In this paper, the effect of the PAMAM-dendrimers and carboxylic acids on thermal behavior of cotton fabric is investigated through flammability (in vertical configuration) test. It is found that both thermal stability and flame retardancy of the modified fabrics have significantly enhanced. Interaction between dendrimer and carboxylic acid with cotton fabric was verified with FTIR spectroscopy. Furthermore, whiteness index of the samples has also been assessed that shows the presence of dendrimer has no significant effect on that.

Keywords: Dendrimer; citric acid; sodium hypophosphite (SHP); cotton fabric; thermal properties.

*Corresponding author: hasanzadeh_mahdi@yahoo.com

بررسی ساختار و تخریب پذیری نانوالیاف الکتروریسی شده پلی

کاپرولاکتون/نانورس

سحر واعظی^{۱*}، مهدی نوری^۲

۱-دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی - مهندسی نساجی

۲-دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی - مهندسی نساجی

چکیده: امروزه ساخت فرآورده‌های پلیمری زیست تخریب پذیر باهدف کاهش مشکلات زیست محیطی، ایمنی و سلامت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. این پلیمرها در پزشکی و دارورسانی نیز به دلیل حذف آخرین مرحله جراحی برای برداشت آن‌ها پس از عملکرد درمانی توسعه یافته‌اند. کامپوزیت‌های حاوی سیلیکات‌های لایه‌ای و مواد بیوپلیمر با توجه به خواص مکانیکی، الکتریکی، حرارتی بهبود یافته و علاوه بر آن زیست سازگاری مناسب، دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مهندسی، پزشکی و بسیاری از صنایع دیگر هستند. ساختارهای مختلفی از این نانوکامپوزیت‌ها ارائه شده است که ساختار لیفی، با توجه به آرایش یافتگی پرکننده و ساختمان نسبتاً تک بعدی، از جمله مهمترین آن‌ها می‌باشد. در این مقاله، خواص مکانیکی و تخریب پذیری نانوالیاف نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون/نانورس مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داد وجود پرکننده‌های معدنی نانوخاک-رس، سبب تشکیل الیاف با نقص ساختاری کمتر می‌شود. این نانوالیاف می‌تواند کاربرد گسترده‌ای در مهندسی بافت داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: پلی کاپرولاکتون، نانوالیاف، نانوخاک رس، الکتروریسی

مقدمه

مهندسی بافت زمینه‌ای جدید و روشی نوید بخش برای ترمیم بافت‌های آسیب دیده ارایه کرده است. هدف عمده مهندسی بافت گرفتن سلول از یک نمونه کوچک بافت و رشد و توسعه آن در خارج بدن است [۱]. در سال‌های اخیر کاربرد نانوالیاف در مهندسی بافت بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲]. برای تولید الیاف در مقیاس نانو روش‌های متعددی از قبیل سنتز در قالب، کشش، جداسازی فاز، خود اتصالی و الکتروریسی برای تولید وب نانوالیاف وجود دارد. در میان این روش‌ها، الکتروریسی به دلیل قابل کنترل بودن و همچنین تکرارپذیری و مقرون به‌صرفه بودن از اهمیت بیشتری برخوردار است [۳]. مواد مورد

استفاده در تهیه لایه نانوالیاف مناسب مهندسی بافت می‌توانند طبیعی و یا مصنوعی باشند. مواد مصنوعی مورد استفاده در داربست‌ها شامل پلیمرهای تخریب پذیر توسط بدن و ژل‌ها می‌باشد. در این میان پلی کاپرولاکتون به علت خواص فیزیکی عالی، در دسترس بودن و زیست سازگاری، به‌عنوان ماده‌ای مناسب برای مصارف پزشکی مورد توجه بوده است [۴]. پلی کاپرولاکتون پلیمری آلیفاتیک، نیمه بلوری و آب‌گریز است که به‌وسیله ریز- موجودات به آرامی در محیط تخریب می‌شود. از جمله ترکیباتی که می‌تواند در بهبود خواص این پلیمر استفاده شود، نانورس‌ها هستند [۵]. نانورس‌ها مواد منحصر بفردی هستند که به‌عنوان افزودنی به‌منظور بهبود خواص مواد پلیمری و تهیه الیاف کامپوزیتی به کار می‌روند. بکارگیری نانورس‌ها در مقادیر بسیار

- محلول‌هایی با غلظت ۵، ۶، ۷، ۱۰، ۱۲، ۱۵٪ (w/w) پلی کاپرولاکتون در نسبت ۵۰:۵۰ دی کلرومتان و دی‌ام‌اف تهیه شد. این محلول‌ها خالص و فاقد نانورس بودند.

- به محلول با غلظت ۱۵٪، نانورس با نسبت ۰/۳، ۰/۶، ۰/۹، ۰/۲٪ (w/w) افزوده شد.

محلول الکترورسی در سرنگ ۲ ml قرار گرفت. سوزن سرنگ به منبع ولتاژ وصل شد و الکتروود بعدی به سطح ورقه آلومینیومی متصل شد. سرعت تزریق محلول ۰/۲ ml/h تنظیم و مقدار ولتاژ ۱۷ kv ایجاد شد.

نتایج و بحث

ابتدا الکترورسی محلول‌های تهیه شده از ۵، ۶، ۷، ۱۰، ۱۲، ۱۵٪ (w/w) پلی کاپرولاکتون خالص بررسی شد. نتایج نشان داد غلظت بهینه برای تشکیل نانوالیاف غلظت ۱۵٪ پلی کاپرولاکتون می‌باشد و این غلظت به‌عنوان محلول مادر برای افزودن نانوحاک‌رس انتخاب شد. به این منظور نانوحاک‌رس با غلظت‌های ۰/۳، ۰/۶، ۰/۹، ۰/۲٪ به محلول پلی کاپرولاکتون افزوده و الکترورسی انجام و بررسی برخی خواص صورت گردید.

بررسی خواص مکانیکی لایه‌های نانو الیاف

به‌منظور تست خواص مکانیکی لایه‌های نانو الیاف، ۴ نمونه از هر کدام آن‌ها به ابعاد ۲۰×۰/۵ میلی‌متر بریده شد و پس از توزین بین فک‌های دستگاه قرار گرفت. فاصله دو فک ۱۵ میلی‌متر و سرعت ازدیاد طول فک‌ها ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد.

استحکام بر حسب مگاپاسکال از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$S = \frac{\rho \times B}{A \times W}$$

که در آن S استحکام و نیروی پارگی بر حسب مگاپاسکال، ρ دانسیته لایه نانو الیاف بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب، B نیروی پارگی بر حسب نیوتن، A چگالی سطح بر حسب گرم بر متر مربع

کم باعث کاهش وزن، استحکام بالاتر و کاهش قابل توجه عبور گازها در پلیمرها می‌گردد. به علت ساختار صفحه‌ای، نانورس‌ها مواد پلیمری معمول را تقویت کرده و خواص مکانیکی آن‌ها را از قبیل استحکام، مدول و ثبات ابعادی بهبود می‌بخشد. همچنین پلیمرهایی که با نانورس‌ها ترکیب می‌شوند، در مقایسه با مواد پلیمری رایج خاصیت ضد آتش بهتری از خود نشان می‌دهند و تغییر شکل آن‌ها در معرض دماهای بسیار بالا یا مواد شیمیایی کمتر است [۶]. در این مقاله تأثیر نانورس بر ساختار و تخریب پذیری نانوالیاف نانو کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون/نانورس بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد

پلی کاپرولاکتون با وزن مولکولی متوسط عددی ۷۰ kDa- از شرکت Aldrich تهیه شده است. حلال‌های مورد استفاده دی‌متیل فرم آمید و دی کلرومتان یا خلوص بیش از ۹۹/۹٪ از شرکت Merck تهیه شده است. نانورس مونت موریلونیت (۳-۱ نانومتر عرض، ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر طول، ۱ نانومتر ضخامت در هر لایه با نام تجاری Cloisite 30 B) از شرکت سیگما آلدریج خریداری شده است.

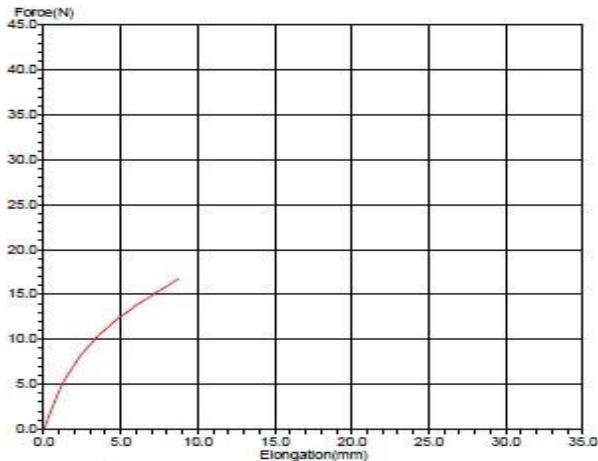
دستگاه‌ها

دستگاه الکترورسی استفاده شده متشکل از منبع تولید ولتاژ زیاد (Gamma High Voltagh Rsearch (USA) و پمپ تزریق Pump system New Era (USA) است. دستگاه فراصوت همگن‌ساز مدل Sonopuls ساخت کشور (Bandelin (Germany) مجهز به کاونده سرامیکی با قدرت ۱۰/۰۷kj و بسامد ۶۰/۵۰ Hz برای پراکنش نانو خاک‌رس در حلال به کار رفته است. برای اندازه‌گیری استحکام وب نانوالیاف از دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی مدل Sherly micro 50 ساخت کشور انگلیس استفاده شد.

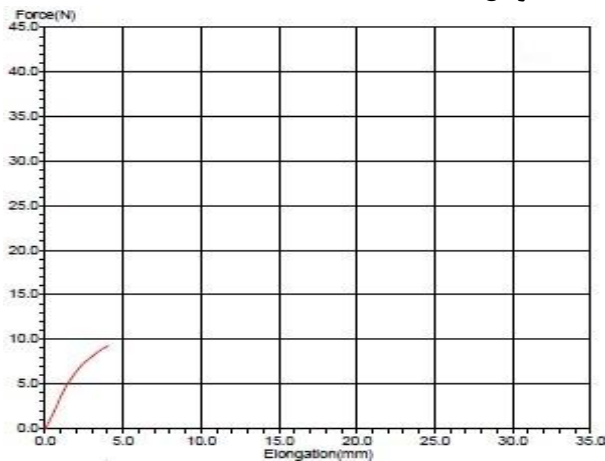
روش‌ها

تهیه محلول ریسندگی

دو دسته محلول در فرایند الکترورسی تهیه شدند:



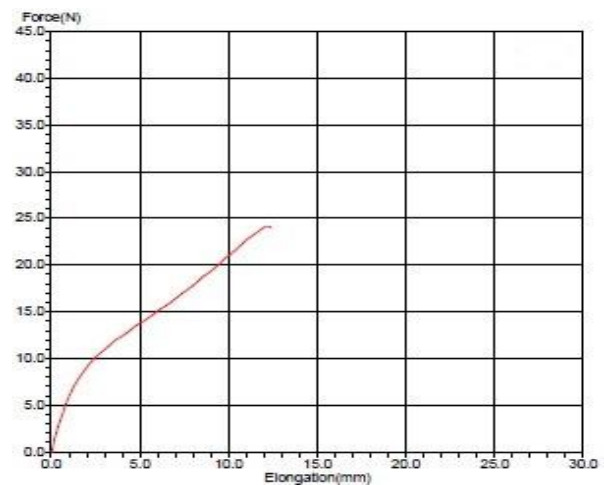
شکل ۳- منحنی تنش- کرنش نانوکامپوزیت حاوی ۱۵٪ پلی کاپرولاکتون و ۹٪ نانورس



شکل ۴- منحنی تنش- کرنش نانوکامپوزیت حاوی ۱۵٪ پلی کاپرولاکتون و ۲٪ نانورس

در میان پرکننده‌ها با اندازه نانو، نانورس به علت ارزانی، نسبت منظر زیاد و قابلیت دسترسی به عنوان ماده‌ای افزودنی برای پلیمرها مورد پذیرش واقع شده است. این پرکننده‌ی نانویی باعث افزایش خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی، پایداری گرمایی و کاهش اشتعال‌پذیری و ممانعت از نفوذ گاز و رطوبت می‌شوند. حضور این نانوذرات موجب افزایش سختی نانوکامپوزیت‌های حاصل می‌گردد که افزایش ایجادشده به دلیل ایجاد اتصالات قوی و محکم بین لایه‌های سیلیکاتی و زنجیرهای پلیمر است. افزایش استحکام تا محتوای نانورسی ۶٪ اتفاق می‌افتد پس از این محتوای نانورسی، با افزایش نانورس خواص مکانیکی کاهش می‌یابد. ذرات نانورس باعث تمرکز تنش شده و استحکام کششی و خمشی را نسبت به نمونه ۶٪ کاهش می‌دهند. کاهش

و W عرض نمونه درون دستگاه بر حسب متر می‌باشد. دانسیته پلی کاپرولاکتون برابر با $1/146$ و دانسیته نانو-رس برابر با $0/2283$ گرم بر سانتیمتر مکعب گزارش شده است. برای نمونه-های مخلوط، دانسیته با توجه به نسبت جرمی اجزا در نمونه محاسبه می‌شود. حضور نانوذرات رس سبب افزایش مدول یانگ در نانوکامپوزیت‌ها می‌گردد. ابعاد کوچک لایه‌های سیلیکاتی، مساحت سطح بالایی ایجاد می‌کنند که می‌توانند به‌عنوان تقویت‌کننده مناسب در نانوکامپوزیت‌ها عمل کنند و نیرویی که به ماتریس وارد می‌شود را به‌راحتی تحمل کنند. در شکل-های ۳ و ۴، منحنی تنش-کرنش مربوط به ۴ کامپوزیت نانوالیافی PCL/CL30B که محتوای نانورسی آن‌ها ۹٪، ۶٪، ۲٪ می‌باشد به تصویر کشیده شده است.



شکل ۱- منحنی تنش- کرنش نانوکامپوزیت حاوی ۱۵٪ پلی کاپرولاکتون و ۰٪ نانورس



شکل ۲- منحنی تنش- کرنش نانوکامپوزیت حاوی ۱۵٪ پلی کاپرولاکتون و ۶٪ نانورس

می‌گیرد به دلیل داشتن ذات زیست دوستی قابلیت رشد میکرواورگانسیم‌ها را دارد و با توجه به این که خود بیوپلیمر پلی-اتاکاپرولاکتون پتانسیل تجزیه شدن توسط میکرواورگانسیم‌ها را دارد و نانورس به نفوذ هر چه راحت‌تر میکرواورگانسیم‌ها به درون ساختار پلیمری کمک می‌کند، تخریب‌پذیری نانوکامپوزیت پلیمری راحت‌تر و سریع‌تر اتفاق می‌افتد.

تقدیر و تشکر

لازم دیده از زحمات استاد گرانقدر جناب دکتر مهدی نوری در انجام این تحقیق تشکر شود.

منابع

- [1] Ma P.X., Scaffolds for Tissue Fabrication, *Mater. Today.*, **2010**, 7: 30-40.
- [2] Venugopal J., Low S.H., Choon A.T., Ramakrishna S., Interaction of cells and nanofiber scaffolds in tissue engineering, *J. biomedical Materials Research PartB: Applied Biomaterials* ., **2010**, vol.84B: 34-48.
- [3] Zhong S.P., Teo W.E., Zhu X., Beuertnan R., Ramakrishna S., Yung LYL., Development of a novel collagen GAG nanofibrous scaffolds via electrospinning, *Materials Science and Engineering-C.*, **2007**, vol.27: pp. 262-266.
- [4] Marras S.I., Kladi K.P., Tsvintzelis I., Zuburtikudis I., Panayiotou C., Biodegradable polymer nanocomposites: The role of nanoclays on the thermomechanical characteristics and the electrospun fibrous structure, *Acta Biomaterial.*, **2007**, vol.4, pp: 756-765.
- [5] rostamloo. m; nouri. M mokhtari. j., Effect of Nanoclay on the Electrospinning of Poly(ϵ -caprolactone). *Iranian Journal of Polymer science.*, **2010**, 231-240.
- [6] Russa G.M., Polymer layered silicate nanocomposite films by melt compounding : preparation structure and properties, Ph.D course in chemical engineering., **2010**, 1-118.

استحکام در درصدهای زیاد نانورس می‌تواند در اثر افزایش مهارهای بین قطعات مولکولی و جلوگیری از تسهیم متعادل تنش و جلوگیری از آزادی لازم زنجیرها شود که کاهش استحکام را در مقادیر زیاد نانورس را به همراه می‌آورد. در ابتدا با افزایش نانورس، لایه‌های سیلیکاتی در بین زنجیرهای پلیمری به صورت ساختار لایه‌لایه شده و ورقه شده توزیع می‌شوند که حضور این لایه‌ها در نانوکامپوزیت و تأثیر بین سطحی زنجیره‌های آلی و ذرات نانورس و نیز جهت یافتگی ذرات سیلیکات لایه‌ای، افزایش مقاومت و دیگر خواص مکانیکی در نانوالیاف را سبب می‌شود. همچنین غیرهمگونی و نسبت بالای سطح به حجم نانورس با مواد آلی نقش مهمی در تقویت کنندگی بالای ذرات نانورس سهیم است و به این صورت عمل می‌شود که ذرات نانورس به‌عنوان تقویت کننده‌ای موجب می‌شوند سطح مشترک بین دو فاز افزایش پیدا کند. از طرفی با افزودن خاک رس در نتیجه تورم لایه‌های رس و ایجاد چسبندگی سطحی قوی بین پلیمر و نانورس، مقاومت نانوکامپوزیت افزایش یابد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از تست‌های مکانیکی با افزایش مقدار ۰/۳ و ۰/۶ (وزنی/وزنی) نانورس به بیوپلیمر پلی‌اتاکاپرولاکتون، مدول یانگ نانوالیاف کامپوزیتی نسبت به الیاف خالص و همچنین استحکام آن‌ها افزایش می‌یابد. که این افزایش به ساختار لایه‌لایه شده و ورقه ورقه شده سیلیکات‌های لایه‌ای در میان زنجیرهای پلیمری و ساختار نانوکامپوزیتی بازمی‌گردد. با افزایش بیشتر نانوذرات رسی به دلیل تجمع لایه‌های نانورسی و عدم لایه‌لایه شدن صفحات از استحکام نانوالیاف کاسته می‌شود. حضور نانورس سبب افزایش تخریب‌پذیری نانوالیاف کامپوزیتی می‌گردد. با توجه به این که نانورس در میان زنجیره‌های پلیمری مانند یک پرکننده عمل می‌کند و در بین زنجیره‌های پلیمری قرار

Fine structure and degradability of Poly(ϵ -caprolactone)/Nanoclay electrospun nano-fibers

Sahar Vaezi^{a*}, Mahdi Nouri^b

^a *Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineering*

^b *Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineering*

Abstract

To decrease bio-environmental problems, nowadays making destructible bio-polymeric products (or composition) has been taken into consideration by most of researchers. These polymers have also developed in medicine and pharmacy duct to elimination of the last stage of surgery. Composites including layer-silicates and bio-polymers have improved because of electrical and mechanical charectvistics, as well as they have/show divers application in engineering, medical and other field. These nano-composites have different other structures that composite nano-fibers is the most important one concerning oriented fillers and nearly one dimensional structure. This study focuses on examining destructible and mechanical properties of nano-fiber, nano-composite of polycaprolactan nano-clay. Results showed that presence of mineral nano-clay fillers lead to producing fibers with little defect .This nano fibers can be widely used in fiber (tissue) engineering.

Keywords: poly (ϵ -caprolactone); nano-fiber; nano-clay; electrospinning.

*Corresponding author: Saharvaezi1992@gmail.com

سنتر، شناسایی و خواص نوری پلیمرهای کوئوردیناسیونی از سرب (II) و کادمیوم (II) با لیگاندهای پیریدیل دار

عزت اله نجفی*، پگاه یوسفی

دانشگاه پیام نور مرکز ابهر، دانشکده علوم

چکیده: در این کار پژوهشی سه کمپلکس، (1) $[Pb(NO_3)_2(bipy)_2]_2$ (2) $[Cd(NO_3)_2(bipy)_2]$ و (3) $[CdPb_2(bipy)_4(NO_3)_6]_n$ تهیه و به وسیله کلیه تکنیک های شناسایی $UV-IR$ ، ^{13}C ، 1H NMR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. ساختار کریستالی ترکیب 3 نیز به منظور درک بهتر ساختار ترکیبات تهیه شده به وسیله پراش اشعه ایکس مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیب 3 دارای ساختار پلیمری یک بعدی می باشد. خواص نوری ترکیبات تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که ترکیب 3 با ساختار پلیمری دارای خواص نوری بهتری نسبت به ترکیبات 1 و 2 می باشد و طول موج جذبی و نشری این ترکیب نسبت به ترکیبات 1 و 2 جابجایی قابل توجهی به سمت طول موج های بلندتر نشان داد. با توجه به اینکه ترکیب 3 دارای خواص نوری بهتری بود از آن در تهیه دیود نورگسیل استفاده شد. بررسی ها نشان داد که درصد استفاده شده ترکیب 3 در تهیه دیودهای نورگسیل بر روی خواص الکترو لومینسانسی دیودهای تهیه شده اثر گذار است.

واژه های کلیدی: پراش اشعه ایکس، ساختار پلیمری، خواص نوری، دیود نورگسیل، الکترو لومینسانس

مقدمه

با توجه به نیازهای روز افزون جامعه بشری به نور و ادوات نوری، امروزه تهیه ترکیباتی با خاصیت نوری بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [1-3]. لیگاندهای مورد استفاده جهت ساخت ادوات نوری دارای نقطه ذوب پایینی هستند و این عامل پایداری گرمایی آنها را کاهش می دهد. لذا ما باید به دنبال تهیه ترکیباتی باشیم که علاوه بر خاصیت نوری، پایداری گرمایی مناسبی نیز داشته باشند [4-6]. کمپلکس ها مناسب ترین گزینه هستند، زیرا دارای هر دو فاکتور پایداری گرمایی و خاصیت نوری می باشند. حال کمپلکس ها نیز با توجه به اینکه چه لیگاندهایی و یا فلزاتی در ساخت آنها مورد استفاده قرار می گیرد خواص فیزیکی و

شیمیایی متفاوتی را از خود نشان می دهند [7، 8]. بر این اساس در این پروژه سه کمپلکس از سرب، کادمیوم و مخلوطی از هر دو فلز تهیه و به این منظور از لیگاند بای پیریدین استفاده شد. این لیگاند از آن دسته لیگاندهایی است که خاصیت نوری نسبتاً خوبی دارد و از آن تا به حال جهت ساخت سلول های خورشیدی بهره گرفته شده است [9، 10]. باید توجه داشت فلزاتی که برای تهیه کمپلکس هایی که خاصیت نوری خوبی داشته باشند، استفاده می گردند نباید انتقالات d-d داشته باشند. کادمیوم d^{10} بوده و سرب d^0 می باشد. لذا دارای انتقالات d-d نمی باشند. اگر فلز مورد استفاده دارای انتقالات d-d باشد در انتقالات لیگاند مداخله کرده و باعث کاهش خاصیت نوری می شوند [11-13]. بر این

نتایج و بحث

ساختار و شناسایی کلی کمپلکس ها خواص طیفی کمپلکس های تهیه شده

در طیف IR کمپلکس های تهیه شده (شکل ۱-۱) پیک ارتعاشی قوی در ناحیه $1592,37 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند $C=N$ می باشد. پیک متوسط به وجود آمده در ناحیه $1491,75 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند $C=C$ می باشد که این پیوندها در گروه های آروماتیکی لیگاند بای پیریدین وجود دارد. پیک متوسط موجود در ناحیه $1380,33 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند $N=O$ موجود در NO_3 می باشد. پیک ارتعاشی قوی ظاهر شده در ناحیه $3076,56 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های آروماتیکی لیگاند بای پیریدین است. پیک ظاهر شده در ناحیه $306,95 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به تشکیل پیوند بین فلز و N می باشد، این پیک نشان دهنده کوئوردینه شدن فلز به لیگاند است.

برای تعیین ویژگی ساختاری ترکیبات تهیه شده در محلول طیف ^1H-NMR این ترکیبات ثبت شد. طیف ^1H-NMR ترکیبات پیک های آروماتیک را با انتگرال درست نشان می دهد. در طیف ^1H-NMR کمپلکس های تهیه شده، سیگنال های لیگاند با کمی شیفت در مقایسه با طیف لیگاند آزاد وجود دارند که نشان می دهد که لیگاند ۲ و ۲-بای پیریدین به یون های فلزی کوئوردینه شده و پیوند های فلز-نیترژن تشکیل شده است.

ساختار کریستالی کمپلکس ۳

کمپلکس سنتز شده با فرمول $C_{40}H_{32}CdN_{14}O_{18}Pb_2$ در سیستم کریستالی تری کلینیک^۱ (Triclinic) با گروه فضایی P-1 سنتز شد و ساختار آن به وسیله پراش اشعه ایکس^۲ تعیین شد (شکل (۱)). سلول واحد این ترکیب نیز در شکل (۲) قابل مشاهده است.

اساس کمپلکس های مورد نظر را تهیه و خاصیت نوری آنها را بررسی گردید. نتایج نشان داد که کمپلکس هترومتال خاصیت نسبتاً خوبی نسبت به دو کمپلکس دیگر دارد، بنابراین از آن جهت تهیه LED استفاده شد.

بخش تجربی

سنتز کمپلکس سرب (II) (۱)

سرب نیترات (۰/۰۷ گرم، ۰/۲ میلی مول) و لیگاند بای پیریدین (۰/۰۶ گرم، ۰/۴ میلی مول) به آرامی در ته لوله شاخه دار ریخته شد و سپس به آرامی متانول خشک را تا حجم یک سانتی متر بالای شاخه جانبی اضافه شد. بعد از بسته شدن دهانه لوله، شاخه بلند لوله جانبی درون حمام پارافین $60^\circ C$ قرار داده شد. کریستالهای درشتی بعد از یک هفته در قسمت افقی لوله که در دمای محیط قرار داشت، تشکیل شد.

سنتز کمپلکس کادمیوم (IV) (۲)

کادمیوم نیترات (۰/۰۲ گرم، ۰/۱ میلی مول) در حدود ۱۰ میلی لیتر متانول حل شد و در حال چرخش لیگاند بای پیریدین (۰/۰۶ گرم، ۰/۴ میلی مول) به آن اضافه گردید. محلول حاصل در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه مورد چرخش قرار داده شد. برای تهیه کریستال های مناسب، بعد از صاف کردن محلول از روش تبخیر آهسته استفاده شد. پس از طی دو هفته بلورهای ریز و سوزنی شکل تشکیل شد.

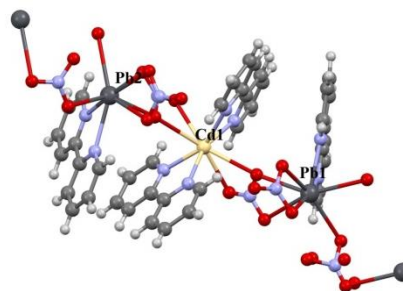
سنتز کمپلکس هترو متال سرب- کادمیوم (۳)

سرب نیترات (۰/۰۷ گرم، ۰/۲ میلی مول) و کادمیوم نیترات (۰/۰۲ گرم، ۰/۱ میلی مول) در ۵۰ میلی لیتر متانول حل شد. سپس لیگاند ۲،۲-بای پیریدین (۰/۰۶ گرم، ۰/۴ میلی مول) به مخلوط واکنش اضافه شد. بعد از ۱۰ دقیقه چرخش، محلول حاصل به مدت یک ساعت رفلاکس گردید. سپس محلول صاف شد. بلورهای مناسب برای کریستالوگرافی بعد از یک هفته به وسیله روش تبخیر آهسته تشکیل گردید.

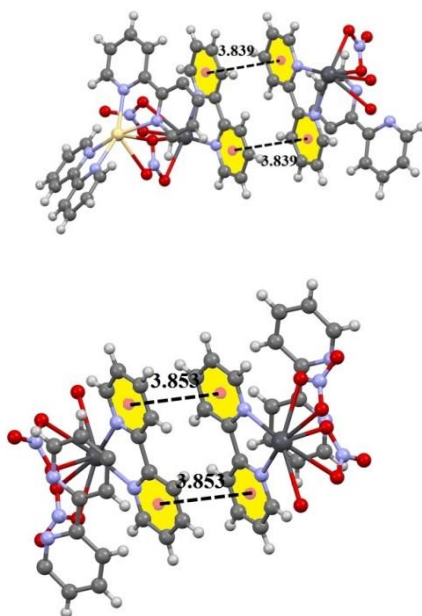
^۲ - X-Ray

^۱ - triclinic

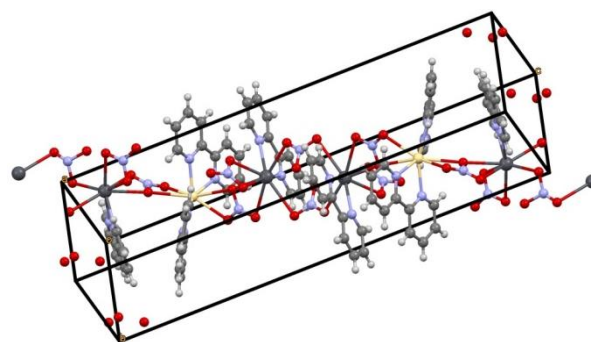
طریق برهم کنش های هیدروژنی تشکیل می شود. نقطه اتصال بین لایه های کوئوردیناسیونی دو بعدی در ساختار کریستالی کمپلکس تهیه شده از طریق برهمکنش های $\pi-\pi$ (شکل ۳) با فاصله ی مرکز به مرکز 3.839 \AA و 3.853 \AA که در تشکیل ساختار سه بعدی ترکیب ابرمولکولی موثر هستند به وجود می آیند.



شکل ۱- ساختار کریستالی ترکیب ۳



شکل (۳) a و b برهمکنش های $\pi-\pi$ ترکیب (۳)



شکل ۲- سلول واحد ترکیب ۳

واحد بی تقارن این ترکیب دارای دو اتم سرب مستقل و یک اتم کادمیم می باشد. هر دو اتم سرب دارای عدد کوئوردیناسیون هشت می باشد. عدد کوئوردیناسیون کادمیم نیز هشت می باشد. اتم های سرب توسط دو اتم نیتروژن از لیگاند بای پیریدیل و شش اتم اکسیژن از گروه های نترات احاطه شده است. اتم کادمیم نیز به وسیله چهار اتم نیتروژن از دو لیگاند بای پیریدیل و چهار اتم اکسیژن از دو گروه های نترات احاطه شده است. به صورتی که مشاهده می شود به هر اتم کادمیم دو لیگاند بای پیریدیل و به هر اتم سرب یک لیگاند بای پیریدیل کوئوردینه شده است. یک ساختار پلیمری یک بعدی با شبکه نامحدود از طریق قرار گرفتن گروه های نترات به صورت پل مابین اتم های سرب و کادمیم تشکیل شده است. در ساختار کمپلکس تهیه شده برهمکنش های داخلی و درون مولکولی ضعیف بسیار اهمیت دارند، زیرا در کنارهم قرار گیری مولکول ها نقش مهمی را ایفا می کنند. لایه های دو بعدی از کنار هم قرار گیری لایه های تک بعدی از

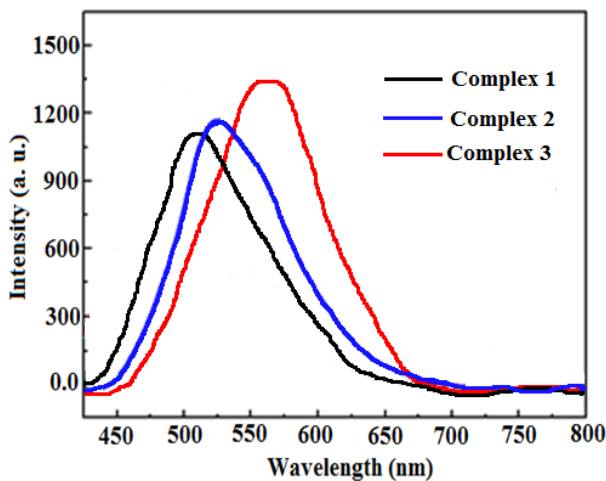
۳-۵ طیف جذبی ترکیبات تهیه شده:

طیف های جذبی ترکیبات تهیه شده در حالت جامد، در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، طیف های جذبی کمپلکس های ۱ و ۲ دارای طول موج های جذبی حدوداً مشابهی هستند. اما طول موج جذبی مربوط به کمپلکس ۳ جابجایی به سمت طول موج های قرمز ۳ را نسبت به کمپلکس های ۱ و ۲ نشان می دهد و این نشان دهنده کوچکتز شدن گاف انرژی ۴ در این ترکیب

است. همچنین ترکیب ۳ به علت پلیمری بودن دارای انتقالات الکترونی راحت تری می باشد که می تواند علت تغییر طول موج به سمت قرمز باشد. نوارهای جذبی در کمپلکس ها می تواند مربوط

۴ - energy gap

۳ - red shift

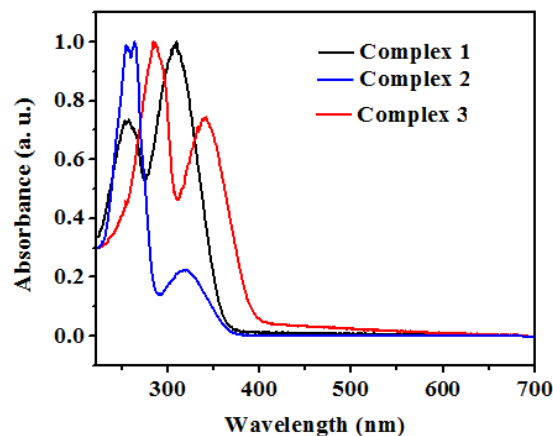


شکل (۵) طیف نشری کمپلکس‌های ۱ و ۲ و ۳

اثر غلظت نانو کمپلکس دوپ شده در دیودها بر روی خواص الکترو لومینسانسی PVK:PBD

جهت اثبات اینکه از ترکیب ۳ به علت خواص نوری و بهره کوانتومی قابل قبولش می‌توان در تهیه دیود های نورگسیل استفاده کرد و به منظور درک اثر غلظت کمپلکس های دوپ شده بر روی خواص الکترو لومینسانس دیودها، کمپلکس ۳ با دو غلظت متفاوت، ۲۵ و ۳۵ درصد وزنی نسبت به PVK:PBD، به عنوان دوپه کننده ۵ برای ساخت دو دیود نور گسیل استفاده شد و خواص الکترو لومینسانسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. طیف الکترو لومینسانسی این دیودها در شکل (۶) نشان داده شده است. طیف الکترو لومینسانسی دیودهای ۱ و ۲ تهیه شده به ترتیب نشرهایی را در ۵۴۰ نانومتر نشان می‌دهند. به صورتی که در شکل (۶) دیده می‌شود. غلظت بالای دوپه کننده باعث یک اثر تله‌ای در جریان ولتاژی شده و نشر حاصله و بازده نوری دیود کاهش می‌یابد. شکل (۷) نمودار جریان بر حسب ولتاژ را نشان می‌دهد. ظاهراً، در یک ولتاژ ثابت بین غلظت کمپلکس و تغییرات جریان یک ارتباط معکوس وجود دارد. افزایش غلظت کمپلکس منجر به افزایش ناهمواری سطح ۶ شده و این موضوع باعث کاهش انتقالات حامل‌های بار شده و بازده نوری دیودها کاهش می‌یابد. دیود ۱ با غلظت ۲۵ درصد از کمپلکس ۳ ولتاژ کاری خیلی

به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ باشد. طیف های جذبی کمپلکس ۱، ۲ و ۳ پیک‌هایی را به ترتیب در ۲۹۰، ۲۶۵، ۳۳۰ نانومتر برای انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و ۲۶۰، ۳۲۰، ۳۶۰ نانومتر برای انتقالات $nb \rightarrow \pi^*$ نشان می‌دهند.



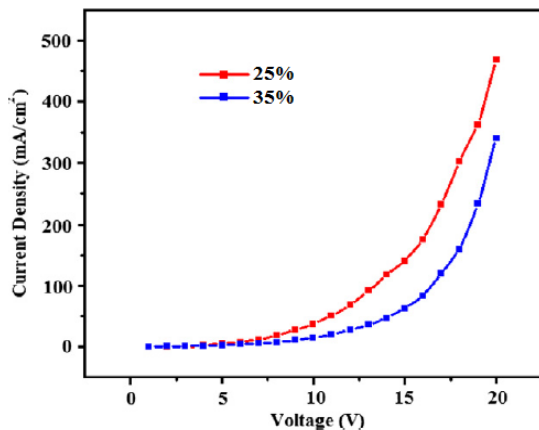
شکل (۴) طیف جذبی کمپلکس‌های ۱، ۲ و ۳

۳-۵ طیف نشری ترکیبات تهیه شده:

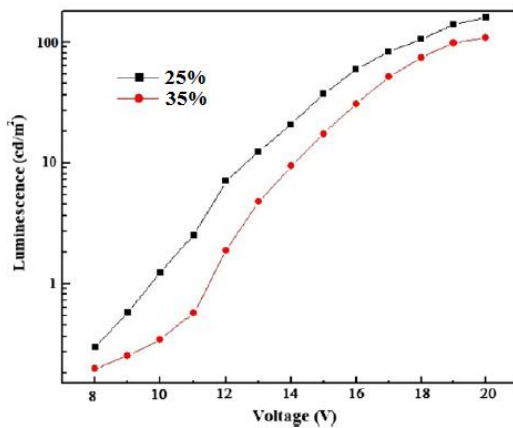
شکل (۵) طیف نشری ۳ کمپلکس تهیه شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، کمپلکس ۳ مشابه به طیف جذبی دارای طیف نشری قابل انتظاری است. طیف نشری کمپلکس ۳ یک جابجایی به قرمز در طول موج بلندتری نشان می‌دهد. ماکسیمم طول موج نشری برای این ترکیب ۵۷۰ نانومتر است. نکته مهمی که می‌توان به آن اشاره کرد این است که کمپلکس ۳ نسبت به دو کمپلکس دیگر دارای شدت نشری بیشتری است که این خود می‌تواند به علت ساختار پلیمری این ترکیب باشد. ساختار پلیمری و مخلوط فلزها باعث افزایش شدت نشر این ترکیب نسبت به دو ترکیب دیگر شده است. این نتایج نشان می‌دهد که گاف انرژی HOMO-LUMO با افزایش سیستم π -الکترون غیر مستقر کاهش می‌یابد. در مقایسه با ماکسیمم جذب در کمپلکس‌های ۱ و ۲، کمپلکس ۳ جابجایی در حدود ۴۵ نانومتر به سمت طول موج‌های بلندتر نشان می‌دهد.

۶ - surface roughness

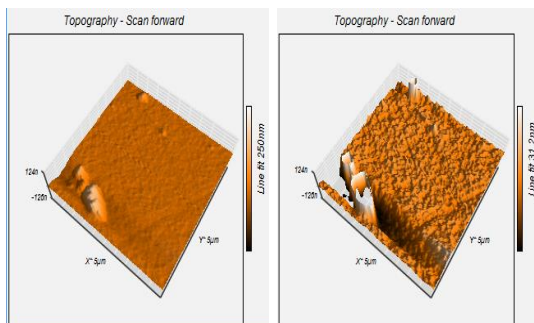
۵ - dopant



شکل (۷) نمودار جریان-ولتاژ دیودهایی با ۲۵ و ۳۵ درصد وزنی از نانو کمپلکس ۳



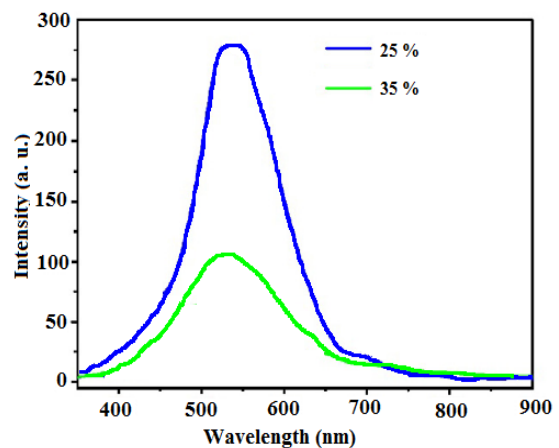
شکل (۸) طیف الکترو لومینسانس - ولتاژ دیودهایی با ۲۵ و ۳۵ درصد وزنی از نانو کمپلکس ۳



شکل (۹) تصویر AFM^۹ پیش مخلوط PVK:PBD:Nano
Complex 3 با محیط اسکن ۵×۵ میکرو متر

پایین تری از دیود ۲ با غلظت ۳۵ درصد از کمپلکس ۳ دارد که این باعث بهبود ترزریق الکترون در دیودها شده و تعداد اکستون‌ها در لایه نشری افزایش می‌یابد. شکل (۸) طیف لومینسانس بر حسب ولتاژ را نشان می‌دهد. ماکسیمم روشنایی برای دیودهای ۲ و ۱ به ترتیب برابر 150 و 100 cd/m^2 می‌باشد. لومینسانس دیودهای تهیه شده در یک ولتاژ ثابت با افزایش غلظت کمپلکس کاهش می‌یابد.

شکل (۹) تصویر ۷ AFM پیش مخلوط 3 PVK:PBD:Complex با محیط اسکن 5×5 میکرومتر را نشان می‌دهد متوسط ۸ RFS مورفولوژی سطح فیلم‌های شامل ۲۵ و ۳۵ درصد نانو کمپلکس ۳ حدود $6/02$ و $11/2$ نانومتر می‌باشد این نشان می‌دهد که ناهمواری سطح لایه‌ای با غلظت ۳۵ درصد از کمپلکس ۳ به طور مسلم از لایه‌ای با ۲۵ درصد از کمپلکس ۳ بیشتر است. این نتایج نشان می‌دهد که ترزریق موثر الکترون باید در لایه‌ای با غلظت ۲۵ درصد بالاتر است. چون سطح تماس بین لایه انتقال دهنده الکترون و کاتد زیادتر است.



شکل (۶) طیف الکترو لومینسانس دیودهایی با ۲۵ و ۳۵ درصد وزنی از نانو کمپلکس ۳

^۹ - atomic force microscope

^۷ - atomic force microscope

^۸ - root-mean-square

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., Mahbulul 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(II)/Cd(II) 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 antibacterial activity of new Cd(II) metal complex based on multidentate Schiff base ligand N,N'-Bis(3-methoxysalicylideneimino)-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.

نتیجه گیری

به منظور بررسی اثر گروه‌های فلزی در تشکیل کمپلکس‌ها بر روی خواص فیزیکی و ساختاری آنها، سه کمپلکس از فلزات سرب (۱)، کادمیوم (۲) و مخلوطی از سرب و کادمیوم (۳) با لیگاند ۲و۲-بای پیریدین تهیه شد. ترکیبات تهیه شده به وسیله تکنیک‌های شناسایی مورد شناسایی قرار گرفتند. جهت درک بهتر ساختار کریستالی ترکیبات تهیه شده ساختار ترکیب ۳ به وسیله پراش اشعه ایکس تعیین گردید. بررسی خواص نوری ترکیبات نشان داد که ترکیب ۳ دارای خواص نوری بهتری نسبت به ترکیبات ۲ و ۳ می‌باشد. جهت بررسی اثر اندازه ذرات بر روی خواص نوری آنها، نانو ذرات ترکیب ۳ تهیه شد و خواص نوری آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کوچک شدن اندازه ذرات باعث بهبود خواص نوری ترکیبات می‌شود. از ترکیب ۳ در تهیه دیودهای نورگسیل استفاده شد. نتایج نشان داد که غلظت کمتر کمپلکس ۳ موجب بهبود خواص الکترونیکالی دیودها می‌شود.

تقدیر و تشکر

کمال تقدیر و تشکر را از دانشگاه پیام نور مرکز اهر 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 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.

Main Title; Time New Roman; size 14, centre and bold

Pegah Yousefi, ezzatollah Najafi*

Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran 19395-3697, Iran

Abstract:

In this work, three complexes, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{bipy})_2]_2$ (1), $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{bipy})_2]$ (2) and $[\text{CdPb}_2(\text{bipy})_4(\text{NO}_3)_6]_n$ (3) have been synthesized and characterized by ^1H NMR, IR, and UV spectra and elemental analysis. Compound 3 was structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The results showed that compound 3 have a 1D polymeric network. The investigation of the optical properties of prepared compounds showed that compound 3 has better optical properties than the compounds 1 and 2 and absorption and emission wavelengths of this compound rather than those of the compounds 1 and 2 showed a remarkable red shift. Moreover, the prepared complex was used as electroluminescence dopant material to fabricate organic light-emitting diodes (OLEDs).

Keywords: X-ray diffraction, Polymeric network, Optical properties, OLEDs, electroluminescence

*Corresponding author: ezzat.najafi@gmail.com

مقایسه طیف های ATR-FTIR کوپلیمریزاسیون وینیل استات- بوتیل آکریلات با آغازگرهای متفاوت

فرحناز حمدی هولاسو^{۱*}

۱- موسسه تحقیقات اصلاح و تهیه بذر چغندرقد، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران.

چکیده: در این بررسی طیف های ATR- FTIR (Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared) کوپلیمریزاسیون وینیل استات- بوتیل آکریلات در حضور آغازگرهای متفاوت بررسی شد. کوپلیمرشدن امولسیون وینیل استات و بوتیل آکریلات به نسبت ۵۷ به ۴۳ در حضور سورفاکتانت آنیونی و آغازگرهای پرسولفات پتاسیم، پرسولفات آمونیوم و AIBN در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد و در زمان ۳ ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که طیف های ATR-FTIR هر سه کوپلیمر وینیل استات- بوتیل آکریلات به دست آمده با آغازگرهای متفاوت یکسان بوده و کوپلیمر به دست آمده را تایید می کنند. بنابراین می توان از هر کدام از آغازگرها در این نوع کوپلیمریزاسیون امولسیونی استفاده نمود.

واژه های کلیدی: کوپلیمریزاسیون، ATR-FTIR، آغازگر

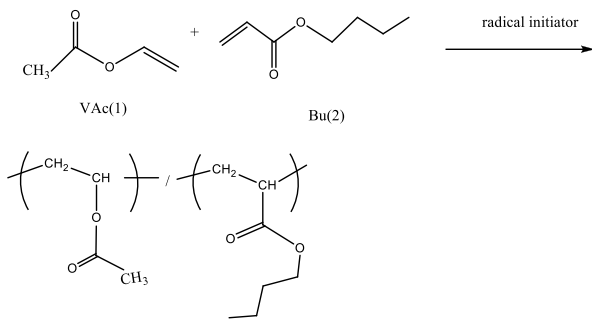
مقدمه

پلیمریزاسیون امولسیونی به دلیل خصوصیات گوناگونی که دارد به طور وسیع و گسترده ای در چسب ها، بتن، در مواد ضدیخ زدگی، پوششها و در مواد مقاوم به فشار مورد استفاده قرار می گیرد [۱-۲]. این خصوصیات کوپلیمرهای امولسیونی به نحوه کوپلیمری شدن، آغازگر، دما و اندازه ذرات لاتکس به دست آمده بستگی دارد [۳].

محققان تحقیقات زیادی بر روی کاربردهای صنعتی کوپلیمریزاسیون وینیل استات- بوتیل آکریلات در چسب ها، پوشش ها و رنگ ها داشته اند. دلیل آن خصوصیات فیزیکی فیلم پوششی، قابل دسترس بودن و کم هزینه بودن آن است [۴].

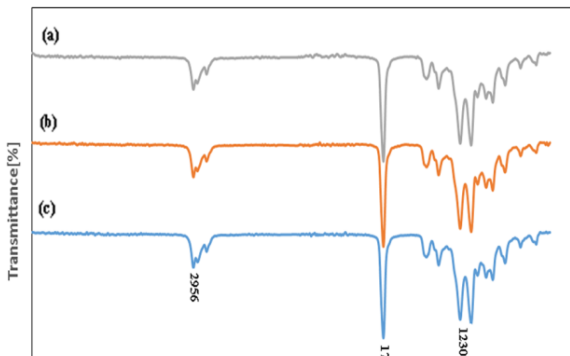
اغلب هموپلیمرهای وینیل استات که از طریق پلیمریزاسیون امولسیونی انجام می شوند ذرات آن در یک فیلم، پیوسته نیستند. از این رو در صنعت با منومرهای آکریلاتی به صورت کوپلیمر در می آورند [۵-۶].
جوانوئیک و دوبه [۷] طی تحقیقی اظهار داشتند که کنترل دما در کوپلیمریزاسیون وینیل استات- بوتیل آکریلات مهم است و هر چه این کنترل دمایی بهتر انجام شود طیف های ATR-FTIR کوپلیمر گویاتر خواهند بود.

سوما و همکارانش [۵] طی تحقیقی طیف های ATR-FTIR کوپلیمر وینیل استات- بوتیل آکریلات را که در حضور آغازگر پرسولفات آمونیوم به دست آمده را با طیف های منومرهای وینیل



شکل ۱- کوپلیمریزاسیون وینیل استات و بوتیل آکریلات

طیف ATR-FTIR کوپلیمرهای به دست آمده آنها با دستگاه مدل (Golden Gate) اندازه گیری و مورد مقایسه قرار گرفت. (شکل ۲)



شکل ۲- طیف ATR-FTIR کوپلیمریزاسیون وینیل استات و بوتیل آکریلات: (a) آغازگر KPS، (b) آغازگر APS و (c) آغازگر AIBN

همان گونه که در شکل ۲ طیف های ATR-FTIR کوپلیمر وینیل استات- بوتیل آکریلات با آغازگرهای متفاوت الف- پرسولفات پتاسیم (KPS) ب- پرسولفات آمونیوم (APS) و ت- آزوبیس ایزوبوتیرو نیتریل (AIBN) نشان داده شده است، جذب کششی C=O در 1728 cm^{-1} ، باند کششی C-O در 1230 cm^{-1} و جذب کششی C-H در 2956 cm^{-1} در هر سه کوپلیمر به دست آمده یکسان است و این کوپلیمر شدن وینیل استات/بوتیل آکریلات همراه با آغازگرهای متفاوت را تایید می کند.

نتیجه گیری

از آغازگرهای پتاسیم پرسولفات، آمونیوم پرسولفات و AIBN جهت کوپلیمریزاسیون وینیل استات- بوتیل آکریلات در

استات و بوتیل آکریلات مقایسه کرده و پیوندهای جدید کوپلیمری به خوبی متمایز می باشند.

در تحقیق دیگری کوپلیمریزاسیون وینیل استات- بوتیل آکریلات در حضور پرسولفات پتاسیم و بدون امولسیفایر انجام شده است. طیف های FT-IR نیز کوپلیمر ایجاد شده را نشان می دهد. اندازه ذرات یکنواختی نیز دارند [۸].

در این بررسی واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی منومرهای وینیل استات و بوتیل آکریلات در حضور آغازگرهای متفاوت انجام شد. از لاتکس به دست آمده از هر آغازگر، جهت مقایسه طیف های ATR-FTIR طیف گیری صورت گرفت.

بخش تجربی

وینیل استات و بوتیل آکریلات از شرکت Samchun کره تهیه شد. منومرها با روتاری تقطیر و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. بقیه مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

در این روش یک سوم مخلوط منومرهای وینیل استات و بوتیل آکریلات به نسبت های ۵۷ به ۴۳ درصد همراه با سورفاکتانت آنیونی و بافر به داخل بالن دو دهانه ریخته و رفکلاس آغاز گردید. پس از ثابت شده در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به تدریج بقیه منومرها به همراه آغازگر اضافه شد. پس از مدت ۳ ساعت، لاتکس شیری رنگی به دست آمد. این واکنش هر بار با یک آغازگر انجام شد. سپس مقداری از لاتکس به دست آمده با متانل رسوب و شستشو داده شد و برای اندازه گیری طیف ATR-FTIR به پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ارسال گردید.

نتایج و بحث

کوپلیمریزاسیون منومرهای وینیل استات (VAc(1) و بوتیل آکریلات (Bu(2) با آغازگرهای متفاوت در زمان ۳ ساعت و در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد انجام شد. (شکل ۱)

copolymerizations using ATR-FTIR spectroscopy. *Polym React Eng*, **2003**, 11(3) 233-257
[8] Zhang Y., Pan Sh., Ai Sh. semi- continuous emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate in presence of AMPS. *Iran Ploy J*, **2014**, 23: 103-109.

دمای ۶۵ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت می توان استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

از همکاران موسسه تحقیقات چغندر قند که در اجرای این تحقیق همکاری و مساعدت نمودند، کمال تشکر را دارد.

منابع

- [1] Nabavi, F., Nejadi, Sh, Samali, B., Experimental Investigation on Mix Design and Mechanical Properties of Polymer (Latex) Modified Concrete. *Adv Mater Res*, **2013**, 687: 112-117.
- [2] Jin, Y., Interaction between Vinyl Acetate-Ethylene Latex stabilized with Polyvinyl Alcohol and Portland Cement. *Doktor der Ingenieurwissenschaften. Technischen Universität Berlin*, **2016**.
- [3] Jahanzad, F., Some comparative aspects of particle formation and rate of reaction in emulsion polymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. *J Appl Polym Sci*, **2010**, 117: 84-90
- [4] Ovando-Medina V. M., D'iaz-Flores P. E., Peralta, R. D., Mendizabal, E., Cortez-Mazatan, G. Y., Semicontinuous heterophase copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. *J Appl Polym Sci*, **2013**, 2458- 2464
- [5] Suma K. K., Sinto, J., Rani, J., Studies on the effect of nano-TiO₂ on vinyl acetate-butyl acrylate latex-based surface coating. *Mater Sci Eng B*, **2010**, 168: 254-258
- [6] Zhang, Z., Wu, Q., Song, K., Ren, S., Lei, T., Zhang, Q. Using Cellulose Nanocrystals as a Sustainable Additive to Enhance Hydrophilicity, Mechanical and Thermal Properties of Poly (vinylidene fluoride)/Poly (methyl methacrylate) Blend. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3 (4), pp 574-582.
- [7] Jovanovic´ J., Dube´, M. A., In-Line monitoring of Butyl Acrylate/Vinyl Acetate emulsion

Comparison of ATR-FTIR spectrums Copolymerization of vinyl acetate-butyl acrylate with different initiators

Farahnaz Hamdi Holasoo^{a*}

^a*Sugar Beet Seed Institute(SBSI)- Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran*

Abstract:

In this study, the ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared) spectrums of copolymerization of vinyl acetate- butyl acrylate in the presence of different initiators investigated. A vinyl acetate- butyl acrylate Copolymer was prepared by aqueous emulsion polymerization which contained 57 to 43 % of monomers in the presence of anionic surfactants and Potassium Per Sulfate (KPS), Ammonium Per Sulfate (APS) and AIBN initiators at 65 ° C and at 3 hours. Results show that copolymerization has taken place between vinyl acetate and butyl acrylate. Therefore, it is possible to use any of the initiators in this type of emulsion copolymerization.

Keywords: Copolymerization; ATR-FTIR; Initiator

*Corresponding author: fhamdi48@yahoo.com

حذف فنل از پسابهای صنعتی به روش اکسیداسیون فنتون با طراحی آزمایش سطح پاسخ

جلیل ابراهیمی عسکری^{۱*}، مینا حسینی سبزواری^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی تجزیه، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران؛ j_ebra434@yahoo.com

۲- استادیار گروه شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران؛ Mina.hosseiny@gmail.com

چکیده: هدف از انجام این پژوهش، حذف فنل از پسابهای صنعتی به روش اکسیداسیون فنتون با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Design) می باشد. برای این منظور آزمایشات ناپیوسته به منظور ارزیابی اثر متغیرهای مستقل شامل pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت سولفات آهن و زمان تماس انجام گردید. برای انجام آزمایشات از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل CCD به منظور ارزیابی اثرات متقابل این متغیرها و از آنالیز واریانس برای تجزیه و تحلیل داده ها استفاده می شود. پس از تجزیه و تحلیل آزمایشات pH معادل با ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۵ مول بر لیتر، غلظت سولفات آهن ۰/۰۳۵ مول بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه برای حذف فنل به میزان ۹۹/۹ درصد حاصل شد. مدل تایید شده درجه دوم می باشد و عدد R^2 مربوط به این پژوهش ۹۹/۲۶٪، مقدار R^2 تعدیل ۹۸/۴۷٪ و مقدار R^2 پیشگویی ۹۶/۱۱ به دست آمد.

واژه های کلیدی: فنل، اکسیداسیون فنتون، پراکسید هیدروژن، روش سطح پاسخ، مدل طراحی مرکب مرکزی.

مقدمه

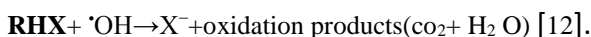
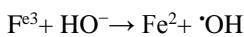
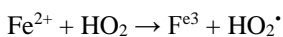
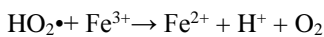
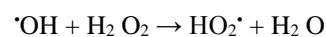
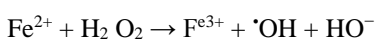
آروماتیک سمی است که آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا آن را در زمره آلاینده های خطرناک محیطی قرار داده است [2]. فنل با فرمول عمومی C_6H_5OH یک ترکیب حلقوی است که با نام های هیدروکسی بنزن یا اسید کربولیک شناخته می شود. فنل ها بلورهای سفید سوزنی شکل نیمه شفاف به صورت توده متبلور و جاذب رطوبت می باشند. [3]. فنل خالص به عنوان گندزدا جهت ساخت

یکی از پیامدهای توسعه سریع صنایع، تولید حجم زیاد پساب و در نتیجه آلوده شدن منابع آبی و محیط زیست به مواد شیمیایی آلی و غیر آلی می باشد. از جمله این مواد فنل می باشد که در پساب صنایع مختلفی از قبیل پالایشگاه های نفت، کارخانه های پتروشیمی، کارخانه های تولید رزین و پلاستیک وجود دارد [1]. فنل یکی از هیدروکربن های

شیمیایی و فتوشیمیایی می باشند. فرآیندهای AOP مربوط به تولید رادیکال های آلی می باشند که توسط فتولایز کردن مواد آلی یا واکنش با رادیکال های هیدروکسیل تولید می شوند. به دلیل واکنش پذیری بالای رادیکال هیدروکسیل، این رادیکال بسیار ناپایدار است و باید به صورت پیوسته توسط واکنش های شیمیایی، فتوشیمیایی تولید شود.

متدهای مهم در تولید این رادیکال شامل استفاده از ازن در pH قلیایی (pH>8.5) UV/O₃, O₃/H₂O₂, O₃ UV/ O₃ /Catalyst, Fe⁺²/H₂O₂ می باشند [11].

در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فرآیند فنتون یک روش کاتالیستی بر مبنای تولید رادیکال هیدروکسیل از پراکسید هیدروژن در مجاورت یون های آهن به عنوان کاتالیست هموژن و در محیط اسیدی و شرایط اتمسفریک می باشد. اصول کار فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که توسط معرفهای فنتون انجام می پذیرند را می توان به صورت خلاصه به شرح زیر بیان کرد



از مدل های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایش، روش پاسخ سطح (Response Surface) می باشد که روشی ساده،

بعضی کرم ها و صابون ها، داروی بیهوشی دامپزشکی، عامل کلوییدی در چسب، حلال استخراج در پالایشگاه ها مورد استفاده قرار می گیرد.

بیشترین کاربرد فنل جهت تولید رزین های فنلی استفاده می شود (۳۵ درصد). فنل از طریق واکنش با استون به بیس فنل تبدیل می شود (۲۸ درصد). همچنین جهت تولید سیکلو هگزانون استفاده می شود (۱۶ درصد) [4].

فنل حتی در غلظت های کم نیز دارای سمیت می باشد. مقدار ۱ گرم فنل از طریق خوراکی می تواند برای انسان کشنده باشد. فنل می تواند منجر به سوختگی، سفید شدگی و تخریب پوست گردد. فنل به دلیل فراریت پایین و انحلال پذیری بالا مهم ترین خطر در آلودگی آب برای انسان محسوب می شود. [5]. تصفیه ترکیبات حاوی فنل از آب ها و پساب های صنعتی از روش های متفاوتی بهره گرفته می شود. روش های مورد استفاده به طور کلی به دو دسته کلی تقسیم می گردد [6].

الف: تکنولوژی جداسازی فنل از محلول های آبی

روش هایی مانند تقطیر، استخراج مایع-مایع با حلال، جذب سطحی و جداسازی توسط غشاء را می توان ذکر کرد [7-8].

ب: تکنولوژی تخریب فنل در محلول آبی روش هایی مانند اکسیداسیون، حذف بیولوژیکی و فرآیندهای ترکیبی را می توان ذکر کرد [9-10].

AOP فرآیندهای اکسید کننده ای برای تجزیه ترکیبات آلی حل شده یا پخش شده در محلول های آبی توسط متدهای

پیرین، بافر با $\text{pH}=10$ شامل آمونیوم کلراید و آمونیاک و آب DM دوبار یونیزه شده استفاده گردید. مقادیر جذب با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS DR-6000 ساخت شرکت هچ اندازه گیری و تنظیم pH توسط دستگاه pH متر مدل متلر تولدو انجام شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید.

ساخت محلول فنل

از آنجا که فنل جامد سریع رطوبت هوا را جذب می کند، برای توزین دقیق، ابتدا فنل جامد در آون در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا ذوب گردد و سپس از حالت مذاب آن به مقدار ۱ گرم با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱ میلی گرم وزن شد و به داخل یک بالن ژوژه ۱ لیتری ریخته شد و با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شد. از محلول فنل ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شده ۱۰ گرم برداشته و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده تا محلول فنل ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شود.

دامنه ها و تغییرات

ابتدا یک سری تست های اولیه جهت یافتن محدوده مناسب غلظت از پراکسید هیدروژن، سولفات آهن، pH و زمان تماس که در آن محدوده ها حذف فنل از محلول بهتر باشد انجام شد. با مشخص شدن غلظتهای مناسب با استفاده از طراحی آزمایش ادامه کار انجام شد.

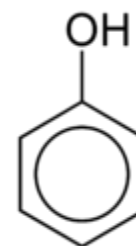
طراحی آزمایشات

موثر و اسلوب مند برای بهینه کردن فرایندهای مختلف می باشد. این روش را می توان به روش طرح مرکب مرکزی (Central composite) و یا باکس بنکن (Box-Behnken) انجام داد. بنابراین هدف از انجام این تحقیق حذف فنل از پسابهای صنعتی توسط روش اکسیداسیون فنتون و بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل شامل pH ، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت سولفات آهن و زمان تماس بر میزان حذف در وضعیت ناپیوسته (Batch) می باشد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

این مطالعه، یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی می باشد که در سیستم ناپیوسته انجام گردید. فنل و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان تهیه گردیده است. ساختار مولکولی فنل در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱) ساختار مولکولی فنل

برای انجام آزمایش ها از فنل با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد، معرفهای پتاسیم هگزا سیانو فرات، چهار آمینو آنتی

گیری میزان فنل به ترتیب مقدار ۱۰ میلی لیتر معرف های بافر ۱۰، محلول ۴ آمینو آنتی پیرین و پتاسیم هگزا سیانو فرات اضافه شد. سپس نمونه با اب DM به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. با اضافه نمودن این معرفها محلول نمونه بواسط تشکیل کمپلکس قرمز رنگ می شود که شدت رنگ متناسب با غلظت فنل موجود در محلول می باشد.

جدول ۱: چهار متغیر انتخابی در پنج سطح

فاکتورها	سطوح				
	-۲	-۱	۰	+۱	+۲
pH	۲	۳	۴	۵	۶
غلظت پراکسید	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۵	۰/۶
غلظت سولفات	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵
زمان تماس	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۴۵

بعد از اتمام زمان تماس، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis میزان جذب در هر آزمایش در طول موج ۵۰۰ نانومتر قرائت شده و میزان فنل باقی مانده طبق رابطه زیر محاسبه شد.

$$\text{رابطه (۱)} \quad \text{PPM}_{\text{PHENOL}} = \frac{C_e}{C_0} \times 100$$

C_0 وزن نمونه بر حسب گرم C_e جذب UV می باشد.

بهینه سازی حذف فنل با استفاده از روش سطح پاسخ با به کار گیری مدل مرکب مرکزی انجام گردید. چهار فاکتور pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت سولفات آهن و زمان تماس با پنج سطح مطابق جدول شماره ۱ مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمایشات تعیین شده به همراه راندمان حذف، در جدول شماره ۲ آمده است.

آزمایشات حذف فنل

بعد از طراحی آزمایشات، کلیه آزمایشها در بشر ۱۰۰ میلی لیتری در دمای محیط بوسیله مگنت استیرر انجام گردید. واکنش به این صورت انجام شد که ابتدا مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از محلول فنلی 100 میلی گرم بر لیتر در بشر که روی استیرر قرار دارد ریخته شده و سپس مقدار ۲ میلی لیتر سولفات آهن با غلظت مورد نظر به محتویات بشر اضافه شد. مگنت و pH متر داخل بشر قرار داده شد که مقدار pH حدود ۵-۶ در دمای اتاق است.

جهت تنظیم pH به مقدار مورد نظر از اسید کلریدریک یا سود ۰/۱ نرمال استفاده شد. با تنظیم pH با اضافه نمودن پراکسید هیدروژن با غلظت مورد نظر به مقدار ۶ میلی لیتر به محلول و به هم خوردن محلول توسط مگنت استیرر واکنش شروع شد. بعد از گذشت مدت زمان دلخواه از محلول نمونه ای به وزن ۲۰ گرم برداشته و به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتر انتقال داده شد. برای اندازه

جدول ۲: نتایج ماتریس طراحی آزمایش های انجام شده مطابق مدل مرکب مرکزی برای حذف فنل

Run	Block	Factor1 A:pH	Factor2 B:H ₂ O ₂	Factor3 C:FeSO ₄	Factor4 D:time	Response1 R1
1	Block 1	5	0.7	0.035	15	88.4
2	Block 1	5	0.5	0.035	30	87.6
3	Block 1	4	0.6	0.025	22.5	98.5
4	Block 1	3	0.7	0.035	30	99.45
5	Block 1	5	0.7	0.015	30	88.83
6	Block 1	5	0.5	0.015	15	84.3
7	Block 1	3	0.7	0.015	15	96
8	Block 1	3	0.5	0.015	30	99.6
9	Block 1	3	0.5	0.035	15	99.2
10	Block 1	4	0.6	0.025	22.5	98.9
11	Block 2	3	0.7	0.035	15	99.2
12	Block 2	5	0.7	0.035	30	89
13	Block 2	5	0.5	0.015	30	88.91
14	Block 2	4	0.6	0.025	22.5	98.2
15	Block 2	3	0.5	0.035	30	99.9
16	Block 2	3	0.7	0.015	30	98
17	Block 2	4	0.6	0.025	22.5	98
18	Block 2	3	0.5	0.015	15	96.6
19	Block 2	5	0.5	0.035	15	86
20	Block 2	5	0.7	0.015	15	85
21	Block 3	2	0.6	0.025	22.5	89.97
22	Block 3	4	0.6	0.045	22.5	92
23	Block 3	4	0.8	0.025	22.5	98
24	Block 3	6	0.6	0.025	22.5	78.5
25	Block 3	4	0.6	0.025	22.5	97.8
26	Block 3	4	0.4	0.025	22.5	98
27	Block 3	4	0.6	0.025	37.5	99
28	Block 3	4	0.6	0.025	7.5	95
29	Block 3	4	0.6	0.001	22.5	88
30	Block 3	4	0.6	0.025	22.5	97

نتایج و بحث

نمی توان از مدل برای پیشگویی مقادیر متغیرهای تابع استفاده نمود.

هر چه عدم برازش یا Lack of Fit مدلی کمتر باشد، آن مدل بهتر است. با توجه به جدول شماره ۴ مدل تایید شده دارای مقدار F-Value کمتری نسبت به سایر مدل هاست. بنابراین توسط نرم افزار تایید شده است.

برای بررسی صحت مدل از مقادیر R^2 ها استفاده می کنیم.

R-Squared مربوط به مدل است، اگر بالای ۰/۹۰ باشد

مدل تایید می شود. R-Squared Adjusted اگر بالای ۰/۸۰

باشد مدل تایید می شود و اگر R-Squared Predicted بالای

۰/۷۰ باشد مدل تایید می شود. عدد R-Squared مربوط به این

پژوهش مقدار ۰/۹۹۲۶ بدست آمده یعنی بالاتر از ۰/۹۰ و قابل

قبول می باشد. این عدد بیانگر آن است که ۹۹/۲۶٪ از تغییرات

داده ها را می توان با مدل ارائه شده توضیح داد. مقدار R-

Squared Adjusted، ۰/۹۸۴۷ می باشد که نشان می دهد مدل

R-Squared ۹۸/۴۷٪ داده ها را پوشش می دهد. مقدار R-

Predicted، ۹۶/۱۱٪ می باشد یعنی مقدار پیش بینی اش بیشتر از

۰/۷۰ است، مقادیر R^2 پیش بینی شده و R^2 تعدیل شده نسبتی

منطقی را نشان می دهند.

پس از انتخاب معادله درجه دوم به عنوان مدل مناسب، تحلیل

واریانس آن انجام شد که نتیجه کار در جدول شماره ۵ نشان

داده شده است. در جدول ۵ می توان اثر pH، غلظت پراکسید

آزمایشات، تحت شرایط تعیین شده توسط مدل مرکب مرکزی

به روش استاندارد انجام شد که نتایج آن در جدول شماره ۲

نشان داده شده است. داده های بدست آمده مورد تحلیل و

بررسی قرار گرفته و یک مدل ریاضی ارائه شد. این مدل چند

جمله ای درجه دومی است که متغیرهای مستقل انتخاب شده و

پاسخ را به هم مرتبط می کند. نتایج بررسی آماری و مرحله به

مرحله مدل های مختلف ارائه شده است. بعضی از داده های

آماري شامل مجموع مربعات، درجه آزادی، میانگین مربعات،

مقدار F و ارزش p در جدول شماره ۳ نشان داده شده است. در

این پژوهش مناسب ترین مدل برای برازش داده ها مدل

آماري Quadratic انتخاب شده است. جهت اطمینان در مورد

صحت عبارت های موجود در مدل از p-value استفاده می شود.

هرچه قدر مقدار p-value کوچکتر باشد، مدل پیشنهادی مقادیر

تجربی پاسخ را بهتر برازش کرده است. که در جدول مشخص

است در مدل درجه دوم p-value کوچکتر از ۰/۰۵ است در

نتیجه مدل Significant (تایید شده) است. از طرفی چون سطح

اطمینان ۰/۹۵ است و در نتیجه آلفا ۰/۰۵ است و با توجه به

اینکه مقدار p باید کوچکتر از آلفا باشد که در مدل تایید شده ی

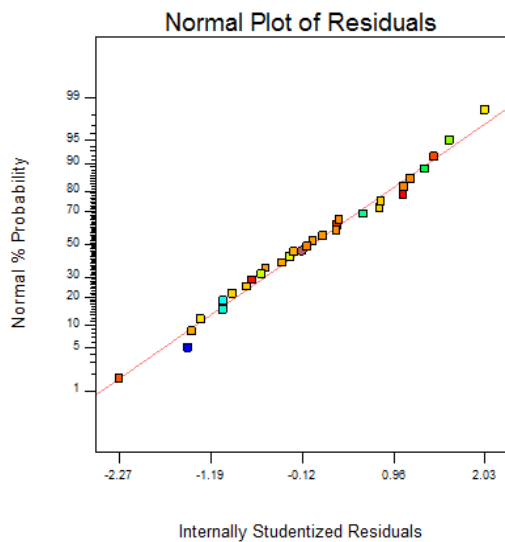
ما مقدار p کوچک تر از ۰/۰۰۰۱ است و از ۰/۰۵ کوچکتر

می باشد.

برای بررسی صحت مدل از تست عدم برازش نیز استفاده

می گردد، معنی دار بودن عدم برازش برای یک مدل بیانگر این

است که نقاط به خوبی اطراف مدل قرار نگرفته و در نتیجه



نمودار ۱ نرمال بودن داده‌های آزمایش حذف

در یک دید کلی می‌توان نحوه‌ی اثربخشی پارامترهای موثر بر حذف فنل را در یک منحنی اختلال مانند نمودار ۲ نشان داد. منحنی اختلال تمامی فاکتورها را در نقطه میانی به صورت تک متغیره نمایش می‌دهد. واضح است که هر چه انحنای خط بیشتر باشد، اثر آن فاکتور بر فرآیند حذف بیشتر می‌باشد. در نمودار شماره ۲ انحنای خط A بیشتر که نشان دهنده pH و تاثیر گذارترین فاکتور می‌باشد. کمترین انحنای و اثر مربوط به خط B یعنی پراکسید هیدروژن می‌باشد.

هیدروژن، غلظت سولفات آهن و زمان تماس و اثر همزمان دو متغیر را بر میزان حذف فنل مشاهده کرد. عبارت های A (pH)، B (پراکسید هیدروژن)، C (سولفات آهن)، D (زمان تماس) می‌باشند، از میان ۴ متغیر مستقل انتخاب شده غلظت پراکسید هیدروژن اثر کمتری بر پاسخ داراست و برای حذف فنل با توجه به تحلیل واریانس ارائه شده در جدول شماره ۵ میزان تاثیر pH مهمترین و تاثیر گذارترین متغیر است، همچنین از میان برهمکنش‌ها برهمکنش CD بیشترین تاثیر و BD کمترین تاثیر را بر پاسخ دارد.

در انتهای این پنجره می‌توان معادله چند جمله‌ای مربوط به این پژوهش را مشاهده نمود. این معادله براساس فاکتورهای واقعی قابل مشاهده هستند. در این معادله تمامی ترم‌های ذکر شده در انتخاب مدل مشاهده می‌شوند. معادله واقعی به شرح زیر می‌باشد.

Response =

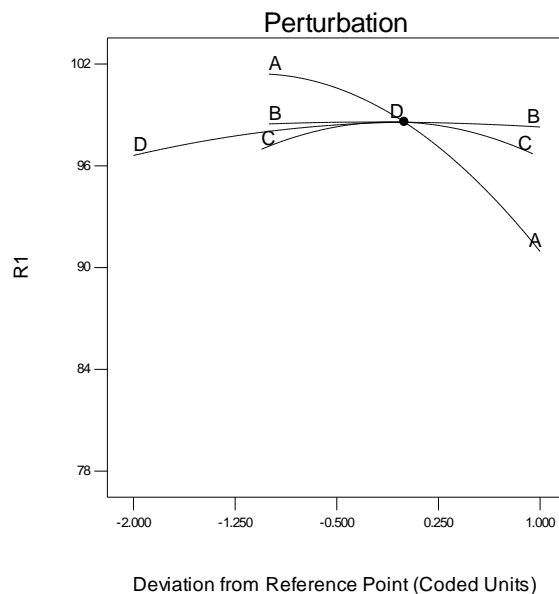
$$+63.55427 + 10.65196 \times \text{pH} + 4.36110 \times \text{H}_2\text{O}_2 + 1010.58021 \times \text{FeSO}_4 + 0.69621 \times \text{Time} + 4.29375 \times \text{pH} \times \text{H}_2\text{O}_2 - 21.18750 \times \text{pH} \times \text{FeSO}_4 + 0.040750 \times \text{pH} \times \text{Time} + 320.62500 \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{FeSO}_4 - 0.25250 \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Time} - 8.74167 \times \text{FeSO}_4 \times \text{Time} - 2.39208 \times \text{pH}^2 - 19.20804 \times \text{H}_2\text{O}_2^2 - 17392.76376 \times \text{FeSO}_4^2 - 7.85921\text{E}-0.03 \times \text{Time}^2$$

نمودار شماره ۱ بیانگر نرمال بودن آزمایش‌ها است. در یک خط و نزدیک بودن نقاط به خط مستقیم در این نمودار نشان دهنده توزیع نرمال خطا با یک میانگین صفر و مقدار ثابت می‌باشد.

مقدار غلظت سولفات آهن بر میزان حذف فنل، مطابق نمودار شماره ۴ (الف، ب) غلظت پراکسید هیدروژن و زمان تماس ثابت نگه داشته شده اند. در تصویر مذکور مشاهده می شود که با کاهش pH به حدود ۳ تا ۳/۷ و افزایش غلظت سولفات آهن تا ۰/۰۲۵ تا ۰/۰۳۵ مولار درصد حذف تا حدود ۹۹/۳ درصد افزایش یافته است. با توجه به انحناها در نمودار سه بعدی آن دو فاکتور نشان داده است که هر دو فاکتور دارای انحنای زیاد و تاثیر زیادی بر حذف فنل دارند. با این حال فاکتور pH دلیل انحنای بیشتر اثر بیشتری بر میزان حذف داشته است.

نمودار شماره ۵ (الف، ب) تاثیر pH و زمان تماس را بر حذف فنل در شرایطی که مقدار غلظت سولفات آهن و غلظت آب اکسیژنه ثابت نگه داشته شده اند، نشان می دهد. نمودار کانتور آن بیانگر این است که در pH حدود ۳/۵ تا ۳/۷ و در مدت زمان حدود ۲۲/۵ تا ۳۰ دقیقه بیشترین درصد حذف را دارا می باشد که ۹۹/۲ درصد است. مطابق نمودار سه بعدی آن انحنای pH بیشتر از زمان تماس می باشد پس تاثیر pH نسبت به زمان تماس بر میزان حذف بیشتر است.

نمودار شماره ۶ (الف، ب) تاثیر غلظت آب اکسیژنه و غلظت سولفات آهن بر حذف فنل را در شرایطی که pH و زمان تماس ثابت نگه داشته شده اند، نشان می دهد. نمودار کانتور آن بیانگر این است که با افزایش همزمان غلظت آب اکسیژنه بین ۰/۶ تا ۰/۶۵ مولار و افزایش غلظت سولفات آهن بین ۰/۰۲۵ تا ۰/۰۳ مولار، میزان حذف تا ۹۸/۲ درصد افزایش یافته سپس با افزایش غلظت سولفات آهن درصد حذف کاهش می یابد. طبق نمودار



نمودار ۲ منحنی اختلال برای پارامترهای موثر بر حذف فنل

نمودار شماره ۳ (الف، ب) تاثیر pH و غلظت پراکسید هیدروژن را بر حذف فنل در شرایطی که مقدار غلظت سولفات آهن و زمان تماس ثابت نگه داشته شده اند، نشان می دهد. با توجه به نمودار کانتور آن با کاهش pH از ۵ به حدود ۳/۷ تا ۳/۷ و افزایش غلظت آب اکسیژنه به ۰/۵ تا ۰/۶ مول بر لیتر، حذف فنل روند افزایشی تا ۹۹/۳ درصد خواهد داشت. در نمودار سه بعدی آن مشاهده می شود که انحنای نمودار pH بیشتر از آب اکسیژنه و در نتیجه تاثیر گذاری pH بر میزان حذف بیشتر است. همچنین می توان گفت فاکتور آب اکسیژنه به دلیل نداشتن انحنا در این نمودار بی تاثیر بوده است. به منظور بررسی تاثیر pH و

نتیجه گیری

در این پژوهش از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی مرکب مرکزی CCD، جهت ارزیابی متغیرهای مستقل از جمله، pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت سولفات آهن، و زمان تماس بر عملکرد پاسخ (درصد حذف فنل) استفاده شد. این روش یک روش ریاضی طراحی آزمایشات، ساخت مدل‌ها، تعیین تاثیر چندین فاکتور و جستجوی شرایط بهینه برای پاسخ‌های مورد نیاز است. بهترین شرایط برای حذف فنل در $\text{pH}=3$ ، غلظت پراکسید هیدروژن $0/5$ مول بر لیتر، غلظت سولفات آهن $0/035$ مول بر لیتر و زمان تماس 30 دقیقه به مقدار $99/9$ درصد دست آمد. از بین 4 فاکتور مورد بررسی، فاکتور pH بیشترین تاثیر را داشته و کمترین تاثیر مربوط به فاکتور پراکسید هیدروژن بوده است. سپس با محاسبه شاخص دقت بدست آمده است که فاکتور غلظت سولفات آهن و زمان بیشترین اثر متقابل و غلظت پراکسید هیدروژن و زمان کمترین اثر متقابل را دارند.

سه بعدی آن فاکتور سولفات آهن با داشتن انحناى بیشتر تاثیر گذارتر از فاکتور آب اکسیژنه بوده است.

نمودار شماره ۷ (الف، ب) به منظور بررسی تاثیر غلظت آب اکسیژنه و زمان تماس بر میزان حذف فنل، مقدار غلظت سولفات آهن و pH را ثابت نگه داشته است. نمودار کانتور آن بیانگر این است که با افزایش غلظت آب اکسیژنه و زمان تماس درصد حذف آن روند افزایشی پیدا می کند و در زمان بین $22/5$ تا 30 دقیقه و غلظت آب اکسیژنه به $0/6$ مول بر لیتر درصد حذف به $98/17$ می رسد. طبق نمودار سه بعدی آن زمان به دلیل داشتن انحناى بیشتر تاثیر بیشتری بر روی درصد حذف فنل دارد.

نمودار شماره ۸ (الف، ب) تاثیر مقدار غلظت سولفات آهن و زمان تماس را بر حذف فنل در شرایطی که غلظت آب اکسیژنه و pH ثابت نگه داشته شده اند، نشان می دهد. طبق نمودار کانتور با افزایش زمان تماس به حدود $22/5$ تا 30 دقیقه و غلظت سولفات آهن به حدود $0/025$ تا $0/03$ مول بر لیتر، درصد حذف تا $97/7$ افزایش می یابد. انحنا در نمودار سه بعدی تاثیر هر کدام از متغیرها را بر پاسخ نشان می دهد. همان طور که در این نمودار سه بعدی مشاهده می شود، غلظت سولفات آهن دارای انحناى بیشتری نسبت به زمان تماس می باشد پس غلظت سولفات آهن فاکتور تاثیر گذارتری نسبت به زمان تماس است و در نتیجه بر پاسخ نیز تاثیر بیشتری دارد.

جدول 3: داده‌های آماری مربوط به مدل‌های مختلف

Sequential Model Sum of Squares [Type I]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Mean vs Total	2.656E+005	1	2.656E+005			
Block vs Mean	1.05	2	0.53			
Linear vs Block	775.09	4	193.77	17.05	< 0.0001	
2FI vs Linear	14.26	6	2.38	0.16	0.9832	
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>239.56</u>	<u>4</u>	<u>59.89</u>	<u>101.81</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
Cubic vs Quadra	7.04	9	0.78	5.19	0.0639	Aliased
Residual	0.60	4	0.15			
Total	2.666E+005	30	8886.83			

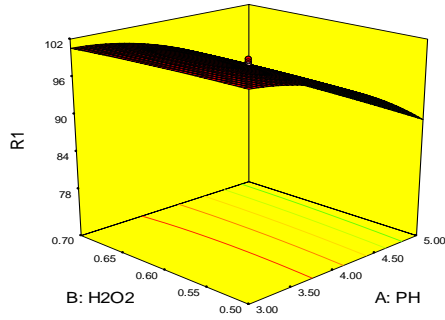
جدول 4: نمایی از پنجره‌ی خلاصه‌ی عدم تناسب و مدل پیشنهاد شده توسط نرم افزار

Lack of Fit Tests						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	261.05	20	13.05	93.23	0.0016	
2FI	246.79	14	17.63	125.91	0.0010	
<u>Quadratic</u>	<u>7.23</u>	<u>10</u>	<u>0.72</u>	<u>5.16</u>	<u>0.1017</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	0.18	1	0.18	1.31	0.3355	Aliased
Pure Error	0.42	3	0.14			

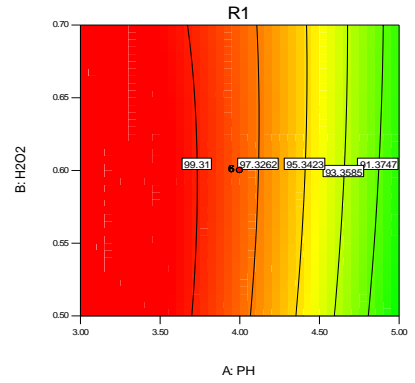
جدول 5: تحلیل واریانس مدل درجه دوم انتخاب شده برای حذف فنل

ANOVA for Response Surface Quadratic Model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Block	1.05	2	0.53		
Model	1028.91	14	73.49	124.93	< 0.0001 significant
A-PH	731.62	1	731.62	1243.66	< 0.0001
B-H ₂ O ₂	0.16	1	0.16	0.27	0.6089
C-Feso ₄	6.74	1	6.74	11.46	0.0049
D-time	24.79	1	24.79	42.13	< 0.0001
AB	2.95	1	2.95	5.01	0.0433
AC	0.72	1	0.72	1.22	0.2892
AD	1.49	1	1.49	2.54	0.1350
BC	1.64	1	1.64	2.80	0.1184
BD	0.57	1	0.57	0.98	0.3414
CD	6.88	1	6.88	11.69	0.0046
A ²	155.58	1	155.58	264.47	< 0.0001
B ²	1.00	1	1.00	1.71	0.2142
C ²	117.80	1	117.80	200.25	< 0.0001
D ²	5.31	1	5.31	9.03	0.0101
Residual	7.65	13	0.59		
Lack of Fit	7.23	10	0.72	5.16	0.1017 not significant
Pure Error	0.42	3	0.14		
Cor Total	1037.62	29			

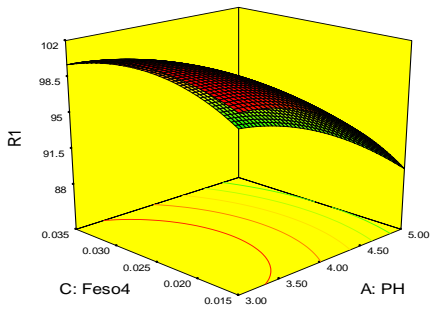
e



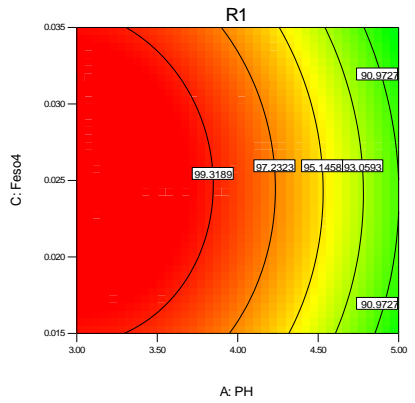
نمودار ۳ (ب)



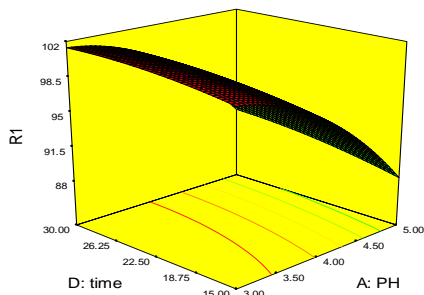
نمودار ۳ (الف)



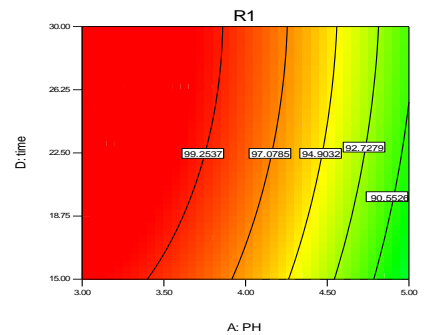
نمودار ۴ (ب)



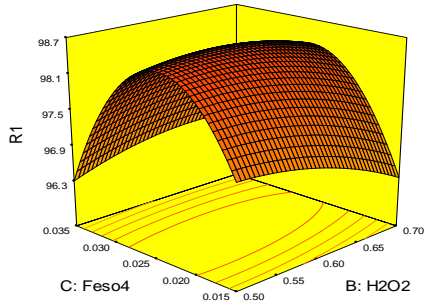
نمودار ۴ (الف)



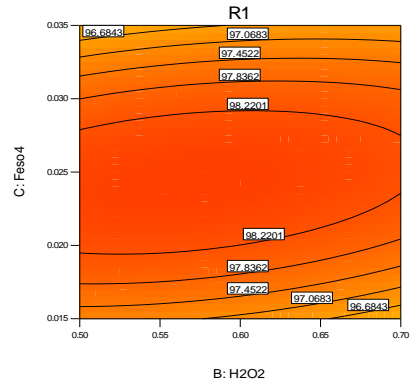
نمودار ۵ (ب)



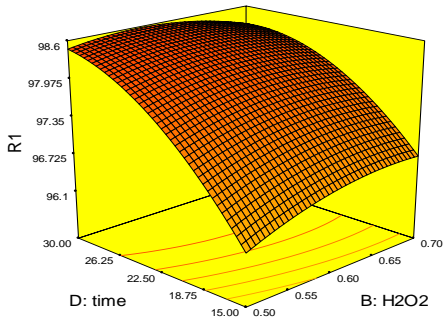
نمودار ۵ (الف)



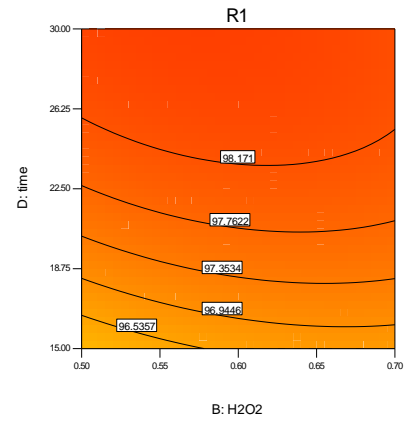
نمودار ۶ (ب)



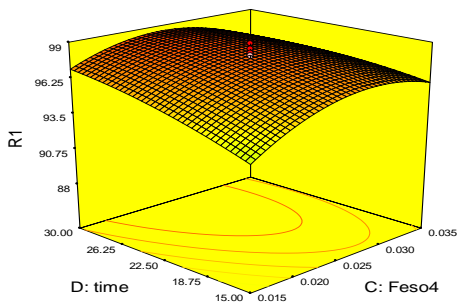
نمودار ۶ (الف)



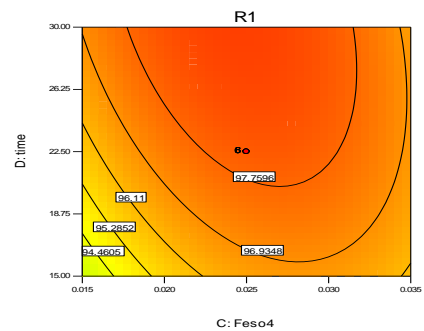
نمودار ۷ (ب)



نمودار ۷ (الف)



نمودار ۸ (ب)



نمودار ۸ (الف)

منابع

Fe/active carbon catalyst". *Appl Catal B Environ*, 2006, 65: 261–8.

[10] Carbajo, M., Beltran, F.J., Medina, F., Gimeno, O., Rivas, F.J. "Catalytic ozonation of phenolic compounds: the case of gallic acid". *Appl. Catal B- Environ*. 2006, 67: 177-86.

[11] Virendra K. Saharan, Dipak V. Pinjari, Parag R. Gogate, Aniruddha" Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview Overview, 2008.

[12] E.C.Martinez and G.D.Lopez"Adaptive optimal operation of the Fentons batch process for industrial waste water treatment".(2009).

[1] Bayramoglu, G., Arica, M.Y. "Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: horseradish peroxidase immobilized on magnetice beads". *J. Hazard Mater*, 2008, 164 (2-3): 148-155.

[2] Department for Environment, food and Rural Affairs (DEFRA). Soil Guideline values for Phenol Contamination. 2005.

[3] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L. "Technologies for the Removal of Phenol from Fluid Streams:A Short Review of Recent Developments". *J. H. Materials*, 2008, 160: 265-288.

[4] Lin, S.H., Cheng, M.J. "Adsorption of phenol and m-cholorophenol on organo bentonite sand repeated thermal regeneration". *J. Ind Engin Chemis*, 2001, 74 (9): 150-159.

[5] Nuhoglu, A., Yalcin, B. "Modelling of phenol removal in a batch reactor". *Process Biochemistry*, 2005, 40 (3-4): 1233-123.

[6] Hasanoğlu,A.,“ Removal of phenol from wastewaters using membrane contactors Comparative experimental analysis of emulsion pertraction”, *Desalination* 309 (2013) 171–180.

[7] Uçun,H., Yildiz,E., Nuhoglu ,A.,“ Phenol biodegradation in a batch jet loop bioreactor (JLB): Kinetics study and pH variation”, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2965–2971.

[8] Kitis, M., Karakaya, E., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Akcil, A. "Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide". *J. Water Res.*, 2005, 39: 1652-1662.

[9] Zazo, J.A, Casas, J.A, Mohedano, A.F, Rodriguez, J.J. "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a

Removal of phenol from Synthetic waste water by Fenton oxidation Method with response surface experimental design

Jalil Ebrahimi Askari, Mina Hosseini Sabzevari

Abstract:

The purpose of this study was removal of phenol from synthetic waste water by fenton oxidation method using Response Surface Method and Central Composite Design methods. The batch experiment was conducted to evaluate the effects of independent variables such as pH, Hydrogen peroxide concentration, iron(III)sulfate concentration, and contact time. For the experiment, Response Surface and Central Composite Design methods were applied to evaluate the effects of these variables. Analysis of variance (ANOVA) was used for statistical analysis. The optimum conditions for Removal of phenol were pH= 3, Hydrogen peroxide concentration= 0.5mol/l, iron(III)sulfate concentration = 0.035mol/l and contact time= 30 min that was obtained 99.9 percent. The verified model is Quadratic and R-squared value of this Study was obtained to be 0.9926, The R-Squared Adjusted was obtained to be 0.9847 and The Squared predicted R was obtained to be 0.9611

Keywords: Phenol, Fenton oxidation, Hydrogen peroxide, Response surface method, Central Composite Design.

تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن اکسید و بررسی کارایی آن در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی

سید رضا نبوی*، مهسا شمسی

۱- بابلسر، دانشگاه مازندران، گروه شیمی کاربردی

چکیده: گرافن اکسید و کامپوزیت‌های آن توجه گسترده‌ای را به عنوان یک جاذب جدید برای حذف انواع آلاینده‌های مختلف فلزات سنگین به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش، ابتدا نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید به روش پلیمریزاسیون در جای آنیلین در حضور نانو ورقه‌های گرافن اکسید تهیه شد. در ادامه کارایی آن در حذف کروم (VI) از محیط آبی، مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمون‌های طیف بین فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) جهت بررسی ساختار شیمیایی پلی آنیلین (PANI)، گرافن اکسید (GO) و نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید (PANI/GO) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) جهت بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت استفاده گردید. هدایت الکتریکی برای GO $0.380 S/m$ و برای PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO به ترتیب مقادیر $3.05 S/m$ و $3 S/m$ و $6/113$ بدست آمد. مطالعات اثر زمان تماس نشان داد که سنتتیک جذب در PANI/GO بسیار سریعتر از PANI خالص می‌باشد. به طوریکه نانوکامپوزیت PANI/GO قادر به حذف کروم (VI) تا $97/63$ درصد می‌باشد. مطالعات سنتتیک نشان داد که فرآیند حذف توسط نانوکامپوزیت PANI/GO، از مدل سنتتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی آنیلین، گرافن اکسید، کروم (VI)، جذب سطحی

(VI) یافت می‌شود. سازمان جهانی بهداشت سرطان‌زا بودن کروم (VI) را در انسان تایید کرده است. حداکثر مجاز توصیه شده برای این یون در آب آشامیدنی توسط موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، 0.1 میلی گرم در لیتر تعیین شده است. منابع صنعتی تولید کننده کروم (VI) عمدتاً شامل کارخانجات آلیاژی و ساخت فولاد، شستشوی فلزات، آبکاری، دباغی، چرم و سنتز رنگدانه و رنگرزی می‌باشد. کروم (VI) معمولاً در فاضلاب به فرم آنیون‌های کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) وجود داشته و به راحتی با استفاده از روش‌های معمولی رسوب نمی‌کند [۴۵].

۱- مقدمه

به دلیل رشد سریع صنعت، فلزات سنگین بیش از اندازه وارد محیط زیست شده‌اند که این امر تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است [۱]. فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های زیست محیطی هستند که مواجهه انسان با آنها از طریق آب و مواد غذایی، می‌تواند مسمومیت‌های مزمن و خطرناکی ایجاد کند. کروم (VI)، یکی از اکسیدان‌های سخت و جزء گروه مواد سرطان‌زا است [۲۳]. کروم از طریق نشت یا روش‌های دفع نادرست در محیط رها شده و به دو حالت اکسید شده‌ی کروم (III) و کروم

اولاد^۴ و نبوی^۵، بازده و ستیک حذف Cr(VI) را توسط فرم-های مختلف پلی آنیلین از جمله فیلم و پودر آن، در حالت‌های اکسیداسیون مختلف مورد مطالعه قرار دادند و بیان کردند که فرم پودر پلی آنیلین مؤثرتر است [۱۳]. ژانگ^۶ و همکارانش، پلی-آنیلین دوپه شده با سولفوریک اسید را سنتز و حداکثر میزان جذب کروم (VI) را ۹۵/۷۹ mg/g ارائه دادند [۱۴]. فرل^۷ و همکارانش، به بررسی فیلم پلی آنیلین به منظور احیای کروم (VI) پرداختند. نتایج نشان داد که فیلم پلی آنیلین عملکرد مطلوبی در احیای کروم دارد و ضخامت فیلم تأثیری بر راندمان آن ندارد [۱۵]. محققان با بررسی حذف سرب و آرسنیک با استفاده از نانوهیبریدهای گرافن اکسید و اکسید آهن منگنز، مشاهده کردند که گرافن اکسید کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارد [۱۶]. سی^۸ و همکاران، گرافن سولفون شده‌ای را سنتز کردند که در مقایسه با گرافن و گرافن اکسید، مکان‌های جذب بیشتری را برای جذب انواع مختلف فلزات سنگین نشان داده است [۱۷]. در این تحقیق، ابتدا نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید با پلیمریزاسیون آنیلین در حضور نانورقه‌های گرافن اکسید تهیه شد. سپس مشخصه‌یابی آن توسط روش‌های FTIR و TGA انجام شد، و در نهایت آزمایش حذف کروم (VI) توسط آن مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۱-۲ مواد اولیه

پودر گرافیت (شرکت مرک)، اسید سولفوریک غلیظ تجاری ۹۷-۹۵٪ (شرکت مرک)، اسید کلرید ۳۷٪ (شرکت مرک)، پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات (شرکت مرک)، آب دیونیزه، آب مقطر، آب اکسیژنه، آنیلین ۹۹٪ (شرکت آلد ریچ-تقطیر شده)، آمونیوم پراکسو دی سولفات (شرکت مرک)، متانول (شرکت مرک)، آمونیاک ۲۵٪ (شرکت مرک)

روش جذب سطحی به دلیل کارایی و کاربرد آسان، مقرون به صرفه بودن، قابلیت احیای جاذب و راندمان بالا، در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته و در مقایسه با سایر روش‌ها، روش مؤثرتری برای حذف کروم (VI) می‌باشد [۶ و ۷].

پلی آنیلین به علت هزینه‌ی کم، سنتز آسان، توانایی سنتز در مقیاس‌های بزرگ، پایداری محیطی بالا و شیمی اکسایش کاهش جالب توجه، یکی از گسترده‌ترین پلیمرهای رسانای مورد مطالعه می‌باشد. پلی آنیلین به سه حالت اکسیداسیون پرنیگر آنیلین^۱ (فرم کاملا اکسید شده)، امرالدین^۲ (فرم نیمه اکسید شده) و لکوامرالدین^۳ (فرم کاملا کاهش یافته) وجود دارد، که تنها فرم امرالدین، هادی الکتریسته و مهم‌ترین حالت پلی آنیلین می‌باشد. پلی آنیلین توانایی کاهش کروم (VI) به کروم (III) را دارد، لذا ظرفیت حذف بالایی را برای کروم از خود نشان می‌دهد. به علاوه به علت داشتن گروه‌های آمینوآمیید، مکان‌های فعال را برای جذب کروم (III) فراهم می‌کند [۸]. به منظور بهبود خواص جذبی پلی آنیلین از نانو مواد کربنی نظیر نانولوله‌های کربنی و گرافن، در بافت پلیمرها استفاده شده است [۹-۱۲].

این نانوموادهای کربنی خود به تنهایی نیز به علت مساحت سطح بالا و وجود گروه‌های عاملی، جاذب‌های قوی برای فلزات سنگین محسوب می‌شوند. گرافن آلوتروپ دویعدی کربن است و به علت خصوصیات منحصر به فرد نانو ساختارهای دویعدی خود از جمله: مساحت سطح ویژه بزرگ، رسانندگی بالا و پایداری عالی به طور گسترده‌ای به عنوان یک پرکننده عالی در بافت‌های پلیمری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هزینه تولید گرافن در مقایسه با سایر نانوموادهای کربنی کم است، بنابراین در جامعه علمی در بررسی جنبه‌های مختلف از جمله اصلاح سطح گرافن پیشرفت زیادی داشته‌اند. در بین جاذب‌ها، نانو صفحه‌های گرافن اکسید که یک گرافن اصلاح شده می‌باشد، به علت حضور چندین گروه عاملی در سطح خود برای جذب سطحی بسیار مفید و مؤثر عمل می‌کند [۷].

⁵ Nabavi

⁶ Zhang

⁷ Farrell

⁸ Si

¹ Pernigraniline base (PB)

² Emeraldine base (EB)

³ Leucoemeraldine base (LB)

⁴ Olad



شکل ۱- گرافن اکسید تهیه شده از روش هامر اصلاح شده

۲-۴ سنتز پلی آنیلین (PANI)

۲۰ ml آنیلین تقطیر شده با ۱۳/۱۳ ml هیدروکلرید اسید ۱/۷M مخلوط و به وسیله آب مقطر به حجم ۲۵۰ ml رسانده شد. برای ساخت محلول آغازگر نیز، ۴۵/۶g آمونیوم پروکسود دی سولفات با ۱۳/۱۳ ml هیدروکلرید اسید ۱/۷M مخلوط و به وسیله آب مقطر به حجم ۲۵۰ ml رسانده و در دمای زیر صفر نگه داشته شد. محلول آنیلین، درون ظرف مورد نظر ریخته شد و در حمام یخ و نمک قرار گرفت تا دمای آن به زیر صفر درجه سانتیگراد رسید. در این لحظه محلول آغازگر تهیه شده به آرامی و قطره ای همراه با همزدن به مدت ۳ ساعت به محلول اضافه گردید و رنگ محلول به سبز تیره تغییر پیدا کرد. پس از اتمام آغازگر، محلول به مدت نیم ساعت در دمای اتاق همزده شد و سپس توسط خلاء صاف و رسوب حاصل چندین بار با آب دیونیزه تا روشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو داده شد. رسوب جمع آوری و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردید [۱۹]. برای آندوپه کردن پلی آنیلین حاصل، ۱۰g از رسوبات خشک شده، به ۲۵۰ ml آمونیاک ۱/۷M اضافه گردید و برای بدست آوردن محصولی خنثی به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس محلول تحت شرایط خلاء صاف و رسوبات چندین بار با آب مقطر تا روشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو

۲-۲ دستگاهها

دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico-4802، سانتریفیوژ مدل RST32، اولتراسونیک مدل DT31H با توان ۳۰/۲۴۰ W، pH متر مدل Knick-766، ترازوی دیجیتالی مدل CPA3235، همزن مکانیکی مدل KQPS.22، همزن مغناطیسی مدل RET B، دستگاه اندازه گیری هدایت الکتریکی روش چهار نقطه ای، FTIR مدل Vector22، آون مدل D91107، TGA مدل STA 504

۲-۳ سنتز گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید با استفاده از روش اصلاح شده هامر به صورت زیر تهیه گردید: ۳g پودر گرافیت به ۶۹ ml اسید سولفوریک غلیظ قرار گرفته در حمام یخ اضافه شد، سپس ۱/۵g سدیم نترات به محلول اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ همزده شد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه ۹g پتاسیم پرمنگنات همراه با همزدن به آرامی به محلول اضافه شد. در این مرحله رنگ محلول از سیاه به زرد-سبز لجنی تغییر پیدا کرد. محلول در دمای اتاق به مدت ۷ ساعت همزده شد. در این مرحله رنگ محلول به سیاه تغییر رنگ داد. در ادامه ۹g پتاسیم پرمنگنات اضافه طی یک ساعت به آرامی به محلول قرار گرفته در دمای اتاق اضافه و مخلوط غلیظ و چسبناکی ایجاد گردید. محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد و رنگ آن به قهوه ای روشن تغییر پیدا کرد. ۴۰۰ ml آب دیونیزه سرد شده به آرامی طی ۱ ساعت همراه با همزدن به محلول اضافه گردید. محلول از قهوه ای روشن به قرمز-قهوه ای تغییر رنگ داد. بعد از گذشت نیم ساعت ۶ ml آب اکسیژنه برای کاهش یون های MnO_4^- باقی مانده اضافه و ۲۴ ساعت همزده شد. محلول زرد رنگ بدست آمده، سانتریفیوژ گردید. سپس رسوب حاصل با آب دیونیزه برای رسیدن به pH خنثی شسته شد. در آخر رسوب بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت دمای ۴۰ درجه قرار گرفت تا کاملاً خشک و به صورت پودری درآمد (شکل ۱) [۱۸].

همراه با همزدن به مدت ۳ ساعت به محلول GO و آنیلین اضافه گردید، رنگ مخلوط به سبز تیره تغییر پیدا کرد. پس از اتمام آغازگر، محلول به مدت یک شب در دمای اتاق همزده شد. محلول حاصل سانتیفیوژ و با آب دیونیزه شستشو داده شد. رسوب حاصل جمع آوری و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

برای آندوپه کردن کامپوزیت، تمام رسوبات بدست آمده به ۲۵۰ ml آمونیاک ۱M اضافه گردید و برای بدست آوردن محصولی خنثی به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس محلول تحت شرایط خلاء صاف و رسوبات چندین بار با آب مقطر تاروشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو داده شدند. رسوبات به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

برای دوپه کردن کامپوزیت تمام پودر حاصل از کامپوزیت آندوپه شده، به ۲۰۰ ml هیدروکلرید اسید ۱M اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس محلول همراه با خلاء صاف و رسوبات با متانول (۱۵۰ ml) شستشو داده شدند و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردیدند (شکل ۳).



شکل ۳- نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن اکسید

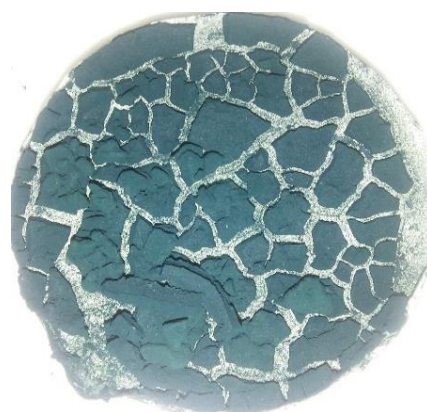
۳- نتایج و بحث

۳-۱ مطالعات FTIR

شکل ۳(a-c) به ترتیب طیف‌های FTIR مربوط به GO، PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO را نشان می‌دهد. فراوانی

و به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

برای دوپه کردن پلی آنیلین، مقدار ۲g از پودر پلی آنیلین آندوپه شده، به ۲۰۰ ml هیدروکلرید اسید ۱M اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس محلول همراه با خلاء صاف و رسوب حاصل با متانول (۱۵۰ ml) شستشو و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (شکل ۲).



شکل ۲- پلی آنیلین سنتزی

۵-۲ سنتز نانوکامپوزیت (PANI/GO)

مقدار ۰/۵g گرافن اکسید به ۱۵۰ ml هیدروکلرید اسید ۱M قرار گرفته در حمام اولتراسونیک، اضافه شد (افزایش GO به منظور پخش شدن مؤثر ۱۵ دقیقه به طول انجامید). محلول به مدت ۴۵ دقیقه دیگر به طور متناوب در حمام اولتراسونیک قرار گرفت، سپس محلول را از حمام در آورده و ۱g مونومر آنیلین (۰/۹۸ ml) به آن اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به شدت همزده شد.

محلول گرافن اکسید و آنیلین درون ظرف مورد نظر ریخته شد و در حمام یخ و نمک قرار گرفت تا دمای آن به زیر صفر درجه سانتی گراد رسید. وقتی که دمای محلول به زیر صفر درجه سانتی گراد رسید، محلول آغازگر تهیه شده به آرامی و قطره‌ای

۲-۳ مطالعات TGA

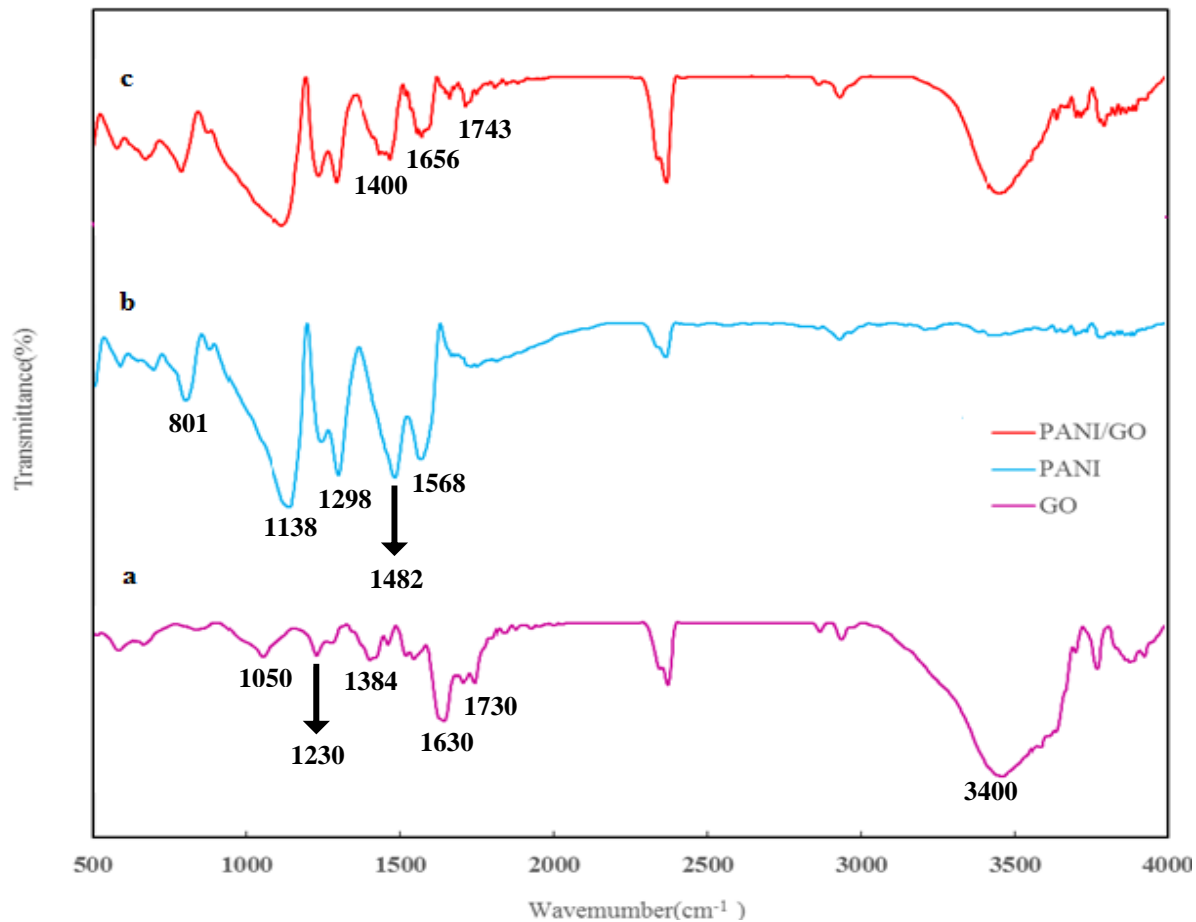
جهت بررسی خواص حرارتی نمونه‌های تهیه شده، از آنالیز TGA در بازه‌ی دمایی $25-600^{\circ}\text{C}$ و با سرعت $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ استفاده شد. شکل ۵، نمودار TGA مربوط به نمونه‌های GO، PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO را نشان می‌دهد. کاهش وزن ابتدایی مشاهده شده برای GO در محدوده‌ی $150-500^{\circ}\text{C}$ مربوط به تبخیر آب موجود در سطح و بین لایه‌های آن می‌باشد. در محدوده‌ی $200-300^{\circ}\text{C}$ ، تغییرات مربوط به از دست دادن گروه‌های اپوکسید و در $300-500^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به از دست دادن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل می‌باشند. در بالای 500°C ، کاهش وزن در ارتباط با کربن ناپایدار باقی مانده در ساختار تجزیه گروه‌های عاملی اکسیژنداری همچون کتون در ساختار اصلی، برای تولید CO و CO_2 می‌باشد [۲۶-۲۸].

برای PANI خالص (۵b)، کاهش وزن تدریجی تا محدوده‌ی دمایی 100°C به علت آیزدایی و پروتون‌زدایی آن رخ داده است. ناحیه $100-250^{\circ}\text{C}$ ، پایداری حرارتی پلیمر را نشان می‌دهد و پس از آن کاهش وزن پیوسته در $250-600^{\circ}\text{C}$ ، به علت تجزیه پلیمر رخ داده است [۲۹ و ۳۰].

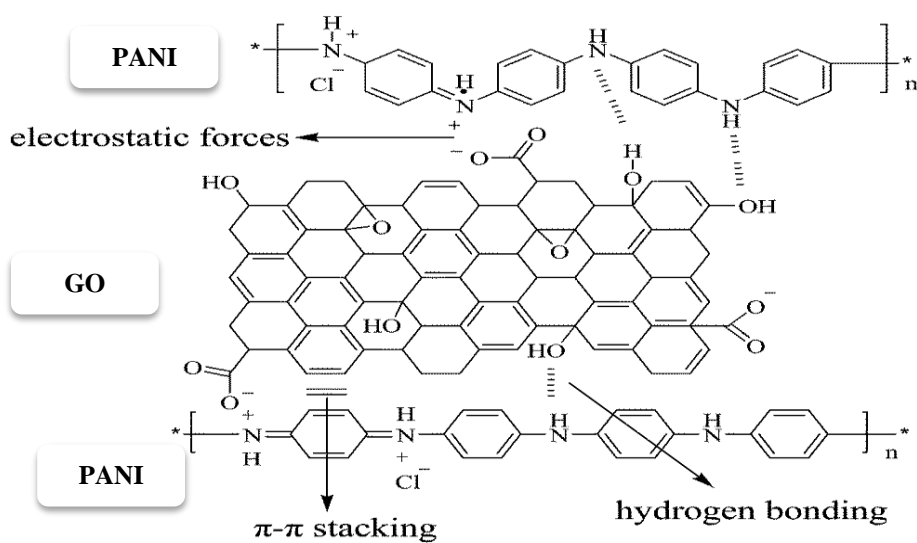
در نانوکامپوزیت PANI/GO (۵c)، کاهش وزن تدریجی تا محدوده‌ی دمایی 100°C به علت از دست دادن رطوبت ایجاد شده است. سپس در $100-300^{\circ}\text{C}$ ، گروه‌های عاملی اکسیژندار موجود در GO از ساختار نانوکامپوزیت کاهش می‌یابند و بعد از 300°C ، PANI در نانوکامپوزیت شروع به تجزیه می‌کند [۳۱-۳۳]. با توجه به شکل می‌توان گفت که نانوکامپوزیت پایداری حرارتی مناسبی دارد.

گروه‌های عاملی اکسیژندار از مشخصه GO است. پیک‌های موجود در اعداد موجی 1050 ، 1230 ، 1384 ، 1630 و 1730 cm^{-1} به ترتیب به C-O-C ارتعاشی کششی، C-OH کششی، O-H گروه C=O، C=C کششی و C=C کششی ارتعاشی از گروه -COOH مربوط می‌شوند. پیک پهن و شدید مربوط به O-H کششی ارتعاشی در 3400 cm^{-1} نشان می‌دهد که GO دارای مقدار زیادی مولکول‌های آب جذب شده در سطح می‌باشد. وجود این گروه‌های عاملی شامل اکسیژن، حتی گروه C=C تبدیل گرافیت به گرافن اکسید را تایید کرده‌اند [۲۳ و ۲۲]. برای PANI خالص پیک‌های جذب قوی مربوط به کشش حلقه کونونوئید (C=N) ظاهر شده در 1568 cm^{-1} و حلقه‌های بنزنوئیدی (C-C) ظاهر شده در 1482 cm^{-1} مشهود است. پیک ظاهر شده در 1298 cm^{-1} مربوط به C-N کششی آمین آروماتیک نوع دوم است. C-H خمشی آروماتیک در صفحه در محدوده‌ی 1138 cm^{-1} و C-H خمشی آروماتیک بیرون از صفحه در محدوده‌ی 801 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. با توجه به شکل ۳c، طیف FTIR نانوکامپوزیت PANI/GO تقریباً شبیه به طیف PANI (شکل ۳b) می‌باشد. پیک‌های جذبی گروه آمید برای نانوکامپوزیت در 1656 cm^{-1} مشاهده شده است، که این آمیداسیون بین گروه‌های اسیدی کربوکسیلیک GO و گروه‌های آمینو در آنیلین را نشان می‌دهد. همچنین پیک جذبی گروه‌های C=O از 1730 cm^{-1} به 1743 cm^{-1} انتقال قرمز^۱ داشته‌اند. پیک در 1568 cm^{-1} در PANI، به محدوده‌ی 1400 cm^{-1} در نانوکامپوزیت انتقال پیدا کرده است [۲۴ و ۵]. برهمکنش بین GO و PANI ترکیبی از برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های II-II می‌باشد [۲۵]. شکل ۴ شمایی از این برهمکنش‌ها را نشان می‌دهد.

¹ Red shift



شکل ۳- طیف‌های FTIR (a) GO، (b) PANI و نانو کامپوزیت (c) PANI/GO

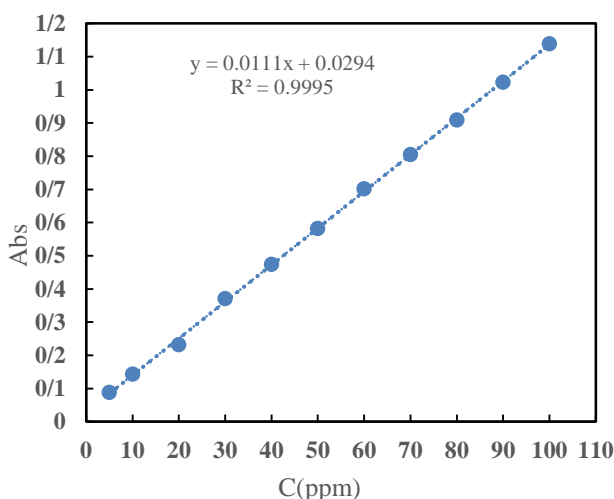


شکل ۴- حالت‌های پیشنهادی برای ترکیب شدن گرافن اکسید با پلی آنیلین برای تشکیل نانو کامپوزیت [۲۵]

صفحات GO چرخش ساختمان پلیمری را محدود می کند، که این نقش مهمی را در بهبود هدایت ایفا می کند [۳۴].

۳-۴ مطالعات جذب کروم (VI)

برای رسم نمودار کالیبراسیون، ابتدا محلول های استاندارد ۵-۱۰۰ ppm از محلول دی کرومات پتاسیم تهیه شدند و طول موج بیشینه آنها با استفاده از دستگاه UV-VIS، در ۳۵۰/۵ nm ثبت شد. شکل ۷ نمودار کالیبراسیون رسم شده با استفاده از محلول های استاندارد را نشان می دهد. با توجه به شکل، نمودار دارای ضریب همبستگی بالایی (۰/۹۹۹۵) است. بالا بودن این کمیت نشان دهنده رفتار خطی جذب-غلظت در محدوده ذکر شده است.

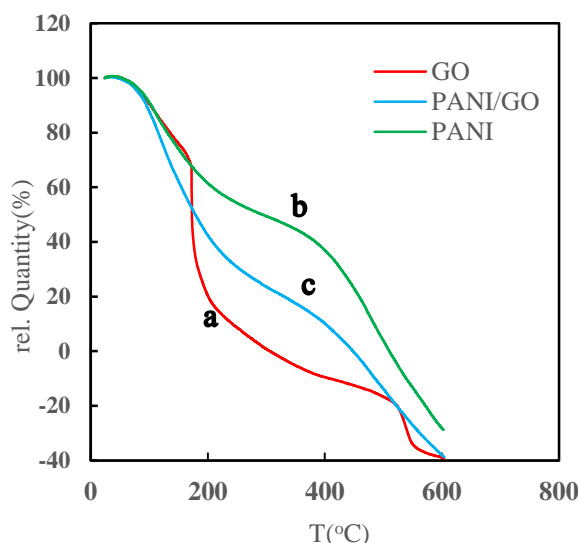


شکل ۷- نمودار کالیبراسیون دی کرومات پتاسیم در غلظت های مختلف

۳-۴-۱ اثر زمان تماس

جذب کروم (VI) وابسته به زمان برای PANI و PANI/GO، با افزایش ۵۰ mg جذب در ۱۰۰ ml محلول ۱۰۰ ppm دی کرومات پتاسیم در pH=۳، در دمای محیط و زمان همزدن min ۱۲۰-۰، با استفاده از معادله (۲) محاسبه و مورد مطالعه قرار گرفت.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (2)$$



شکل ۵- منحنی های TGA برای سه نمونه (a) GO، (b) PANI و نانوکامپوزیت (c) PANI/GO

۳-۳ مطالعات هدایت الکتریکی

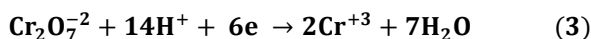
برای تعیین میزان هدایت الکتریکی هر یک از نمونه ها و مقایسه آنها باهم، هدایت آنها با استفاده از دستگاه هدایت سنج اندازه گیری و ثبت شد. به این صورت که نمونه های مورد نظر به صورت قرص تهیه شدند، سپس با اعمال جریان و ثبت ولتاژ خروجی، مقدار هدایت با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{3.14(d)} \cdot \frac{I}{V} \quad (1)$$

در این رابطه d قطر قرص برابر با ۱/۳ cm، I میزان جریان اعمالی به دستگاه بر حسب mA و V مقدار ولتاژ خوانده شده از دستگاه بر حسب mV می باشد.

برای GO، هدایت کم ۰/۳۸۰ S/m محاسبه شد و همچنین برای PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO به ترتیب مقادیر S/m ۳/۰۰۵ و ۶/۱۱۳ بدست آمد. این نتایج نشان دادند که هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت در مقایسه با GO و یا PANI افزایش یافته است. این افزایش قابل توجه در هدایت نانوکامپوزیت، ممکن است به انباشتگی $\Pi-\Pi$ بین ساختمان پلیمر با صفحات GO مرتبط باشد. علاوه بر این، پلیمریزاسیون روی سطح و منافذ

با توجه به حضور کروم (III) در محیط، مکانیسم حذف کروم توسط پلی آنیلین ترکیبی از جذب سطحی و احیای کروم می‌باشد. PANI بخشی از کروم (VI) را احیا کرده و به کروم (III) تبدیل نموده (رابطه ۳) و سپس کروم (III) و کروم (VI) احیا نشده جذب می‌شوند. جذب سطحی به دلیل وجود سایت‌های نیتروژن (-NH) در پلی آنیلین صورت می‌گیرد. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در مدار S^2P^3 می‌تواند با بار مثبت کروم (VI) و کروم (III) پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آنها را جذب کند [۱۳].



۲-۴-۳ مطالعات سنتیکی

جهت تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی مواد بر روی جاذب‌ها، دو مدل سنتیکی شبه درجه اول (رابطه ۴) و شبه درجه دوم (رابطه ۵) مورد مطالعه قرار گرفت، که به ترتیب از روابط زیر بیان می‌شوند [۳۶ و ۳۵]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

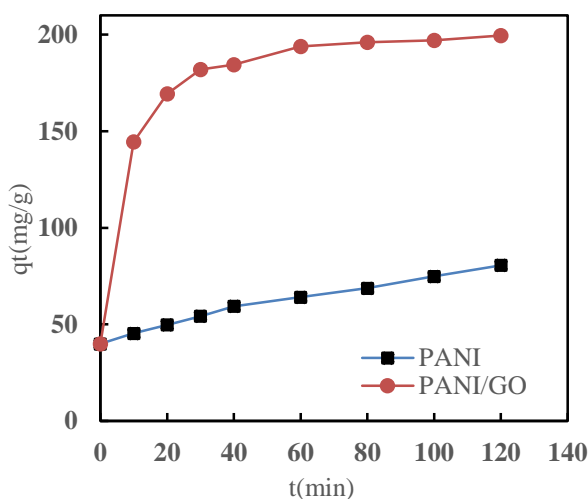
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

q_t (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان t ، q_e (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل، k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت شبه مرتبه اول و k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم می‌باشند. شکل‌های ۱۰ و ۱۱، به ترتیب مدل‌های سنتیکی بدست آمده‌ی شبه درجه اول و شبه درجه دوم را بررسی می‌کنند. همچنین پارامترهای بدست آمده از این معادلات در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

با توجه به داده‌های بدست آمده، می‌توان گفت که داده‌های تجربی به طور مناسب‌تری با مدل سنتیکی شبه درجه دوم تطبیق یافته‌اند.

در این معادله، q_t (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان t ، C_0 (mg/l) غلظت اولیه محلول کروم، C_t (mg/l) غلظت محلول کروم در هر لحظه، V (L) حجم اولیه محلول کروم و m (g) جرم جاذب می‌باشند.

همانطور که در نمودار شکل ۷ مشاهده می‌شود، سنتیك جذب در PANI/GO بسیار سریعتر از PANI خالص است و زودتر به تعادل رسیده است. هرچه زمان تعادل جذب کمتر باشد، جاذب عملکرد مطلوب‌تری خواهد داشت [۵]. نتایج تجربی هم به خوبی نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت عملکرد مطلوب‌تری دارد. زمان بهینه به منظور جداسازی کروم برای نانوکامپوزیت ۱۲۰ دقیقه می‌باشد، البته بخش قابل توجهی از کروم در چند دقیقه اول جدا می‌شود



شکل ۷- نمودار ظرفیت جذب- زمان جذب برای یون کروم شش ظرفیتی توسط PANI و PANI/GO

در این راستا میزان حذف یون کروم (VI) از محلول دی کرومات پتاسیم، تحت شرایط ذکر شده در آزمایشات زمان تماس، توسط PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

PANI خالص بعد از گذشت ۱۲۰ min تنها قادر است یون کروم را ۲۴/۶ درصد حذف کند در حالی که نانوکامپوزیت PANI/GO، توانسته بعد از گذشت ۱۲۰ min یون کروم را به میزان ۹۷/۶۳ درصد حذف کند. این نتایج نشان دهنده‌ی حذف موفقیت آمیز کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت PANI/GO با استفاده از پلیمریزاسیون آنیلین در حضور GO تهیه شد و به منظور حذف کروم (VI) از محیط آبی استفاده گردید. مطالعات FTIR نشان داد که برهمکنش‌های بین گروه‌های عاملی GO و PANI در ساختار نانوکامپوزیت وجود دارد. مطالعات TGA نشان داد که نانوکامپوزیت از پایداری حرارتی مناسبی برخوردار است. حضور نانورقه‌های GO، سبب افزایش هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت PANI/GO شده به طوری که هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به PANI دارد. همچنین مطالعات حذف کروم (VI) نشان داد که نانوکامپوزیت قابلیت حذف ۹۷/۶۳ درصد از کروم (VI) از محیط آبی را دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب قوی در فرآیندهای تصفیه فاضلاب مدنظر قرار گیرد.

منابع

[1] Ngah, W. W., & Hanafiah, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresource technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.

[2] Shahmohammadi Heydari Z., Moazed H., Jafarzadeh Haghighifard NE., Haghighat Jou P., Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk. *Water and Wastewater*, 2008, 19(3):27-33.

[۳] Wang, P., & Lo, I. M., Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr (VI) removal from contaminated water, *Water research*, 2009, 43(15), 3727-3734.

[۴] Rahmani, A., Norozi, R., Samadi, M. T., & Afkhami, A., Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles, *Iranian Journal of Health and Environment*, 2009, (2): 67-74.

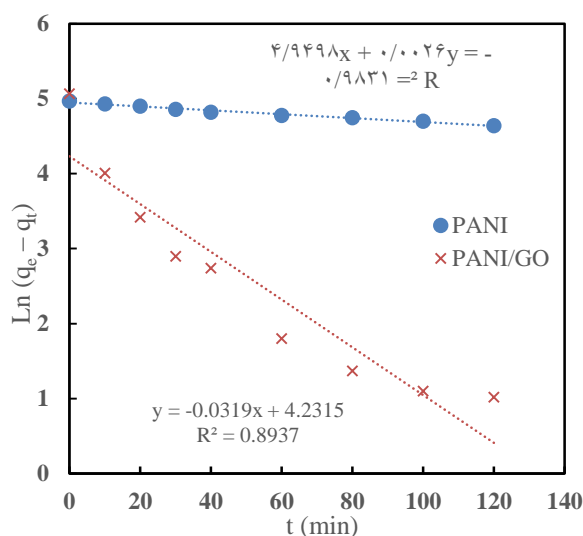
[5] Harijan, D. K., & Chandra, V., Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3): 3006-3012.

[6] Malkoc, E., & Nuhoglu, Y., Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory

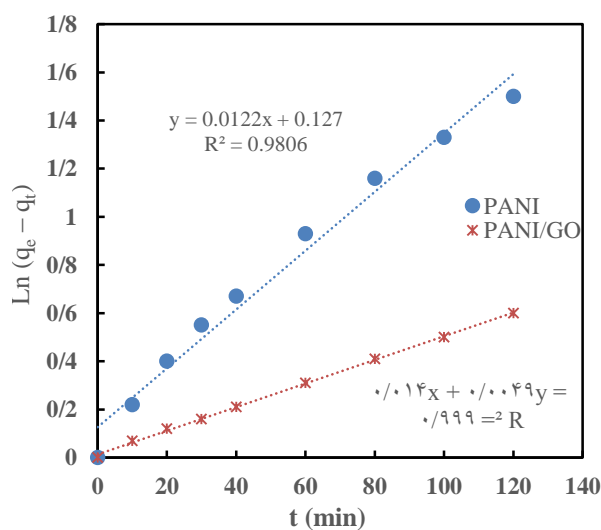
جدول ۱ - مطالعات سنتیکی برای جذب کروم شش ظرفیتی توسط

PANI و PANI/GO

	سنتیک شبه مرتبه اول			سنتیک شبه مرتبه دوم		
	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²
PANI	۱۴۱/۱۴	۰/۰۰۲۶	۰/۹۸۳۱	۸۱/۹۶	۱/۱۷× ۱۰ ^{-۳}	۰/۹۸۰۶
PANI/GO	۶۸/۸۲	۰/۰۳۱۹	۰/۸۹۳۷	۲۰۴/۰۸	۲/۴۰× ۱۰ ^{-۳}	۰/۹۹۹



شکل ۸- مدل سنتیکی شبه درجه اول



شکل ۹- مدل سنتیکی شبه درجه دوم

- [17] Si, Y., & Samulski, E. T., Synthesis of water soluble grapheme, *Nano letters*, 2008, 8(6): 1679-1682.
- [18] Yang, A., Li, J., Zhang, C., Zhang, W., & Ma, N., One-step amine modification of graphene oxide to get a green trifunctional metal-free catalyst. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 443-450.
- [19] Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in polymer science*, 2009, 34(8): 783-810.
- [20] Kanwal, F., Gul, A., & Jamil, T., Synthesis of acid doped conducting polyaniline, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2007, 29(6): 553-557.
- [21] Elnaggar, E. M., Kabel, K. I., Farag, A. A., & Al-Gamal, A. G., Comparative study on doping of polyaniline with graphene and multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2017, 7(1): 75.
- [22] Manivel, P., Dhakshnamoorthy, M., Balamurugan, A., Ponpandian, N., Mangalaraj, D., & Viswanathan, C., Conducting polyaniline-graphene oxide fibrous nanocomposites: preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Rsc Advances*, 2013, 3(34): 14428-14437.
- [23] Song, J., Wang, X., & Chang, C. T., Preparation and characterization of graphene oxide, *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [24] Zheng, J., Ma, X., He, X., Gao, M., & Li, G., Praparation, characterizations, and its potential applications of PANi/graphene oxide nanocomposite, *Procedia Engineering*, 2012, 27: 1478-1487.
- [25] Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X., Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline, *ACS applied materials & interfaces*, 2010, 2(3): 821-828.
- [26] Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanapratvat, P., Boonchompoo, W., & Buasri, A., Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
- [27] Najafi, F., & Rajabi, M., Thermal gravity analysis for the study of stability of graphene oxide-glycine nanocomposites, *International Nano Letters*, 2015, 5(4): 187.
- waste, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1): 120-128.
- [7] Sheshmani, S. H., Arab F. M., & Amini, R., Iron (III) hydroxide/grapheme oxide nano composite and investigation of lead adsorption, *Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC)*, 2013, 6(4):17-23.
- [8] Najim, T. S., & Salim, A. J., Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr (VI) and phosphate ions removal from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.
- [9] Liu Y., Chen L., Li Y., Wang P., Dong Y, Synthesis of magnetic polyaniline/graphene oxide composites and their application in the efficient removal of Cu (II) from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 825-834.
- [10] Moayeri A., Ajji A., Fabrication of polyaniline/poly (ethylene oxide)/non-covalently functionalized graphene nanofibers via electrospinning, *Synthetic Metals*, 2015, 200: 7-15.
- [11] Harijan D., Chandra V., Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4 (3): 3006-3012.
- [12] Liu L., Yang J., Jiang Y., Huang Y., Meng Q., The structure characteristic and electrochemical performance of grapheme/polyaniline composites. *Synthetic Metals*, 2013, 170: 57-62.
- [13] Olad, A., & Nabavi, R., Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr (VI) in water, *Journal of hazardous materials*, 2007, 147(3): 845-851.
- [14] Zhang, R., Ma, H., & Wang, B., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using polyaniline doped with sulfuric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(20): 9998-10004.
- [15] Farrell, S. T., & Breslin, C. B., Reduction of Cr (VI) at a polyaniline film: influence of film thickness and oxidation state, *Environmental science & technology*, 2004, 8(17): 4671-4676.
- [16] Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M. A. R., & Sood, A. K., Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water, *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(20): 17426-17436.

- [28] Song, J., Wang, X., & Chang, C. T., Preparation and characterization of graphene oxide, *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [29] Bedre, M. D., Basavaraja, S., Salwe, B. D., Shivakumar, V., Arunkumar, L., & Venkataraman, A., Preparation and characterization of Pani and Pani-Ag nanocomposites via interfacial polymerization, *Polymer Composites*, 2009 30(11): 1668-1677.
- [30] Baniasadi, H., SA, A. R., Mashayekhan, S., & Ghaderinezhad, F., Preparation of conductive polyaniline/graphene nanocomposites via in situ emulsion polymerization and product characterization. *Synthetic, Metals*, 2014, 196: 199-205.
- [31] Riaz, A., Usman, A., Faheem, M., Hussain, Z., Khan, A. N., & Soomro, S., Effect of Polymerization of Aniline on Thermal Stability, Electrical Conductivity and Band Gap of Graphene Oxide/PolyanilineNanocomposites, *Int. J. Electrochem. Sci*, 2017, 12: 1785-1796.
- [32] Imran, S. M., Kim, Y., Shao, G. N., Hussain, M., Choa, Y. H., & Kim, H. T., Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization, *Journal of materials science*, 2014, 49(3).
- [33] Kumar, N. A., Choi, H. J., Shin, Y. R., Chang, D. W., Dai, L., & Baek, J. B., Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors, *ACS nano*, 2012, 6(2): 1715-1723.
- [34] Konwer, S., Guha, A. K., & Dolui, S. K., Graphene oxide-filled conducting polyaniline composites as methanol-sensing materials, *Journal of Materials Science*, 2012, 1-11.
- [35] Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Research*, 2001, 35(3): 613-618.
- [36] Ho, Y. S., Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of hazardous materials*, 2006, 136(3): 681-689.

Preparation and Characterization of Polyaniline/Graphene Oxide Nanocomposite and Assessment of its Efficiency Removal of Chromium (VI) from Aqueous Media

Seyyed Reza Nabavi ^{a*}, Mahsa Shamsi

^a Department of Applied Chemistry, University of Mazandaran, Babolsa, Iran

Abstract:

Graphene oxide (GO) and its composites have attracted widespread attention as a new absorbent to remove various pollutants of heavy metals from aqueous media. In this research, Polyaniline/Graphene Oxide (PANI/GO) was prepared by in situ polymerization of aniline in presence of GO nanosheets. Then the efficiency of prepared nanocomposite was assessed for removal of chromium (VI). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to investigate the chemical structure of PANI, GO and PANI/GO and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) was applied to study the thermal properties of prepared materials. The electrical conductivity was measured for GO, PANI and PANI/GO nanocomposite. The corresponding values were 0/380 S/m, 3/005 S/m and 6/113 S/m for GO, PANI and PANI/GO respectively. effects of contact time showed that the kinetic absorption in PANI/GO is much faster than pure PANI. As the PANI/GO nanocomposite is able to remove chromium (VI) up to 97.63%. Kinetic studies showed that removal of Cr (VI) by PANI/GO nanocomposite follows pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: Nanocomposites, polyaniline, graphene oxide, chromium (VI), Adsorption

*Corresponding author: srnabavi@umz.ac.ir

سنتر و خصوصیت سنجی نانوذرات مغناطیسی CS/TPP و استفاده از آن به عنوان سیستم دارو رسان

محمد حسین احمدی ازغندی^{۱*}، محمد حسن امیدی^۲، جواد عزیزی^۳

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، گچساران ۷۵۸۱۳-۵۶۰۰۱، ایران.

۲- دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

چکیده: با ترکیب مزایای نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) و کمپلکس های بین پلیمری، ما یک نانوحامل جدیدی را که ترکیبی از چیتوسان/ تری پلی فسفات/ Fe_3O_4 (CS/TPP/ Fe_3O_4) است را سنتز کردیم. سپس داروی آدرمایسین بر روی CS/TPP/ Fe_3O_4 نانوکامپوزیت بارگذاری شد و خواص فیزیکی شیمیایی این نانوذرات به وسیله XRD، SEM، TEM و FTIR توصیف گردید. در بخش دوم بعد از تعیین کارایی داروی لود شده، رهایش برون تنی دارو با استفاده از طیف سنجی ماوراء بنفش در بافر با pH = ۴/۲ (pH سلول های سرطانی) مورد آزمایش قرار گرفت. علاوه بر این سینتیک رهایش بوسیله مدل های سینتیکی مختلف نیز مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: کمپلکس های بین پلیمری؛ چیتوسان؛ دارورسانی؛ آدرمایسین.

مقدمه

بشر امروزی حتی با وجود پیشرفت های قابل تحسین در قرن اخیر بازهم در تلاش برای فائق آمدن بر مشکلاتی مانند بیماری-ها و سرطان ها می باشد. آمارها نشان می دهد که در کشورهای در حال توسعه سرطان، بیماری های قلبی و بیماری های تنفسی از اصلترین عوامل مرگ و میر می باشد. اگرچه تلاش های و تحقیقات زیادی در این زمینه در حال انجام است. یکی از این تلاش ها، معرفی و توسعه سیستم های دارورسان جهت انتقال دارو یا عامل بیولوژیکی به بافت هدف به صورت گزینشی و ایستا می باشد. داروهای معرفی و تولید شده کنونی در حین کارایی بالا در درمان، سبب عوارض جانبی در سایر بافت نیز می شود. بنابراین استفاده از سیستم ها و راهکارهایی که بتواند دارو را به صورت دست نخورده و بدون ایجاد عوارض در بافت های سالم به نقطه مورد نظر برساند، بسیار با اهمیت می باشد.

هنگامی که برهمکنش های بین پلیمرها در یک محلول از برهمکنش پلیمر- حلال فزونتر باشد، کمپلکس های بین پلیمری تشکیل خواهند شد. کمپلکس های بین پلیمری از طریق برهمکنش بین مولکولی از دو پلیمر مجزا (از طریق نیروهای پیوندی ثانویه) تشکیل می شوند. این ترکیب بدست آمده معمولاً به صورت رسوب در محلول ظاهر می شود. به همین خاطر تشکیل رسوبات در مخلوط دو یا چند محلول پلیمری بیانگر وجود واکنش بین پلیمری قویست. مطالعه فرآیند های تشکیل کمپلکس برای پیدا کردن کاربرد های جدید برای کمپلکس- های جدید بعنوان موادی که خاصیت های فیزیکی و شیمیایی و عاملی ویژه و متفاوت با پلیمرهای اولیه را از خود نشان می دهند، بطور گسترده ای در دست بررسی است [۱].

سازی، قرص نمونه‌ها آماده و سپس توسط دستگاه FTIR مدل (Tensor 27) ساخت شرکت Bruker طیف‌گیری انجام گرفت. برای بررسی توزیع یکنواختی اندازه‌ی نانوذرات و تعیین مورفولوژی نانوذرات سنتز شده قبل از پوشش‌دار کردن، بعد از پوشش‌دار کردن و بارگذاری دارو از میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. برای این منظور از دستگاه FE-SEM مدل Hitachi S-4160 و همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل CM120 ساخت شرکت Philips استفاده گردید. به منظور بررسی رهائش دارو از نانوذرات حامل دارو از دستگاه‌های طیف‌سنجی مری و سانتریفیوژ استفاده شد.

آزمایش‌های انجام شده

این پروژه را در سه مرحله می‌توان تقسیم‌بندی کرد:

الف) سنتز نانوذرات اکسید آهن به روش رسوبی - کاهشی و شناسایی آن با طیف‌سنجی‌های XRD، FE-SEM و FTIR؛ ب) پوشش‌دادن نانوذرات اکسید آهن با استفاده از کمپلکس بین پلیمری چیتوسان/تری پلی فسفات و بارگذاری داروی آدریامایسین و خصوصیت‌سنجی آن؛ ج) بررسی رهائش دارو و تعیین سینتیک و مکانیسم رهائش دارو

سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتیت

نانوذرات مغناطیسی براساس کارهای پژوهشی قبلی نویسندگان این مقاله سنتز و تهیه گردید [2].

تهیه و آماده‌سازی کمپلکس بین پلیمری به روش ژل

شدن یونی

۳۰ میلی لیتر از محلول چیتوسان (1mg/ml) را درون بالنی ریخته و به آن ۱۵ میلی لیتر تری پلی فسفات به صورت قطره قطره اضافه شد. پس از مدت زمان کوتاهی رنگ محلول شیری می‌گردد، که نشان دهنده‌ی تشکیل کمپلکس چیتوسان با تری پلی فسفات است (محلول با پیشرفت فرآیند ژل شدن یونی به تدریج به سمت کلوئیدی شدن پیش می‌رود. محلول کلوئیدی حاصل شامل نانو ذرات چیتوسان است). کمپلکس ایجاد شده با استفاده از صافی سرسرنگی با منافذی با قطر ۰/۲ میکرومتر و از

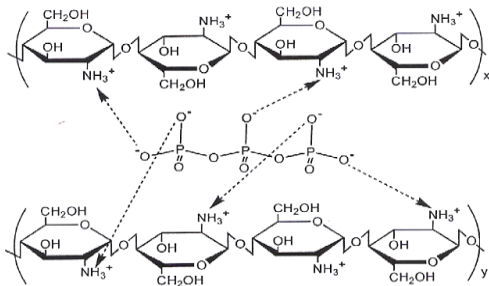
استفاده از پلیمرها به عنوان حامل‌ها، به علت ویژگی‌هایی منحصر به فرد همانند عدم تحریک سیستم ایمنی بدن (سیستم ایمنی با ورود هر عامل خارجی به بافت مقابله می‌کند)، اثر EPR بزرگ (بزرگی این اثر سبب می‌شود که حامل‌های براحتی بتوانند طبق اثر اندیستوز به درون بافت نفوذ و در آنجا براحتی و بدون پمپ شدن به بیرون، انباشته شود)، میزان بارگذاری بالای دارو در درون خود و زیست تخریب پذیری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با وجود این، بسیاری از پلیمرهای مخاط چسبنده قابلیت انحلال پذیری بسیار بالایی در آب دارند بنابراین استفاده از آن‌ها به عنوان حامل دارو با مشکل، حل شدن زود بهنگام حامل و دارو قبل از رسیدن به بافت مورد نظر و آزاد شدن آن دارو در جای نامناسب می‌شود. استفاده از کمپلکس‌های بین پلیمری باعث می‌شود تا پلیمرهایی که بطور جداگانه در آب حل می‌شدند با تشکیل کمپلکس بین خودشان انحلال پذیریشان به شدت کاهش یافته و حامل‌های مناسبتری برای انتقال دارو باشند. پس با توجه به تغییر ماهیت فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای شرکت کننده در کمپلکس‌های بین پلیمری و همچنین سادگی و زیست تخریب پذیری این ترکیبات، می‌تواند کاندیدهای ایده-آلی برای کاربردهای بیولوژیکی همچون دارورسانی باشند. در این پژوهش سعی می‌گردد نانو ذرات مغناطیسی چیتوسان / تری پلی فسفات سنتز و داروی آدریامایسین (کلاس درمانی: ضد سرطان / آنتی بیوتیک) به عنوان یک مدل دارویی در آن بارگذاری و خصوصیت‌های فیزیکی و شیمیایی آن بررسی گردد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات :

در این پژوهش چیتوسان از شرکت کیتوتک، تری پلی فسفات، اسید استیک، کلرید آهن (III) و کلرید آهن (II) با خلوص بالا از شرکت آلد ریچ تهیه شد. در تمامی آزمایشات از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. داروی آدریامایسین با فرمول مولکولی $C_{27}H_{29}NO_{11}$ نیز از شرکت مرک تهیه گردید. برای اطمینان از سنتز نانوذرات مغناطیسی چیتوسان / تری پلی فسفات محتوی داروی آدریامایسین، ابتدا با استفاده تکنیک قرص

داروی آزاد شده توسط دستگاه طیف سنجی UV مورد بررسی قرار گرفت (در طول موج ۴۸۰ نانومتر).



شکل ۱: برهم کنش های الکترواستاتیکی بین چیتوسان با تری پلی فسفات

سنتتیک رهایش دارو

به منظور فهمیدن سنتتیک و مکانیسم رهایش دارو، نتایج رهایش دارو با مدل های سنتتیکی مرتبه صفر، مرتبه یک، هیگوجی، هیکسون-کرول و کرسمر-پپاس انطباق داده شد تا مشخص شود با کدام مدل انطباق پذیری بیشتری دارد.

نتایج و بحث

طیف XRD نانوذرات اکسید آهن قبل از پوشش دار شدن و بعد از پوشش دار شدن مورد بررسی قرار گرفت. همه ی پیک ها با 6 پیک که توسط کمیته ی مشترک استاندارد پراش پودر در فایل شماره ی 79-0418 برای مگنتیت معرفی شده است تطابق دارد. یکسانی الگوهای پراش نانوذرات اکسید آهن قبل و بعد از پوشش دار شدن نشان می دهد که ساختار بلوری نانوذرات اکسید آهن بر اثر پوشش دار شدن هیچ تغییری نکرده است و لایه ی پلیمری فقط بر روی سطح نانوذرات اکسید آهن نشسته است و تغییر شیمیایی یا فیزیکی قابل توجهی در ساختار اصلی Fe_3O_4 ایجاد نکرده است. مورفولوژی نانوذرات اکسید آهن قبل از پوشش دار کردن و بعد از بار گذاری دارو و پوشش دار کردن با استفاده از دستگاه میکروسکوپ عبوری روبشی و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. تصاویر نشان داد که نانوذرات سنتز شده دارای ساختار تقریباً کروی بوده و دارای توزیع اندازه ی یکنواختی هستند و بعد از پوشش دادن ساختار هسته - پوسته پیدا می کنند. بدلیل نسبت سطح به حجم

جنس سلولز استات جدا گردید. سپس کمپلکس برای مدت ۷۲ ساعت در هوای آزاد خشک گردید، سپس توده ی (رسوب) سفید رنگ با ترازوی دیجیتال وزن گردید (شکل ۱). جهت ایجاد کمپلکس بین پلیمری حاوی نانوذرات مغناطیسی ابتدا ۵۰ میلی گرم نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده به محلول چیتوسان افزوده و برای ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفته تا محلول یکنواخت نانوذرات مغناطیسی چیتوسان تشکیل گردد و سپس تری پلی فسفات به آن افزوده شد.

جهت بارگذاری داروی آدریامایسین، ابتدا بافر هیدروکسی متیل آمینو متان با $pH=7.6$ تهیه گردید. و با استفاده از ۱۵/۵ میلی گرم دارو، ۲۰ میلی لیتر بافر و ۱/۶ گرم نمک $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ کمپلکس آهن (II)/دارو تشکیل شد. سپس ۵۰ میلی گرم نانوذرات مگنتیت پوشش دار در ۲۰ میلی لیتر بافر برای مدت زمان کوتاهی (در تاریکی) سونیکت گردید. تحت همزدن ملایم و محلول کمپلکس آهن (II)/دارو به نانوذرات پوشش دار شده اضافه شد تا دارو بارگذاری شود. سپس سوسپانسیون برای ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا نانوذرات حاوی دارو تشکیل شده جدا شود. نانوذرات حاوی دارو با بافر تریس دو بار شستشو داده شد تا داروی بارگذاری نشده جدا گردد. به منظور بررسی رهایش دارو و همچنین مطالعات سنتتیکی رهایش داروی آدریامایسین از کمپلکس بین پلیمری چیتوسان و تری پلی فسفات از دستگاه های طیف سنجی مرئی و سانتریفیوژ استفاده شد.

آزمایش های رهایش دارو

چند میلی گرم از نانوذرات چیتوسان حاوی دارو را در ظرف دو جداره ای که متصل به حمام تنظیم دما و دارای ۵۰ میلی لیتر محلول بافر ۴/۲ است، وارد و تحت هم زدن قرار گرفت. دمای ظرف را با استفاده از دستگاه تنظیم دما در ۳۷ درجه سانتیگراد تنظیم گردید (مطابق با دمای بدن انسان).

۱۲ لوله آزمایش شماره گذاری و برای انجام آزمایش آماده گردید. در زمان های مشخص، ۴ میلی لیتر از محلول (نانوذرات حل شده در بافر) برداشته و در لوله های آزمایش وارد و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول های جدا شده جهت تعیین میزان

نتیجه گیری

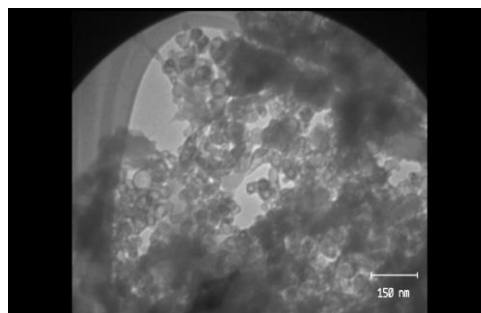
از این پژوهش نتایج زیر بدست آمد:

- ۱- نانوذرات مغناطیسی سنتز شده دارای مورفولوژی کروی بوده و توزیع اندازه‌ی ذره‌ای باریکی بدست آمده موجب پخش همگون دارو بر روی نانو حامل‌ها شد.
- ۲- نانوذرات حامل داروی سنتز دارای اندازه‌ی حدود ۲۰ نانومتر بوده بنابراین دارای خاصیت ابرپارامغناطیسی مناسبی می‌باشند.
- ۳- میزان داروی بارگذاری شده نشان می‌داد که این نانو حامل‌ها پتانسیل بالایی در دارورسانی دارند.
- ۴- سرعت رهایش دارو به pH محیط وابسته است و برای همه‌ی سامانه‌های دارویی حاوی دارو دارای رهایش بسیار سریع در محیط اسیدی هستند. بررسی نشان داد که در pH خون میزان رهایش دارو بسیار ناچیز است.
- ۵- رهایش آدرمایسین، از سینتیک هیگوجی تبعیت می‌کند.

منابع

- [1] Ahmadi Azqhandi MH., Vasheghani F. B., Dehghani N., Encapsulation of methotrexate and cyclophosphamide in interpolymer complexes formed between poly acrylic acid and poly ethylene glycol on multi-walled carbon nanotubes as drug delivery systems, *Materials Science and Engineering C*, **2017**, 79: 841–847.
- [2] Omidirad R., Rajabi F.H., Vasheghani F. H., Preparation and in vitro drug delivery response of doxorubicinloaded poly(acrylic acid)-coated magnetite nanoparticles, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2013**, 78: 1609–1616.

بالا، بعضی از نانوذرات بدون پوشش تجمع پیدا کرده‌اند، در حالی که بعد از بارگذاری دارو و پوشش دادن با پلیمر، نانوذرات به خوبی پراکنده شده‌اند. بنابراین پوشش دادن با پلیمر، تجمع را کاهش داده و باعث پراکندگی بهتر نانوذرات اکسید آهن می‌شود که این در کاربردهای دارورسانی بسیار مهم است زیرا تجمع نانوذرات باعث کاهش خواص مغناطیسی موثرشان شده و مشکلاتی را در طول انتقال سامانه‌ی دارویی به بافت مورد نظر ایجاد می‌کند. همچنین این تصاویر میانگین اندازه‌ی ذرات اکسید آهن بدون پوشش را ۱۰ نانومتر و میانگین اندازه‌ی سامانه‌ی دارویی مغناطیسی حاوی دارو پوشش داده شده ۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۲: تصویر TEM از کمپلکس کیتوسان-تری پلی فسفات حاوی دارو

برای تأیید تشکیل کمپلکس بین کیتوسان و تری پلی فسفات، طیف FT-IR کیتوسان خالص و کمپلکس حاصل گرفته شد. همچنین برای تأیید به دام افتادن داروی آدرمایسین در این کمپلکس طیف کمپلکس کیتوسان-تری پلی فسفات حاوی دارو نیز ثبت شد. بررسی رهایش دارو از نانوذرات کیتوسان در pH=۴/۲ (pH سلول‌های سرطانی) را می‌توان به دو مرحله تقسیم کرد. مرحله اول رهایش سریع دارو و مرحله دوم رهایش ملایم و کنترل شده‌است و به شکل قابل توجهی از معادله هیگوجی پیروی می‌کند. در حوالی ساعت پنجم نزدیک به ۹۰ درصد دارو خارج شده و پس از آن حالت یکنواختی پیدا می‌کند. پس از گذشت ۵ ساعت به علت زیاد شدن گرانیوی ظرف حاوی ذرات و عدم یکنواختی گرادیان غلظت، اندازه‌گیری غلظت دارو در محیط رهایش با خطاهای تصادفی همراه و داده‌ها از اطمینان کافی برخوردار نبودند.

Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles CS/TPP and Application of it as Drug delivery system

Mohammad Hossein Ahmadi Azghandi^{a*}, Mohammad Hassan Omid^b, Javad Azizi^d

^a Applied Chemistry Department, Faculty of Petroleum and Gas (Gachsaran), Yasouj University, Gachsaran 75813-56001, Iran.

^b Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran.

^c Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract:

By combining the advantage of magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) and interpolymer complexes, we synthesis a new carrier system consist of chitosan/tripolyphosphate/ Fe_3O_4 (CS/TPP/ Fe_3O_4). Then, adriamycin were loaded on CS/TPP/ Fe_3O_4 nanocomposite, and the physicochemical properties of nanoparticles characterized by XRD, SEM, TEM and FTIR. In the second part after efficiency determination of loaded drugs, in vitro drug release study was tested with ultra violet spectroscopy (UV) in pH =4.2 buffer (pH of cancer cells). In addition to, drug release kinetic was investigated by different mathematical models.

Keywords: Interpolymer complexes; Chitosan; Drug delivery; Adriamycin.

*Corresponding author: mahmadia58@gmail.com, m.ahmadi@yu.ac.ir

بررسی خواص آنتی اکسیدانی لیگاندهای شیف باز جدید بر پایه ی تیوسمی کاربازون ها و کمپلکس های مس آن ها

سید ابوالفضل حسینی یزدی^{۱*}، آزاده میرزا احمدی^۱

۱- دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی.

چکیده: لیگاندهای شیف باز جدید و محلول در آب NaH_2L1 (سدیم ۳- $\{[آمینو کربونوتیوایل] هیدرازونو[متیل] -۴- هیدروکسی بنزن سولفونات\}$)، NaH_2L2 (سدیم ۳- $\{[آیلینو کربونوتیوایل] هیدرازونو[متیل] -۴- هیدروکسی بنزن سولفونات\}$)، NaH_2L3 (سدیم ۴- $\{[متیل آمینو کربونوتیوایل] هیدرازونو[متیل] -۳- هیدروکسی -۵- سولفونات (NaSalSO_3)\}$) به ترتیب با تیوسمی کاربازید، فنیل تیوسمی کاربازید، متیل تیوسمی کاربازید سنتز و شناسایی گردیدند. از واکنش لیگاندهای مذکور با استات مس (II) تحت عمل بازروانی در حلال متانول کمپلکس های مربوط سنتز گردیدند. فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات (اعم از لیگاندها و کمپلکس ها) با روش های حذف رادیکال آزاد DPPH و روش FRAP استفاده از طیف سنجی UV انجام گرفت که در روش DPPH قدرت حذف رادیکال با عبارت IC_{50} بیان گردید و درصد قدرت حذف رادیکال (RSA%) محاسبه شد. جهت محاسبه مقادیر FRAP برای ترکیبات، منحنی کالیبراسیون استاندارد با استفاده از غلظت های مختلف نمک سولفات آهن (II) به عنوان استاندارد رسم شده است. نتایج حاکی از فعالیت بالای لیگاندها نسبت به کمپلکس های مربوط و همچنین نسبت به ماده آنتی اکسیدان استاندارد (ویتامین C) بودند.

واژه های کلیدی: تیوسمی کاربازون ها، کمپلکس های مس، خواص آنتی اکسیدانی

مقدمه

آنتی اکسیدان ها قادرند در مقادیر بسیار ناچیز مانع اکسایش گردند. این ترکیبات که بیو آنتی اکسیدان ها هم نامیده می شوند از زمان پیدایش بیماری های مخرب ناشی از گونه های اکسیژن فعال (ROS) که باعث اکسایش اجزای بیولوژیکی می شوند، توجه بسیاری را به خود جلب نموده اند [۱]. از آنجائی که یک راه ساده و آسان برای بیان مشخص فعالیت آنتی اکسیدانی وجود ندارد، روش های زیادی برای آزمایش فعالیت یک آنتی اکسیدان، برای اجتناب از نتایج ناقص بدست آمده از روش

سنجش یک بعدی، به کار برده شده است [۲]. در تحقیقی انجام شده یک سری از کمپلکس های جدید کادمیوم (II) با لیگاند N^4 -متیل-۲-استیل پیریدین تیوسمی کاربازون به فرم $[Cd(L^n)Cl_2]$ ($n=1-3$) سنتز و شناسایی شده اند. بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی کمپلکس ها نشان داده است که کمپلکس های کادمیوم تمایل حذف رادیکالی بسیار قوی را در مقابل رادیکال های $DPPH^\bullet$ ، OH^\bullet و NO^\bullet داشته اند [۳]. مشتقات تیو آلکیل از گروه تیوسمی کاربازون ها نسبتاً غیرفعال هستند ولی در واکنش های جالب پیش رونده با فلزات شرکت می کنند که

شیوه های کنوردیناسیون غیرعادی و رده های جدیدی از ترکیبات پیوندی را ایجاد می نمایند. به ویژه، برای مشتق سالیسیل آلدهید S-متیل ایزوتیوسمی کاربازون، نشان داده شده است که تیوآلکیلاسیون موجب تغییر در شیوه کنوردیناسیون از SNO به ONN می شود. کمپلکس های جدید شش کنوردینه روتنیوم (III) با S-متیل ایزو تیوسمی کاربازون که شامل تری فنیل فسفین و تری فنیل آرسین به عنوان لیگاند همراه هستند، سنتز شده اند و خواص آنتی اکسیدانی کمپلکس ها در مقابل رادیکال های H_2O_2 ، NO^\bullet ، OH^\bullet ، DPPH^\bullet مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاکی از آن است که این کمپلکس ها توانایی بسیار بالایی در مقابل این رادیکال ها دارند [۴].

نتایج و بحث

فعالیت ضد رادیکالی ترکیبات با استفاده از ۲ و ۲-دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل به عنوان رادیکال آزاد و آسکوربیک اسید به عنوان استاندارد مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش ها در جدول ۱ نشان داده شده است. مقادیر IC_{50} به دست آمده نشان می دهد که لیگاندها (۱۰ ppm برای NaH_2L_1 و ppm ۵ برای NaH_2L_2 و ۶ ppm برای NaH_2L_3) فعالیت حذف رادیکالی بسیار قوی را در مقایسه با آسکوربیک اسید (۴۱ ppm) دارند. مقادیر به دست آمده برای کمپلکس ها (۹۱ ppm برای ترکیب CuHL_1 و ۶۱ ppm برای ترکیب CuHL_2 و ۲۵ ppm برای ترکیب CuHL_3) نشان می دهد که فعالیت حذف رادیکال در کمپلکس ها در اثر کنوردینه شدن لیگاند کاهش پیدا کرده است. واکنش ترکیب فنولی (ArOH) با رادیکال آزاد از طریق مکانیسم انتقال اتم هیدروژن (HAT) و به دنبال آن انتقال الکترون (SPLET) صورت می گیرد که در مکانیسم HAT اتم هیدروژن گروه هیدروکسی ممکن است مستقیماً از ترکیب فنولی (ArOH) به رادیکال آزاد انتقال پیدا کند. متناوباً در مکانیسم SPLET ابتدا ترکیب فنولی (ArOH) پروتون خود را از دست داده و تشکیل آنیون فنولات را می دهد و سپس رادیکال آزاد یک الکترون را از ArO^- می پذیرد. فعالیت بالای آنتی اکسیدانی لیگاند ممکن است به حضور گروه هیدروکسیل روی حلقه فنیل و واکنش انتقال اتم هیدروژن به رادیکال آزاد طبق مکانیسم انتقال اتم هیدروژن (HAT) مربوط باشد. و نیز با توجه به نتایج به دست آمده از لیگاند NaH_2L_3 که بر پایه ی مشتق متیل دار تیوسمی کاربازون می باشد استنباط می شود که اگرچه کنوردیناسیون لیگاند به فلز توانایی حذف رادیکال آزاد توسط لیگاند را کاهش می دهد ولی کمپلکس مس مشتق شده از NaH_2L_3 دارای خاصیت آنتی اکسیدانی قویتری نسبت به ویتامین C می باشد در حالی که در مورد لیگاند مشتق شده از فنیل تیوسمی کاربازون و نیز لیگاند مشتق شده از تیوسمی کاربازون کمپلکس های مس

محلول لیگاندها با غلظت های مختلف و محلول کمپلکس ها با غلظت های مختلف در حلال آب تهیه شدند ۱ میلی لیتر از محلول با غلظت مشخص به ۱ میلی لیتر از محلول DPPH (۱/۱) میلی مولار در متانول) اضافه گردید. مخلوط در فویل آلومینیومی برای قرار نگرفتن در معرض نور پیچیده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 37°C در انکیباتور قرار داده شد. سپس کاهش جذب DPPH^\bullet در طول موج ۵۱۷ نانومتر (As) دنبال شد. به عنوان کنترل، جذب محلول بلانک (۱ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار DPPH به علاوه ۱ میلی لیتر آب مقطر) در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه گیری شد (Ac). قدرت حذف رادیکال با عبارت IC_{50} بیان گردید و درصد قدرت حذف رادیکال (RSA%) محاسبه شد. محلول FRAP که به طور تازه تهیه شد از اختلاط ۲/۵ میلی لیتر از محلول TPTZ (۱۰ میلی مولار که در کلریدریک اسید ۴۰ میلی مولار حل شده است) و ۲/۵ میلی لیتر از محلول آهن (۳+) کلرید (۲۰ میلی مولار) و ۲۵ میلی لیتر از بافر استات (به غلظت ۳۰۰ میلی مولار و $\text{pH} = 3/6$) تهیه گردید. محلول به رنگ آبی روشن شامل Fe^{3+} -TPTZ می باشد که بعد از واکنش با آنتی اکسیدان ها به علت ایجاد Fe^{2+} -TPTZ به آبی تیره تغییر می یابد. این تغییرات با جذب در طول موج ۵۹۳ نانومتر برای غلظت های یکسان از ترکیبات (۵۰ ppm) در محلول FRAP قابل پیگیری است. به

بخش تجربی

۲

شیف باز در این نتایج کاملاً مشهود است و ترکیبات دارای استخلاف متیل بویژه در مورد کمپلکس رفتار آنتی اکسیدانی بهتری را نشان می دهد. همچنین نتایج نشان می دهد که کمپلکس شدن باعث کاهش فعالیت ضد رادیکالی نسبت به لیگاند تنها می گردد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه تبریز به دلیل همکاری و حمایت از انجام پروژه مربوطه تقدیر و تشکر می گردد.

منابع

[1] Harman D., Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry *Gerontology*, **1956**, 11(3), 298-300.

[2] Frankel E. N., Meyer A. S., The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants, *J. Sci. Food Agric.*, **2000**, 80, 1925.

[3] Manikandan R., Chitrapriya N., Jangb Y. J., Viswanathamurthi P., Evaluation of DNA-binding, radical scavenging and cytotoxic activity of five coordinated Cd(II) complexes containing 2-acetylpyridine N4 – substituted Thiosemicarbazone, *RSC Advances* **2013**, 3 (29), 11647-11657.

[4] Prakash G., Manikandan R., Viswanathamurthi P., Velmurugan K., Nandhakumar R., Ruthenium (III) S-methylisothiosemicarbazone Schiff base complexes bearing PPh₃/AsPh₃ coligand: Synthesis, structure and biological investigations, including antioxidant, DNA and protein interaction, and in vitro anticancer activities, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2014**, 138, 63-74.

فعالیت ضد رادیکالی قوی ولی پایین تری را نسبت به استاندارد از خود نشان دادند. نتایج آزمایشات به روش FRAP در ادامه ی جدول ۱ آورده شده است. تمامی ترکیبات توان احیای آهن (III) را داشتند. لیگاند ها بالاترین توان کاهش را (۰/۴۲ میلی مول بر لیتر برای NaH₂L1 و ۰/۴ میلی مول بر لیتر برای NaH₂L2 و ۰/۱۴ میلی مول بر لیتر برای NaH₂L3) را نشان داده است. کیلیت های فلزی انتقال الکترون از لیگاند را بعد از تشکیل کمپلکس کم می کنند (۰/۲۵ میلی مول بر لیتر برای ترکیب CuHL1 و ۰/۳ میلی مول بر لیتر برای ترکیب CuHL2 و ۰/۱۲ میلی مول بر لیتر برای ترکیب CuHL3). این یافته ها نشان می دهند که لیگاند و کمپلکس های مربوط قادر به از دست دادن الکترون و احیای Fe³⁺ به Fe²⁺ می باشند.

Compound	IC ₅₀
NaH ₂ L1	10
CuHL1	91
NaH ₂ L2	5
CuHL2	61
NaH ₂ L3	6
CuHL3	25
Ascorbic acid	41
compound	mmol Fe ⁺² /L
NaH ₂ L1	0/4
CuHL1	0/3
NaH ₂ L2	0/4
CuHL2	0/3
NaH ₂ L3	0/14
CuHL3	0/12
Ascorbic acid	0/11

جدول ۱ مقادیر IC₅₀ در روش DPPH و مقدار میلی مول های Fe⁺² در روش FRAP

نتیجه گیری

بررسی های انجام شده در مورد خاصیت آنتی اکسیدانی لیگاندها با روش حذف رادیکال DPPH و روش FRAP، فعالیت بالای لیگاندهای NaH₂L1، NaH₂L2، NaH₂L3 با پایه ی تیوسمی کاربازید در ساختارشان را نسبت به استاندارد مورد مطالعه (ویتامین C) نشان داده است. با توجه به مکانیسم های ارائه شده برای خاصیت آنتی اکسیدانی مواد (مکانیسم های HAT و SPLET) حضور گروه OH در ساختار همه لیگاندها (در بخش سالیسیل آلدئید) احتمال رخداد مکانیسم انتقال هیدروژن را تأیید می کند. همچنین نقش مشتقات تیوسمی کاربازید در ساختار

Investigation of antioxidant properties of new Schiff base ligands based on thiosemicarbazone and their copper complexes

Seyed Abolfazl Hosseini-Yazdi^{a*}, Azadeh Mirzaahmadi^a

^a University of Tabriz, Faculty of chemistry, Inorganic chemistry

Abstract:

New Schiff base thiosemicarbazone ligands with aqueous solubility, namely, sodium 3-[[[aminocarbonothioyl]hydrazono]methyl]-4-hydroxybenzenesulfonate (**NaH₂L1**), sodium 3-[[[anilincarbonothioyl]hydrazono]methyl]-4-hydroxy benzene sulfonate (**NaH₂L2**), 4-hydroxy-3-[[[methylaminocarbonothioyl]hydrazono]methyl]-benzene sulfonate) (**NaH₂L3**) were synthesized by condensation of sodium salicylaldehyde-5-sulfonate (NaSalSO₃) with thiosemicarbazide, 4-phenylthiosemicarbazide, methylthiosemicarbazide, respectively. Reactions of the ligands with copper(II) acetate were investigated under reflux conditions to produce expected complexes in methanol. The ligands and complexes were evaluated for scavenging activity of picrylhydrazyl radical (DPPH^{*}) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) by the means of UV measurements. The IC₅₀ values for the scanning activities of the compounds obtained. The FRAP amounts of compounds is calculated by using calibration diagram of iron(II) sulfate. The ligands indicated the strongest radical scavenging relative to the complexes and L-ascorbic acid as a water-soluble standard.

Keywords: Thiosemicarbazone; Copper complexes, Antioxidant properties

*hosseiniyazdi@yahoo.com

بررسی خواص ضد سرطانی لیگاند شیف باز جدید هیدرازونی و کمپلکس های

مس(II)، نیکل(II) و روی(II) آن

سید ابوالفضل حسینی یزدی^{۱*}، آزاده میرزا احمدی^۱

۱- دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی

چکیده: لیگاند شیف باز جدید و محلول در آب NaH_2L_4 (سدیم ۴-هیدروکسی-۳- [ایزونیکو تینو بیل هیدرازونو] متیل اینترن سولفونات) از واکنش تراکمی سدیم سالیسیل آلدهید-۵-سولفونات ($NaSalSO_3$) با ۴-پیریدین کربوکسیلیک اسید سنتز گردید. از واکنش لیگاند مذکور با استات های مس(II)، نیکل(II) و روی(II) تحت عمل بازروانی در حلال متانول کمپلکس های مربوط سنتز گردید. این ترکیبات حلالیت بالایی را در محیط آبی از خود نشان دادند. در بررسی های ضد سرطانی ترکیبات مذکور به روش MTT مشاهده شد که زنده مانی سلول های NB4 سرطان خون انسانی در یک روند وابسته به غلظت و زمان، کاهش می یابند. بنابراین مطالعات مورفولوژیکی با میکروسکوپ نوری و فلورسانس بر روی آن ها انجام گرفت که نتایج تایید کننده ی بروز فرآیند مرگ سلولی به طریق آپاتوز می باشند.

واژه های کلیدی: لیگاند های هیدرازونی، خواص ضد سرطانی، مطالعات آپاتوز

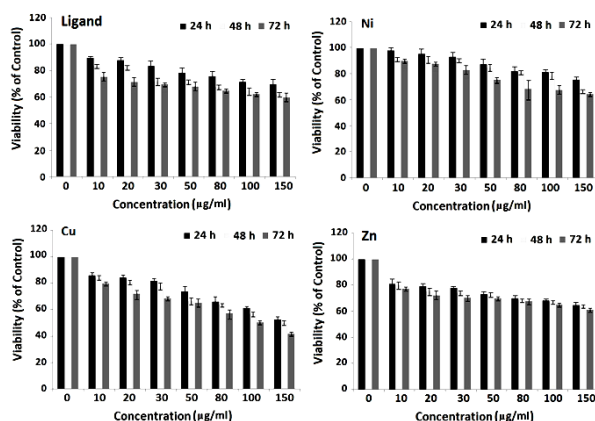
مقدمه

ای برای جایگزینی این دارو با داروهای مناسب دیگر انجام شده است، از این رو تعداد بسیاری کمپلکس با عناصر واسطه فلزی سنتز شده و فعالیت ضد سرطانی آن ها مورد مطالعه قرار گرفته است. کمپلکس های Cu(II) امید بخش ترین جایگزین برای سیس پلاتین، به عنوان داروی ضد سرطان مورد توجه قرار گرفته اند [۴-۵]. فرنج و کول فرضیه ای را در مورد عملکرد α (N)- هتروسیکلیک تیوسمی کاربازون ها فرمول بندی نمودند. این لیگاندها به صورت سه دندانه عمل می کنند و در آن ها سیستم حلقه با حفظ الگوی لیگاند تغییر کرده است که می تواند منجر به فعالیت بهتر و سمیت کمتری بشود. هم چنین عواملی چون دانسته های الکترونی، استخلاف ها و هندسه اثرات بحرانی بر روی فعالیت دارند [۶].

یکی از اصلی ترین نگرانی های بشر در حوزه سلامت و یکی از اهداف اولیه ی شیمی دارویی، بیماری سرطان می باشد. بنابراین کشف داروهای درمان سرطان در تحقیقات دارویی پیوسته در حال پیشرفت می باشد. به همین منظور، سیس پلاتین (سیس-دی آمین دی کلرید پلاتین(II)) دارویی امیدوار کننده و معروف برای درمان سرطان می باشد. ولی این دارو نیز به علت مقاوم شدن سلول های تومور و همچنین اثرات جانبی جدی (حالت تهوع، آسیب کلیه و کبد به دلیل سمیت فلزات سنگین) دارای محدودیت های خاصی می باشد [۱-۳]. بنابراین، داروهای ضد سرطانی که موثرتر، دارای سمیت کمتر، و هدف-گزین با پیوند غیر کووالان به DNA باشند، در حال گسترش هستند و تلاش های قابل ملاحظه

بخش تجربی

NB4 برای مطالعات ضد سرطانی ترکیبات این خانواده انتخاب شدند. کمپلکس مس پس از ۲۴ تا ۷۲ ساعت از تیمار تعداد $10^4 \times$ ۵ سلول های NB4 (لوکمی پرومیلوئید حاد: APL) با این ترکیب به ترتیب مقادیر IC_{50} ، >150 ، و ۱۵۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر را نشان داد. این در حالی است که کمپلکس نیکل از نظر فعالیت تفاوت چندانی با لیگاند نداشته و حتی در برخی غلظتها ترکیب NaH_2L4 موثرتر (فعالیت مهارى رشد بهتر) عمل نموده است. لازم به ذکر است بر خلاف ترکیبات قبلی، لیگاند NaH_2L4 نیز فعالیت مهارى رشد نسبتاً معنی داری از خود نشان داد (شکل ۱).



شکل ۱- بررسی اثرات سایتوتوکسیک لیگاند NaH_2L4 و کمپلکس های مربوطه

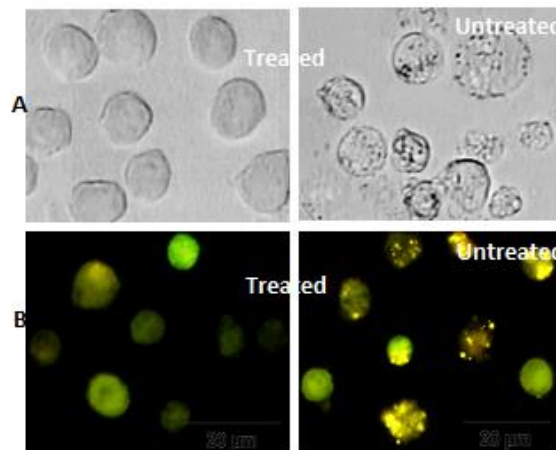
بر اساس نتایج به دست آمده کمپلکس مس قوی تر عمل نموده و برای تست مشاهدات میکروسکوپی (اینورت و فلورسنس) انتخاب شد. در این تست از پس از ۷۲ ساعت از تیمار سلول ها با غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از ترکیب از آنها در زیر میکروسکوپی اینورت و فلورسنس عکس گرفته شد. نتایج داده های میکروسکوپی را نیز در شکل ۲ می بینید.

برای بررسی میزان سمیت ترکیبات سنتز بر روی سلول های سرطانی از آزمون MTT استفاده شد. بدین منظور از سلول های NB4 استفاده شد. سلول های ذکر شده در پلیت های ۹۶ تایی کشت داده شدند. بعد از ۲۴ ساعت غلظت های مختلف از ترکیبات سنتزی (۱۰-۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر) به هر چاهک برای زمان های ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت اضافه شد. در ادامه پس از زمان مورد نظر میزان $20 \mu\text{g/ml}$ میکرولیتر از محلول MTT به هر چاهک اضافه شد و سپس پلیت در انکوباتور در دمای 37°C به مدت ۴ ساعت قرار داده شد تا واکنش تغییر رنگ به طور کامل انجام گیرد. در ادامه پس از برداشتن محلول رویی با اضافه کردن $200 \mu\text{g/ml}$ میکرولیتر از محلول DMSO واکنش متوقف شد. این محلول باعث حل شدن رسوبات فورمازون بنفش رنگ در سلول های سالم نیز می شود. در ادامه میزان جذب، توسط دستگاه خوانشگر الیزا در طول موج 570 nm اندازه گیری شد. این آزمایش ها سه مرتبه به طور مستقل انجام شد. برای بررسی نوع مرگ سلولی از روش میکروسکوپ فلورسانس استفاده شد. این تکنیک یکی از راهکارهای دقیق و آسان تشخیص آپاپتوز می باشد که در آن با مشاهده ی تغییرات ظاهری می توان به آپاپتوزی شدن سلول ها پی برد. در رنگ آمیزی توسط رنگ های آکریدین اورنج (AO) و اتیدیوم برماید (EtBr)، سلول های زنده به رنگ سبز یکنواخت در می آیند. سلول هایی که در مراحل اولیه ی آپاپتوز هستند، رنگ سبز به خود می گیرند و دارای نقاط سبز روشن در هسته می باشند که این امر نشانگر متراکم شدن کروماتین و قطعه قطعه شدن هسته می باشد. سلول هایی که در مرحله آخر آپاپتوز هستند رنگ اتیدیوم برماید را از خود عبور داده و رنگ نارنجی به خود می گیرند. در مقایسه با سلول های آپاپتوز ثانویه که قطعه قطعه شدن هسته و متراکم شدن کروماتین را نشان می دهند، سلول های نکروزوزی نیز به رنگ نارنجی در می آیند با این تفاوت که کروماتین آن ها متراکم و قطعه قطعه نمی شوند.

نتایج و بحث

ترکیبات خانواده NaH_2L4 فعالیت ضعیفی را در مقابل سلول های K562 نشان دادند از این رو سلول های ضعیف تر

copper (II) complexes *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 545-558.
[5] Rajendiran V., Karthik K., Palaniandavar M., Stockli-Evans H., Periasamy V. S., Akbarsha M. A., Srinag B., Krishnamurthy H., Mixed-ligand copper(II)-phenolate complexes: effect of coligand on enhanced DNA and protein binding, DNA cleavage, and anticancer activity, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8208-8221.
[6] French F. A., Jr Blanz E. J., The carcinostatic activity of alpha-(N) heterocyclic carboxaldehyde thiosemicarbazones. I. Isoquinoline-1-carboxaldehyde thiosemicarbazone., *Cancer Res.*, **1965**, 25, 1454..



شکل ۲ بررسی مرگ سلولی آپاتوز در کمپلکس مس

نتیجه گیری

در مورد ترکیب NaH_2L_4 و کمپلکس های آن در مواجهه با سلول های K562 اثرات سمیت بسیار پایین بودند لذا سلول های NB4 که مقاومت کمتری دارند در آزمون های ضد سرطان مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی خاصیت ضد سرطانی کمپلکس ها فعالیت بالای عمدتاً کمپلکس های مس و نیکل را در مقابل سلول های سرطانی NB4 را نشان داده و بررسی های بیشتر مرگ سلولی از نوع آپاتوز را در سلول های سرطانی نشان داده است. کمپلکس روی خاصیت ضد سرطانی از خود نشان نداد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه تبریز به علت حمایت و هماهنگی لازم در اجرای این پروژه تقدیر و تشکر می گردد.

منابع

- [1] Boulikas T., Vougiouka M., Cisplatin and platinum drugs at the molecular level (Review), *Oncol. Rep.*, **2003**, 10, 1663-1682.
- [2] Wong E., Giandomenico C. M., Current Status of Platinum-Based Antitumor Drugs, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2451- 2466.
- [3] Galanski M., Arion V. B., Jakupec M. A., Keppler B. K., Recent Developments in the Field of Tumor-Inhibiting Metal Complexes, *Curr. Pharm. Des.*, **2003**, 9, 2078-2089.
- [4] Bhat S. S., Kumbhar A. A., Heptullah H., Khan A. A., Gobre V. V., Gejji S. P., Puranik V. G., Synthesis, electronic structure, DNA and protein binding, DNA cleavage, and anticancer activity of fluorophore-labeled

Investigation of anticancer properties of new hydrazone based Schiff base ligand and its copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes

Seyed Abolfazl Hosseini-Yazdi^{a*}, Azadeh Mirzaahmadi^a

(

^a *University of Tabriz, Faculty of chemistry, Inorganic chemistry*

Abstract:

New Schiff base hydrazone ligand with aqueous solubility, namely 4-hydroxy-3-[(E)-(isonicotinoylhydrazono)methyl]benzene sulfonic acid) (**NaH₂L4**) was synthesized by condensation of sodium salicylaldehyde-5-sulfonate (NaSalSO₃) with 4-pyridine carboxylic acide hydrazide. Reactions of the ligand with copper(II), nickel(II), and zinc(II) acetates was investigated under reflux conditions in methanol to produce expected complexes. The compounds have remarkable solubility in water at 25 °C. It was observed that Cu and Ni complexes decreased the viability of the human chronic myeloid leukemia NB4 cells in a dose- and time-dependent manner. Morphological studies by optical and fluorescence microscopes clearly indicated that the copper complex as the strongest compound, induce apoptosis in the NB4 cell lines.

Keywords: Hydrazone ligand; Anticancer properties; Apaptosis;

*hosseiniyazdi@yahoo.com

استخراج نانو هیدروکسی آپاتیت از پولک ماهی

عاطفه آزین تاجانی^{۱*}، بهاره پادکان^۲، احمد دادوند کوهی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

۳- عضو هیئت علمی، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

چکیده: بیوسرامیک های کلسیم فسفاتی به ویژه هیدروکسی آپاتیت اهمیت و کاربردهای زیادی دارند. ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت، کاملاً مشابه فاز معدنی تشکیل دهنده ی استخوان و دندان انسان می باشد و مهمترین بیوسرامیک شناخته شده توسط بشر است که در حال حاضر کاربردهای بی شماری در حوزه بیومتریال دارد. روش های متعددی به منظور تولید هیدروکسی آپاتیت وجود دارد که مناسب ترین روش استخراج از منابع طبیعی می باشد. در این تحقیق از پولک ماهی به منظور استخراج نانوساختار هیدروکسی آپاتیت استفاده شده است. بررسی ساختاری و مورفولوژی پودر هیدروکسی آپاتیت به ترتیب به وسیله طیف سنجی مادون قرمز فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی نتایج نشان داد، هیدروکسی آپاتیت استخراج شده در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت صنعتی دارای گروه های عاملی یکسانی است و همچنین مشاهده شد ذرات به طور عمده مورفولوژی شبه کروی دارند و اندازه ذرات در حد نانو (به طور متوسط ۸۰ نانومتر) می باشد. با توجه به نتایج، هیدروکسی آپاتیت تولید شده می تواند برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، مورفولوژی، بیوسرامیک، استخراج

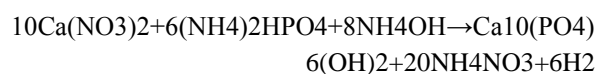
مقدمه

میشوند که بسته به نوع روش، محصولاتی با مشخصات ساختاری، ظاهری و درجه ی بلوری متفاوت حاصل میشوند [5]. روش هایی مانند رسوب گذاری، هیدرولیز، سنتز هیدرو ترمال، استخراج از منابع طبیعی و ... وجود دارد. یکی از واکنش های مورد استفاده برای تولید هیدروکسی آپاتیت به روش رسوب گذاری، واکنش نیترات کلسیم با دی آمونیوم هیپو فسفات به

هر ساله ۱۸ تا ۳۰ میلیون تن از ضایعات ماهی در جهان دور ریخته می شود [1]. ضایعات ماهی منبع ذخیره پروتئین، اسید های چرب غیر اشباع، ویتامین ها، آنتی اکسیدان ها، مواد معدنی، آمینو اسیدهای مفید بیولوژیکی و پپتیدها است [2]. میان ضایعات ماهی، پولک منبع غنی کلاژن و هیدروکسی آپاتیت است [3]. هیدروکسی آپاتیت جز معدنی و اصلی تشکیل دهنده استخوان می باشد که در درمان ضایعات استخوان و یا ساخت کاشتنی های مورد استفاده در دندانپزشکی به علت زیست سازگاری آن کاربرد فراوان دارد [4]. امروزه روشهای متعددی به منظور تولید هیدروکسی آپاتیت به کار گرفته

* نویسنده مسئول: AtefeAzin2000@gmail.com

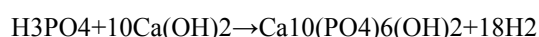
ترتیب زیر می باشد :



[6]

که نیترو آمونیوم تولید شده در این واکنش ، باعث آلودگی محیط زیست می گردد.

یکی دیگر از واکنش های مورد استفاده در روش رسوب گذاری ، واکنش بین اسید فسفریک و کلسیم هیدروکسید می باشد که منجر به تولید هیدروکسی آپاتیت و آب می شود که هیچ مشکل آلاینده گی برای محیط زیست ندارد.



[7]

اما به طور کلی در تولید محصول به روش رسوب گذاری ، بررسی عواملی نظیر تنظیم دقیق ترکیب ، خلوص مواد اولیه و دمای محلول مورد استفاده، ممکن است روزها به طول بیانجامد که تولید در مقیاس صنعتی را توجیه نمی کند [8] . روش مناسب و جایگزین برای تولید هیدروکسی آپاتیت ، استخراج آن از منابع طبیعی می باشد . (سخت پوستان دریایی ، پوست تخم مرغ و ...) [9].

در پژوهش حاضر به تولید هیدروکسی آپاتیت از پولک ماهی پرداخته شد سپس بررسی ساختاری و مورفولوژی آن مورد بررسی قرار گرفت .

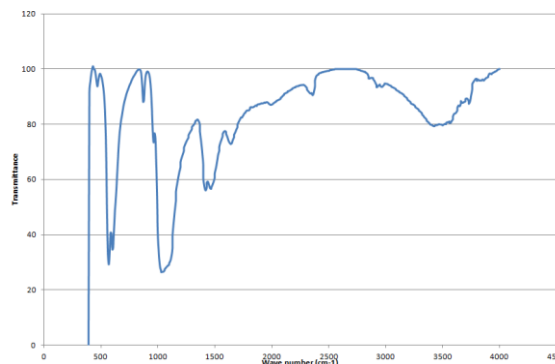
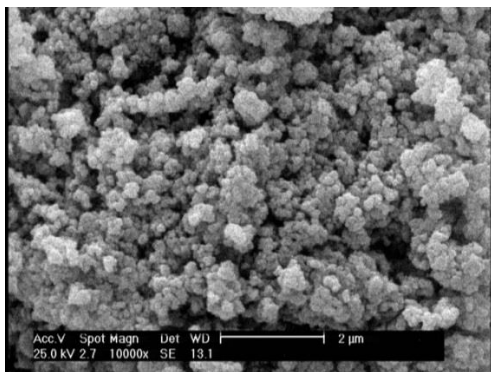
بخش تجربی

مواد آزمایش : برای تولید هیدروکسی آپاتیت پولک ماهی تهیه شده از بازار ماهی فروشان رشت (سفید و کپور) ، آب شهر، هیدروژن کلرید ۰/۱ مولار (۳۷ درصد)، سود ۵ و ۵۰ درصد وزنی به حجمی استفاده شد.

روش آزمایش : ابتدا پولک ها با آب شهر شستشو شده و به منظور خشک شدن در هوای آزاد قرار داده شدند. سپس با استفاده از هیدروژن کلرید ۰/۱ مولار اسید شویی شده و برای رسیدن به pH خنثی چندین بار شسته شدند. به منظور پروتئین زدایی سود ۵ درصد وزنی به حجمی استفاده شد و به مدت ۵ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد روی استیرر قرار گرفت و مجددا شستشو به منظور رسیدن به pH خنثی صورت گرفت. پودر به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شده و سپس مجدداً به مدت ۱ ساعت روی استیرر در دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتی گراد با محلول سود ۵۰ درصد وزنی به حجمی قرار گرفت و پس از خنثی سازی، پودر حاصل در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

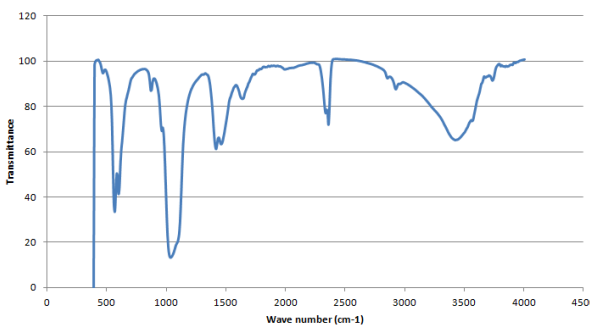
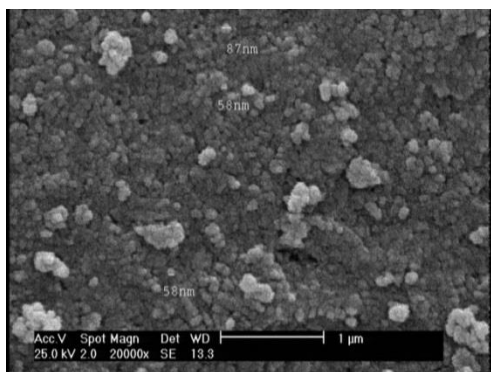
نتایج و بحث

طیف سنجی مادون قرمز فوریه: در شکل های ۲ و ۱ طیف مادون قرمز از محصولات تولید شده نشان داده شده است. در این طیف، پیک های اصلی گروه فسفات در نواحی 586cm^{-1} ، 601cm^{-1} ، 1033cm^{-1} ظاهر شده اند [10]. پیک پهن در محدوده 3409cm^{-1} مربوط به آب ساختاری است [11]. حضور پیک در 3733cm^{-1} نشان دهنده گروه هیدروکسیل در ساختار آپاتیت می باشد [10، 11]. همچنین حضور پیک های 894cm^{-1} ، 1419cm^{-1} ، 1457cm^{-1} که مربوط به گروه کربنات می باشد، نشان می دهد که برخی از یون های کربنات جایگزین یون های فسفات در ساختار هیدروکسی آپاتیت شده اند [12، 13]. با توجه به نتایج طیف سنجی مادون قرمز، هیدروکسی آپاتیت استخراج شده در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت صنعتی دارای گروه های عاملی یکسانی است.

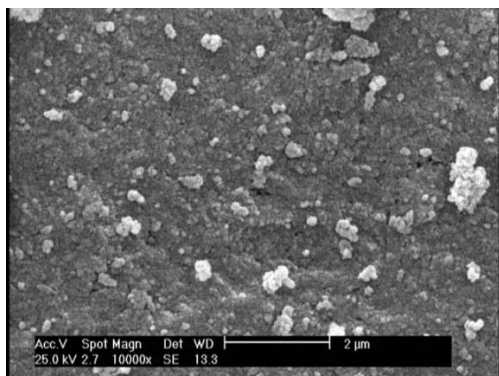


شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پولک ماهی سفید

شکل ۱: طیف سنجی مادون قرمز از هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پولک ماهی سفید

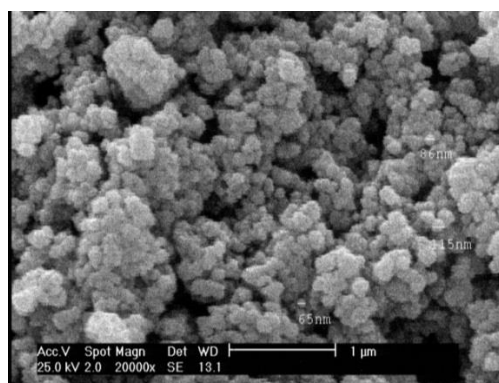


شکل ۲: طیف سنجی مادون قرمز از هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پولک ماهی کپور



میکروسکوپ الکترونی روبشی : در شکل ۳ و ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصولات تولید شده ، نشان داده شده است. با توجه به شکل ملاحظه می شود که ذرات به طور عمده مورفولوژی شبه کروی داشتند و اندازه ذرات در مقیاس نانو (به طور متوسط ۸۰ نانومتر) می باشد [11].

شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پولک ماهی کپور



نتیجه گیری

[8]Rhee SH. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. *Biomaterials* 2002; 23(4): 1147-52.

[9]Manjubala M, Siva Kumar TS, Sampath K. PandurangaRao, crystallization in a large volumecreatine supplement solution made from effervescent powders. *J Mater science Mater Med* 2000, 11: 705-9.

[10]Shih-Ching Wua,b, Hsi-Kai Tsouc, Hsueh-Chuan Hsua,b, Shih-Kuang Hsua,b, Shu-Ping Lioud, Wen-Fu Hoe. A hydrothermal synthesis of eggshell and fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite 30 March 2013

[11]Yi-Cheng Huang a , Pei-Chi Hsiao a, Huey-Jine Chai. Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast-like cells

[12]A. Stoch, W. Jastrzebski, A. Brożek, J. Stoch, J. Szaraniec, B. Trybalska and G.Kmita, *J. Mol. Struct.*, 555, 375–382 (2000).

[13]R. Murugan and S. Ramakrishna, *Acta Biomater.*, 2, 201–206 (2006).

بررسی گروه های عاملی نشان می دهد که تمام پیک های مشخصه هیدروکسی آپاتیت در محصول نهایی وجود داشته و همچنین مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز تولید هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار را تایید می کند. با توجه به نتایج حاصل از بررسی های مشخصات ساختاری و ظاهری ، هیدروکسی آپاتیت تولید شده با مورفولوژی شبه کروی می تواند برای کاربردهای مختلف مورد توجه قرار گیرد.

منابع

[1] E.O. Elvevoll, D. James, The emerging importance of dietary lipids, quantity and quality, in the global disease burden: the potential of aquatic resources, *Nutr. Health* 15 (3–4) (2001) 155–167.

[2] E.O Elvevoll, B. Osterud, Impact of processing on nutritional quality of marine food items, *Forum Nutr.* 56 (2003) 337–340

[3] M.Hola', J.Kalvoda,H.Nova'kova',R. Skoda,V.Kanicky, Possibilities ofLAICP- MStechique for the spatial elemental analysis of the recent fish scales: line scan vs. depth profiling, *Appl. Surf. Sci.* 257 (6) (2011) 1932–1940.

[4] Fella BH, Josselin N, Chappard D, Weiss P, Layrolle P. Inflammatory reaction in rats muscle after implantation of biphasic calcium phosphate micro particles. *J Mater Sci Mater Med* 2007; 18(2): 287-94.

[5] Dorr LD, Wan Z, Song M, Ranawat A. Bilateral total hip arthroplasty comparing hydroxyapatite coating to porous-coated fixation. *The Journal of arthroplasty* 1998; 13(7): 729-36.

[6]Y. Tanaka, Y. Hirata and R. Yoshinaka, *J. Ceram. Process Res.* 4, pp. 197-201, 2003.

[7]V .P .Orlovskii, V . S. M Komlev and S. M. Barinov, *Inorganic Materials*, No. 38, pp. 973-984, 2002.

Extraction of hydroxyapatite from fish scales

Atefeh Azin Tajani^{a*}, Bahare Padekan^b, Ahmad Dadvand kohi^c

^a Masters student , Guilan university , Chemical engineering

^b Masters student , Guilan university , Chemical engineering

^c a member of professoriate ,Guilan university , Chemical engineering

Abstract:

Calcium phosphate biochemicals, especially hydroxyapatite, are important and useful. The hydroxyapatite crystalline structure is quite similar to the mineral phase of human bones and teeth, it is the most important human-known biochemical, Which currently has many applications in the field of biomaterials. There are several methods for producing hydroxyapatite Which extraction from natural resources is the most appropriate method. in this study, Fish scales are used to extract the hydroxyapatite nano structure. Structural analysis and morphology of hydroxyapatite powder were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results showed that the extracted hydroxyapatite had the same functional groups as compared to the hydroxyapatite industry. And was also observed that particles have a quasi spherical morphology and particle size is nano. According to the results, the hydroxyapatite produced can be used for various applications

Keywords: Hydroxyapatite 1; Morphology 2; Biocera 3; Extraction 4

*Corresponding author: AtefeAzin2000@gmail.com

سنتز و بررسی خواص ساختاری و فوتوکاتالیستی نانوکاتالیست اکسید سریم خالص و آلاینده شده با کبالت

مهلا میرزایی کاخکی*^۱، احمد کمپانی^۱، غلامحسین خرّمی^۲

۱- آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی، مشهد

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، بجنورد

چکیده: در این پژوهش نانوکاتالیست اکسید سریم و آلاینده شده با کبالت با فرمول شیمیایی $Ce_{1-x}Co_xO_2$ ($x=0.0, 0.1$) به روش هم‌رسوبی تعدیل شده با موفقیت سنتز شد. در این روش، نیترات‌های سریم و کبالت به عنوان مواد آغازین و آب دیونیزه به عنوان حلال استفاده شد. خواص ساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه شده به کمک مشخصه‌یابی‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی بوده و هیچ قله اضافی مربوط به فازهای ناخواسته وجود ندارد. میانگین اندازه بلورک‌ها نمونه‌های سنتز شده به کمک رابطه شرر تخمین زده شد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که ذرات کروی و اندازه میانگین آن‌ها کمتر از ۳۰ نانومتر است. برای بررسی خواص رنگزدایی نانوکاتالیست‌های سنتز شده از رنگ میتلن بلو (methylene blue) استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد که نمونه اکسید سریم خالص دارای عملکرد رنگزدایی بهتری نسبت به اکسید سریم آلاینده شده با کبالت، تحت تابش نور فرابنفش است.

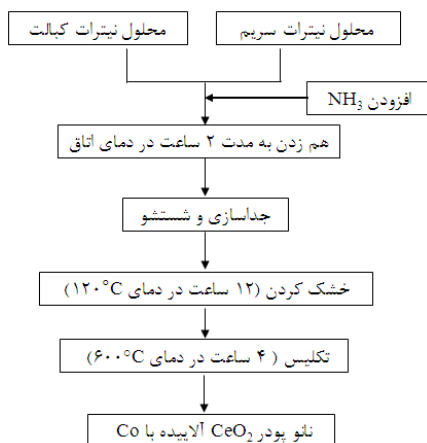
واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، اکسید سریم، عملکرد رنگزدایی.

مقدمه

شیمیایی آنها به عوامل پایه آب و یادی اکسید کربن با فرایند‌های اکسیداسیون پیشرفته است [۲]. در دهه‌ی گذشته رنگزدایی توسط نیمه رساناها به فناوری قابل توجهی برای تصفیه‌ی آلودگی‌های محیطی تبدیل شده است، که این به دلیل پتانسیل بالای آنها در تصفیه‌ی گسترده‌ی وسیعی از آلاینده‌ها است. ایندفرایند توسط تولید الکترون-حفره در اثر تابش پرتو فرابنفش به ماده‌ی نیمه رسانا میسر می‌شود [۳]. واکنش‌های فوتوکاتالیستی نیمه هادی یکی از مهم‌ترین انواع این فرایندها بوده و اولین تحقیقات در این زمینه در اوایل دهه هشتاد توسط دانشمندان ژاپنی

یکی از مهم‌ترین چالش‌های قرن حاضر، آلودگی‌های زیست محیطی و نحوه‌ی مقابله با آنها است. وجود انواع آلاینده‌های زیست محیطی و گسترده‌گی نوع آنها در آب و پساب این مشکل را سخت‌تر کرده است. از جمله این آلاینده‌ها می‌توان به انواع رنگ‌های آلی محلول در محیط‌های آبی ناشی از پسماند صنایع رنگرزی، کاشی‌سازی و نساجی اشاره کرد [۱]. یکی از موثرترین روش‌های از بین بردن آلاینده‌های شیمیایی و رنگ‌ها، تجزیه

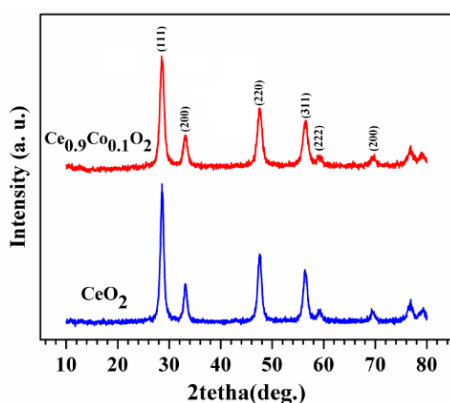
و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به ترتیب استفاده شده است. خواص فوتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده به وسیله ی مطالعه ی عملکرد رنگبری آن ها بر روی رنگ متیلن بلو بررسی شد.



شکل ۱- طرح واردهی روش سنتز نانو کاتالیست اکسید سریم آلاینده شده با کبالت.

نتایج و بحث

طرح پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده در گستره ی 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه، در شکل ۲ نشان داده شده است.



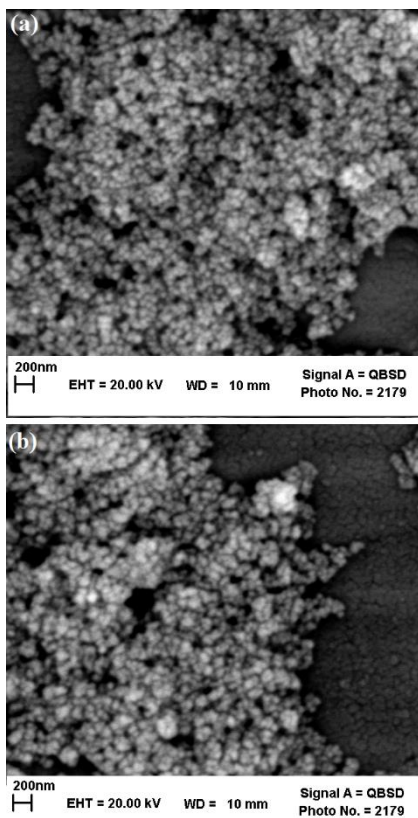
شکل ۲- طرح پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده.

بررسی نتایج XRD نشان می دهد که نمونه ها دارای ساختار مکعبی هستند و هیچ گونه قله ی اضافی مربوط به ناخالصی و فازهای ناخواسته دیده نمی شود، که نمایانگر این است که اتم های کبالت به خوبی جایگزین اتم های سریم شده است. همانطور که

انجام گرفته است [۴]. انواع اکسید های تیتانیم، روی، آهن و سولفید های روی و کادمیم و سریم به عنوان عامل فوتوکاتالیست با تابش نور ماورابنفش توانایی ایجاد عوامل اکسنده قوی را پیدا می کنند که برای رفع انواع آلودگی و سنتز شیمیایی به کار می رود. محبوبیت اکسید سریم یا سریا در کاربرد های فوتوکاتالیستی رو به افزایش بوده و در برخی از موارد به یک ماده بدون جایگزین تبدیل شده است. چنین موفقیتی از خواص ذاتی و اکسایش- کاهش سریا ناشی می شود. کاهش اندازه ذرات سریا، در ابعاد نانو، تأثیری شگرف در رفتار کاتالیستی آن دارد. امروزه روش های گوناگونی برای سنتز نانو ذرات استفاده می شود که از جمله ی آن ها میتوان به روش های سولوترمال، هیدروترمال، سل-ژل و همرسوبی اشاره کرد [۵]. در میان این روش ها، همرسوبی دارای برتری های زیادی مانند سادگی روش و تکرارپذیری بالایی باشد.

بخش تجربی

برای تهیه ی نانو کاتالیست اکسید سریم خالص و آلاینده شده با کبالت با فرمول شیمیایی $Ce_{1-x}Co_xO_2$ ($x=0.0, 0.1$) از روش همرسوبی تعدیل یافته استفاده شد. در این روش هیچ گونه مواد پلیمر ساز و پایدار کننده ای به کار نرفت. از نیترات های سریم و کبالت به عنوان مواد آغازین، آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده و آب دیونیزه به عنوان حلال استفاده گردید. برای سنتز ۵ گرم نانو کاتالیست اکسید سریم خالص، ابتدا ۲۰ گرم نیترات سریم در ۴۰ سی سی آب دیونیزه به مدت ۳۰ دقیقه حل شد و سپس به کمک افزودن آمونیاک، pH آن به ۱۱ رسید. پس از ۲ ساعت هم خوردن در این pH، رسوب های حاصل به وسیله ی سانتریفیوژ با سرعت ۹۰۰۰ rpm از فاز مایع جداسازی، و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه ی سانتیگراد در آون خشک و سرانجام در دمای ۶۰۰ درجه ی سانتیگراد به مدت ۴ ساعت تکلیس شد. سنتز نانو کاتالیست اکسید سریم آلاینده شده با کبالت نیز به همین ترتیب صورت گرفت، طرحواره ی آن در شکل ۱ آورده شده است. برای بررسی ساختاری و ریخت شناسی نمونه های سنتز شده از مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD)



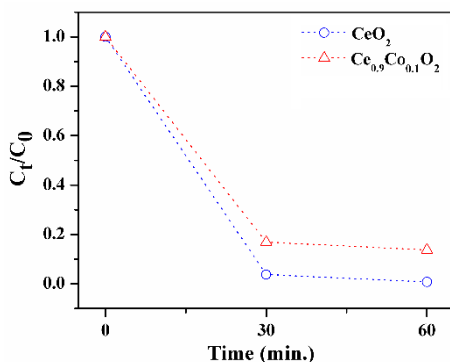
شکل ۳- تصاویر SEM نمونه های (a) خالص (b) آلائیده شده با کبالت.

برای انجام آزمایش های فوتوکاتالیستی، محلول ۵ppm از رنگ متیلن بلو تهیه و مقدار ۰,۰۵ گرم نانوکاتالیست به ۱۰۰ سی سی از این محلول اضافه گردید. محلول حاصل برای رسیدن به حالت پایدار به مدت یک ساعت در تاریکی هم خورد و سپس در معرض تابش نور فرابنفش قرار گرفت. در بازه های زمانی ۳۰ دقیقه نمونه برداری صورت گرفت و غلظت رنگ متیلن بلو به کمک دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی تعیین شد. شکل ۴ نمودار طیف جذبی محلول متیلن بلو در حضور نانوکاتالیست های اکسید سربم خالص و آلائیده شده با کبالت را در مدت زمان های مختلف تابش را نشان می دهد.

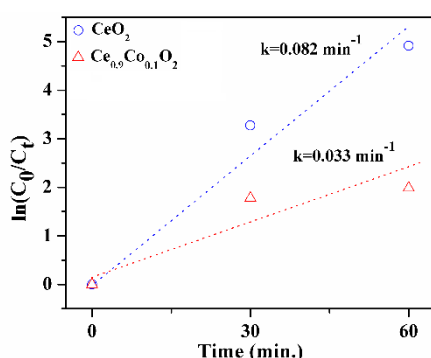
در شکل ۲ مشاهده می شود، قله های پراشی بر اساس کارت استاندارد JCPDS(28-0271) اندیس گذاری شد. قله پراشی واقع در زاویه ی حدود ۲۸,۶ درجه مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، دارای بیشترین شدت است. با جایگزینی اتم های کبالت به جای اتم های سربم، شدت قله های پراشی کاهش یافته که می تواند به دلیل کاهش بلورینگی نمونه ها باشد. اندازه ی بلورک ها با استفاده از رابطه شرر و با به کارگیری داده های XRD محاسبه شد. در رابطه ی شرر $(D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta})$ ، اندازه بلورک ها بر حسب نانومتر است. k همچنین ثابتی است که به شکل ذرات بستگی دارد و بین ۰,۹۴ تا ۱ می باشد که در اینجا با توجه به کروی بودن ذرات ۰,۹۴ در نظر گرفته شده است، λ طول موج پرتو ایکس به کار گرفته (۱,۵۴۰۵۶Å برای هدف مس)، θ زاویه براگ و β پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است. اندازه ی بلورک ها برای نمونه های خالص و آلائیده شده به ترتیب ۱۱,۳۹ و ۸,۹۲ نانومتر به دست آمد.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های خالص و آلائیده شده با کبالت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود دانه ها کروی شکل بوده و دارای توزیع یکنواخت هستند. میانگین اندازه ی دانه ها در حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر می باشد. جانشین کردن کبالت به جای سربم اثر محسوسی بر اندازه و شکل ذرات نمی گذارد.

رفتار فوتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده به وسیله بررسی عملکرد رنگردایی نمونه ها در حذف رنگ متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش مطالعه شد. در انجام این آزمایش از لامپ فرابنفش (HBO200w OSRAM) با توان تابشی ۲۰۰ وات و طول موج ۳۶۵ نانومتر استفاده شد.



شکل ۵- نمودار C_t/C_0 بر حسب مدت زمان تابش نور فرابنفش.



شکل ۶- نمودار $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب مدت زمان تابش نور فرابنفش.

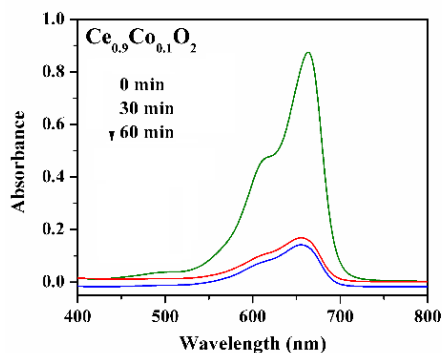
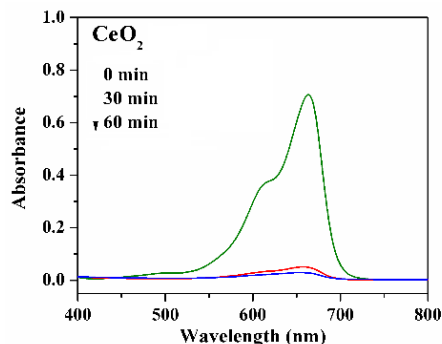
نتیجه گیری

اکسید سریم خالص و آلاییده با کبالت به کمک روش هم‌رسوبی تعدیل یافته سنتز شد. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی هستند. میانگین اندازه بلورک‌ها به کمک رابطه شرر به ترتیب برای نمونه خالص و آلاییده شده ۱۱،۳۹ و ۸،۹۲ نانومتر تخمین زده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های فوتوکاتالیستی نشان داد که نمونه خالص نسبت به نمونه آلاییده شده دارای عملکرد رنگزایی بهتری است. ثابت آهنگ رنگزایی نمونه خاص و آلاییده شده به ترتیب 0.082 min^{-1} و 0.033 min^{-1} به دست آمد.

منابع

[1] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev. Chem. Rev., 1995, 95:69-96.

[2] Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of



شکل ۴- نمودار طیف جذبی محلول متیلن بلو در حضور نانو کاتالیست‌های اکسید سریم خالص و آلاییده شده با کبالت.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تابش نور فرابنفش شدت قله جذبی مربوط به رنگ متیلن بلو در هر دو نمونه به طور محسوسی کاهش یافته است، به طوری که بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، شدت قله جذبی متیلن بلو ناچیز شده است. برای مقایسه بهتر عملکرد رنگزدایی نانو کاتالیست‌های تهیه شده نمودار C_t/C_0 بر حسب مدت زمان تابش نور فرابنفش در شکل ۵ آورده شده است. C_0 غلظت متیلن بلو در محلول آغازین و C_t غلظت متیلن بلو در محلول پس از ۱ دقیقه در معرض تابش فرابنفش است. شکل ۵ نشان می‌دهد که نانو کاتالیست‌ها یا اکسید سریم خالص و آلاییده شده با کبالت در مدت ۶۰ دقیقه به ترتیب ۸۲ و درصد رنگ متیلن بلو از محلول را حذف کرده است. برای درک کمی فرآیند واکنش رنگزایی متیلن بلو و محاسبه ثابت آهنگ واکنش نمودار $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب مدت زمان تابش نور فرابنفش رسم شد و در شکل ۶ آورده شده است. به کمک مدل لانگمویر-هینشلوود $\ln(C_0/C_t) = -kt$ ثابت آهنگ واکنش، k ، برای نمونه‌های اکسید سریم خالص و آلاییده شده با کبالت به ترتیب 0.082 min^{-1} و 0.033 min^{-1} به دست آمد.

various types of aqueous pollutants, Catal. Today, **1999**, 53:115-129

[3]NaeemK., OuyangF., Preparation of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light, Physica B, 2010, 405:221–226.

[4] AdanC., BahamondeA., Fernandez-GarciaM., Martinez-AriasA., "Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation, Appl. Catal. B Environ., **2007**, 72:11-17.

[5]. CushingB.L., KolesnichenkoV.L., O'ConnorC.J., Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, Chemical Reviews, **2004**, 104:3893-3946.

Synthesis and study of structural and photocatalytic properties of pure cerium oxide and Co-doped nanocatalysts

Mahla Mirzaie Kakhki^{*1}, Ahmad Kompany¹, Gholamhossein Khorrami²

¹Materials and electroceramicslab., Faculty of science, Ferdowsi university, Mashhad.

² Faculty of basic science, University of Bojnord, Bojnord, North Khorasan, Iran

In this research pure cerium oxide and Co-doped nanocatalysts were successfully synthesized by coprecipitation method. Cerium nitrate and cobalt nitrate were used as the starting materials and deionized water as the solvent. The structural properties and morphology of the prepared samples were investigated using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) technique. The XRD patterns showed that all the samples had cubic structures without any unwanted phases. The average crystallized size and lattice strain were estimated and calculated using Scherrer formula and size-strain plot (SSP) method. The SEM image showed that the particle size are almost spherical with the average size of about 30 nm. Methylene blue was used to investigate the degradation activity of the synthesized samples. Our photocatalytic results indicated that the pure cerium oxide had better degradation activity compared to the Co-doped samples.

Keywords: nanocatalyst; cerium oxide; degradation activity.

مدل سازی و شبیه سازی واحد تبدیل کاتالیستی نفتا با استفاده از

شبکه های عصبی مصنوعی

سید مهدی موسوی*، مهدیه عسگری باجگیرانی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده: هدف از این تحقیق، مدل سازی و شبیه سازی واحد تبدیل کاتالیستی نفتا به کمک شبکه عصبی مصنوعی میباشد. برای این منظور از ۵۱ داده ی بدست آمده از واحد تبدیل کاتالیستی نفتا پالایشگاه نفت لاوان در سال ۱۳۹۳ استفاده شده است. این داده ها شامل ۵ متغیر ورودی و ۲ پاسخ خروجی بودند. متغیرهای ورودی شامل فشار راکتورها، دمای خوراک راکتور اول، دبی حجمی خوراک نفتا، دبی حجمی گاز برگشتی و نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن و پاسخ ها شامل عدد اکتان پژوهشی و دبی حجمی بنزین تولیدی بودند. از ۴۵ داده برای آموزش شبکه عصبی مصنوعی و مابقی داده ها برای تست کردن عملکرد شبکه طراحی شده استفاده شد. در این تحقیق شبکه های پرسپترون چند لایه با الگوریتم پس انتشار خطا با ساختارهای متفاوت تعریف و بررسی شد. به عبارتی با تغییر تعداد نرونهای لایه میانی، توابع انتقال و الگوریتم های آموزش بهترین ساختار شبکه برای مدل سازی این واحد یافت شد. نتایج نشان داد که یک شبکه عصبی پرسپترون سه لایه با ۱۵ نرون در لایه میانی، الگوریتم آموزش لونیبرگ مارکوات، تابع انتقال لایه میانی از نوع Tansig و تابع انتقال لایه خروجی از نوع Pureline، دارای بیشترین مقدار ضریب همبستگی ($R^2 = 0.99808$) و کمترین مجموع مربعات خطا ($MSE = 0.023$) بود.

واژه های کلیدی: تبدیل کاتالیستی نفتا، مدل سازی و شبیه سازی، شبکه عصبی مصنوعی

مقدمه

نرون مصنوعی شامل سه جز وزن، حد آستانه و تابع انتقال می باشد. ساختار یک نرون مصنوعی در شکل شماره ۱ شان داده شده است. خروجی واقعی از نرون به تابع انتقال ویژه ای که انتخاب شده بستگی دارد. سه نوع از پر کاربرد ترین تابع های انتقال آنها عبارتند از: تابع انتقال سخت محدود، تابع انتقال خطی، تابع انتقال لگاریتمی سیگموئید. تابع انتقال لگاریتمی سیگموئید، یک تابع مشتق پذیر است، لذا عموماً در شبکه های چند لایه ای استفاده می شود که با استفاده از الگوریتم پس از انتشار خطا آموزش داده می شوند.

شبکه عصبی مصنوعی یک سامانه پردازشی داده ها است که از مغز انسان ایده گرفته و پردازش داده ها را به عهده پردازنده های کوچک و بسیار زیادی سپرده که به صورت شبکه ای به هم پیوسته و موازی با یکدیگر رفتار می کنند تا یک مسئله را حل نمایند. در این شبکه ها به کمک دانش برنامه نویسی، ساختار داده ای به نام نورون طراحی می شود که می تواند همانند نورون های زیستی عمل کند. دو یا چند نرون میتوانند در یک لایه با هم ترکیب شوند و یک شبکه عصبی مصنوعی میتواند از یک یا چند لایه این چنینی تشکیل شود. در ادامه با اعمال یک الگوریتم آموزشی، شبکه عصبی مصنوعی آموزش داده می شود (۱).

سازی و شبیه سازی واحد رفرمینگ نفتای پالایشگاه نفت لاوان سازی و شبیه سازی واحد رفرمینگ نفتای پالایشگاه نفت لاوان بررسی شود. به این منظور از ۵۱ داده ی بدست آمده از واحد تبدیل کاتالیستی نفتا پالایشگاه نفت لاوان در سال ۱۳۹۳ استفاده شده است.

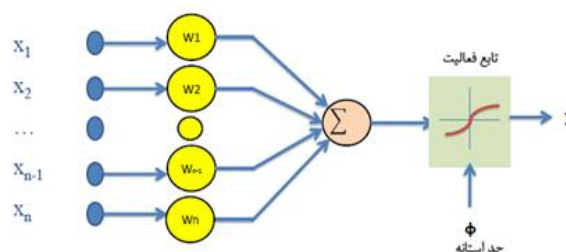
بخش تجربی

این تحقیق بر روی ۵۱ داده ی بدست آمده از واحد رفرمینگ نفتای پالایشگاه نفت لاوان در طی سال ۱۳۹۳ انجام شد. داده ها شامل فشار راکتورها برحسب bar، دمای خوراک راکتور اول برحسب °C، دبی حجمی خوراک نفتا برحسب m³/hr، دبی حجمی گاز برگشتی بر حسب m³/hr، نسبت هیدروژن به هیدروکربن، عدد اکتان پژوهشی (RON) و دبی حجمی بنزین تولیدی بر حسب m³/hr بودند. از بین این داده ها، عدد اکتان و دبی حجمی بنزین تولیدی به عنوان خروجی و مابقی به عنوان ورودی های شبکه عصبی در نظر گرفته شد. از آنجاییکه وارد کردن داده ها به صورت خام باعث کاهش سرعت و دقت شبکه میشود، در این بررسی داده ها بین ۱ و -۱ نرمالیزه شد.

در ادامه شبکه های عصبی پرسپترون چند لایه با الگوریتم پس انتشار خطای مختلفی برای مدل سازی و شبیه سازی داده های واحد رفرمینگ نفتای پالایشگاه نفت لاوان ساخته شد و نتایج مدل سازی آنها مطالعه و بررسی شد. سپس تلاش شد تا از طریق تغییر در برخی ویژگی های شبکه های عصبی طراحی شده مانند تعداد نرونها لایه میانی، نوع توابع انتقال و نوع الگوریتم های آموزش ساختار بهینه شبکه عصبی برای بهترین مدل سازی و شبیه سازی واحد رفرمینگ نفتای پالایشگاه نفت لاوان به دست آید. برای ارزیابی عملکرد شبکه های طراحی شده، از دوروش ضریب همبستگی خطی (R²) و میانگین مربعات خطا (MSE) استفاده شد.

نتایج و بحث

همانطور که بیان شد، برای یافتن بهترین ساختار شبکه عصبی برای مدل سازی واحد رفرمینگ نفتا، برخی ویژگی های شبکه های عصبی مانند تعداد نرونها، نوع توابع انتقال و نوع الگوریتم



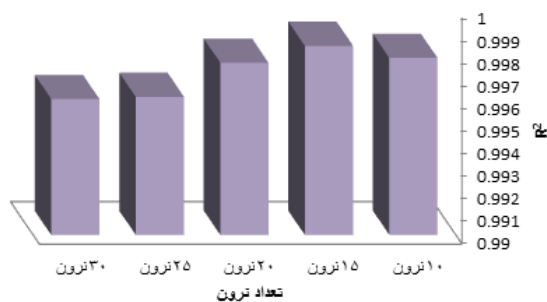
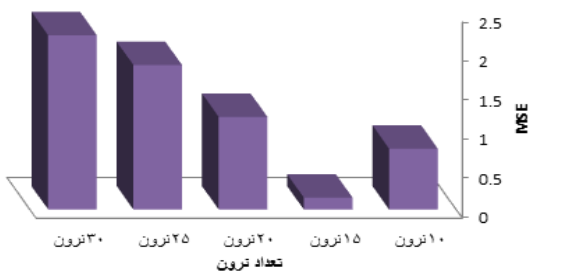
شکل ۱- ساختار یک نرون مصنوعی

شبکه های عصبی از دو ویژگی اساسی یادگیری براساس ارائه داده های تجربی (قدرت و توانایی تعمیم پذیری) و ساختارپذیری موازی برخوردارند، لذا از این شبکه ها در مسایل کنترل، بویژه سیستم های پیچیده که مدلسازی آنها امکان پذیر نمی باشد، بسیار مناسبند. از شبکه های عصبی در مدلسازی و شبیه سازی سیستمها، بویژه سیستم های غیرخطی استفاده شده است (۲، ۴).

توسعه جوامع بشری و نیاز روزافزون به بنزین مرغوب با عدد اکتان بالا و گوگرد کم سبب ایجاد فرایندهای تجدید آرایش مولکولی کاتالیستی (Catalyst Reforming) گشته است. در این فرایند نفتا (با عدد اکتان پایین) در فشار ۵۰ تا ۱۵۰ psi در مجاورت کاتالیست و در حضور هیدروژن تبدیل به بنزین مرغوب با عدد اکتان بالا میگردد. محصول این فرایند میتواند به عنوان منبع غنی از آروماتیکها به عنوان خوراک واحدهای پتروشیمی نیز کاربرد داشته باشد (۳).

خوراک واحدهای رفرمینگ، نفتای سبک (LSRG) و یا نفتای سنگین (HSRG) که شامل هیدروکربنهای مختلف پارافینی، نفتنی، آروماتیک ی شامل ۵ تا ۱۰ اتم کربن است و فاصله جوش این خوراک بین ۸۰-۲۱۰ درجه سانتی گراد قرار دارد که با توجه به شرایط پالایشگاه تغییر می کند. در پالایشگاه نفت لاوان، یک واحد تصفیه نفتای با ظرفیت ۱۰۰۰۰ بشکه در روز و یک واحد رفرمینگ نفتا با ظرفیت ۶۲۵۰ بشکه در روز طراحی شده است. خوراک این واحد نفتای سنگین (HSRG) تولیدی واحد تقطیر می باشد. محصولات این واحد عبارتند از: پلاتنرمیت با عدد اکتان ۹۵، گاز مایع و نفتای سبک تصفیه شده. در این مطالعه تلاش شده است قابلیت شبکه های عصبی مصنوعی پرسپترون چند لایه با الگوریتم پس انتشار خطا در مدل

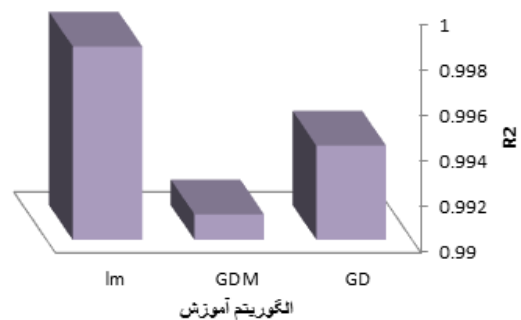
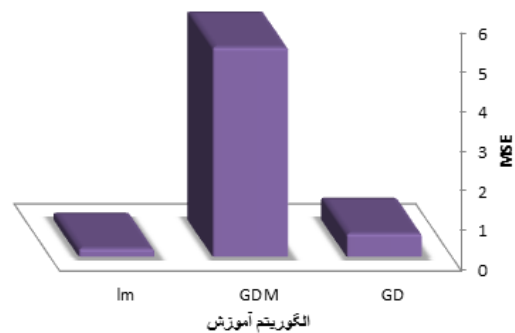
و از قدرت تعمیم خوبی هم برخوردار بود در صورت امکان تعداد نرون‌های مخفی کمتری را مورد آزمایش قرار می‌دهیم. شکل ۳ عملکرد شبکه‌های طراحی شده با تعداد نرون‌های مختلف در لایه مخفی را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، بهترین تعداد نرون در لایه مخفی برای مدل سازی واحد رفرمینگ، ۱۵ نرون است.



شکل ۳- ارزیابی عملکرد شبکه‌های طراحی شده با تعداد نرون‌های مختلف در لایه مخفی

مطابق نتایج ارائه شده، بهترین ساختار شبکه برای این منظور، یک شبکه عصبی پرسپترون ۳ لایه با الگوریتم پس انتشار خطا با توپولوژی (2;pureline - 15; tansig - 5) و الگوریتم آموزش لونیبرگ مارکوات می‌باشد. نمودارهای رگرسیون شبکه عصبی بهینه یافت شده در تمام موارد آموزش، ارزیابی و تست در شکل ۴ ارائه شده است. هر چه داده‌ها به خط $Y=T$ منطبق‌تر باشد بدین معنا است که داده‌های پیش‌بینی شده توسط شبکه عصبی به داده‌های واقعی نزدیکتر و در نتیجه مدل سازی مطلوب‌تر است.

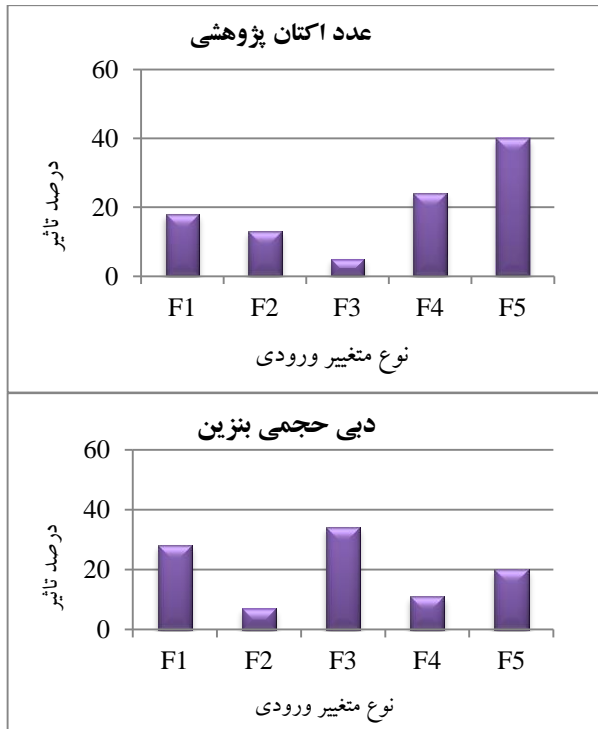
های آموزش بررسی شد. برای این منظور یک شبکه عصبی پرسپترون چند لایه با توپولوژی ۵ نرون در لایه ورودی، یک لایه مخفی با ۱۰ نرون و تابع انتقال لوگاریتم-سیگموئید، لایه خروجی با ۲ نرون و تابع انتقال خطی طرح‌زیری شد و با ۴۵ داده از داده‌های موجود با الگوریتم‌های آموزش مختلف آموزش داده شده و نتایج عملکرد آن در شکل ۲ ارائه شده است. مطابق این شکل بهترین الگوریتم آموزش برای این مدل سازی، الگوریتم آموزش لونیبرگ-مارکوات (LM) با $R^2=0.9985$ و $MSE=0.186$ می‌باشد.



شکل ۲- ارزیابی عملکرد شبکه‌های طراحی شده با الگوریتم‌های آموزش مختلف

در ادامه با تغییر توابع انتقال لایه میانی، بهترین تابع انتقال برای مدل سازی واحد رفرمینگ نفتا، تابع انتقال تانزان-سیگموئید (tansig) یافت شود. با یافتن بهترین الگوریتم آموزش و تابع انتقال، به بررسی تعداد نرون‌های لایه مخفی در عملکرد شبکه‌های عصبی طراحی شده به منظور مدل سازی واحد رفرمینگ پرداخته شد. اگر شبکه به جواب مطلوب همگرا نگردد تعداد نرون‌های لایه مخفی را افزایش می‌دهند و اگر شبکه همگرا گردید

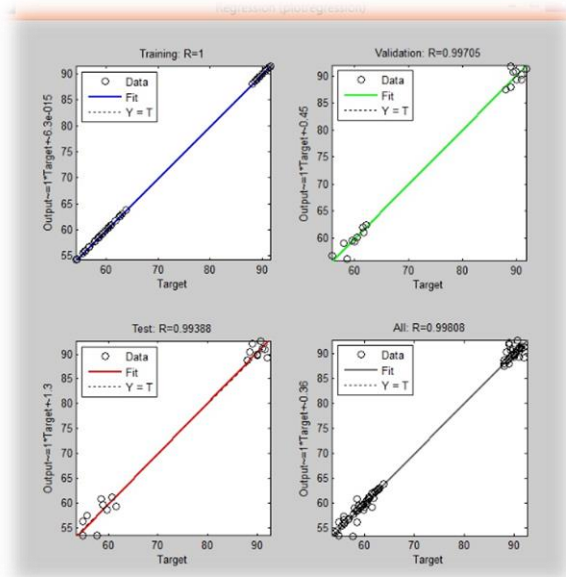
(5 - 15;tansig - 2;pureline) و الگوریتم آموزش لونیگ مارکوات دارای بیشترین مقدار ضریب همبستگی ($R^2 = 0.99808$) و کمترین مجموع مربعات خطا ($MSE = 0.023$) بود.



شکل ۵- نمودار درصد تاثیر هر کدام از متغیرها

منابع

- [۱] محمدباقر منهاج، مبانی شبکه‌های عصبی، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۱.
- [2] Ray, C. and K.K., Klindworth. 2000. Neural Networks for Agrichemical Vulnerability Assessment of Rural Private Wells. Journal of Hydrologic Engineering, 5 (2):162-171.
- [3] W.M. Kareem "Modeling and Simulation of the Naphtha Catalytic Reforming Reactors under Axial and Radial Flow Patterns" M.Sc. Chem. Eng. University of Basrah July 2010.
- [4] Mousavi S.M., Niaei A., Salari D., Nakhostin Panahi P. and Samandari M., Modelling and optimization of Mn/activate carbon nanocatalysts for NO reduction: comparison of RSM and ANN techniques, Environmental Technology, 2013, Vol. 34, No. 11, 1377-1384.



شکل ۴- نمودارهای رگرسیون شبکه عصبی بهینه

تاثیر نسبی هر کدام از متغیرها بر روی پاسخ را می توان با توجه به ماتریس وزن های شبکه عصبی مطابق رابطه زیر محاسبه کرد.

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\left(|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}| \right) \times |W_{mn}^{ho}| \right)}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{m=N_h} \left(|W_{km}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}| \right) \times |W_{mn}^{ho}| \right\}}$$

نتایج بدست آمده از این رابطه برای هر دو پاسخ RON و دبی حجمی بنزین در شکل ۵ ارائه شده است. در این شکل، F1 فشار راکتورها، F2 دمای خوراک راکتور اول، F3 دبی حجمی خوراک نفتا، F4 دبی حجمی گاز برگشتی F5 نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن می باشد.

نتیجه گیری

در این تحقیق یک شبکه عصبی پرسپترون سه لایه با ساختارهای متفاوت طرح زیری و عملکرد آنها در مدل سازی واحد فرمینگ نفتای پالایشگاه نفت لاوان بررسی شد. با تغییر تعداد نرونهای لایه میانی، توابع انتقال و الگوریتم های آموزش بهترین ساختار شبکه برای مدل سازی این واحد یافت شد. نتایج نشان داد که یک شبکه عصبی پرسپترون سه لایه با توپولوژی

Modeling and Simulation of Catalytic reforming of naphtha using artificial neural networks

Seyed Mahdi Mousavi^{*}, Mahdieh Asgari Bajgirani

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan.

Abstract:

The purpose of this research is to model and simulate of the Catalytic reforming of naphtha using artificial neural network. For this purpose, 51 data from the reforming unit of Lavan Oil Refinery in 2014 were used. The data included 5 input variables including; reactor pressure, feed temperature, volume of feed, volume of return gas and molar ratio of hydrogen to hydrocarbon, and responses including research octane number (RON) and volume of gasoline product. The 45 data were used for training the ANN and the others were used to test. In this study, multi-layer perceptron networks with different structures were defined and examined. In other words, by changing the number of intermediate-layer neurons, transfer functions and training algorithm, the best network for modelling of this unit were found.

Keywords: Catalytic reforming of naphtha, modelling and simulation, artificial neural network

*Corresponding author: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

مطالعه استخراج مایع - مایع یک اسید آلی از آب توسط ایزو آمیل الکل در دمای

۲۹۳/۱۵ K

محبوبه بهروزی^{۱*}، پریسا ارمزد^۲

۱- دانشگاه زنجان، دانشکده علوم.

۲- دانشگاه زنجان، دانشکده علوم.

چکیده: کربوکسیلیک اسیدها و به ویژه پروپیونیک اسید، در صنعت از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشند و کاربردهای فراوانی در صنعت دارند. با توجه به اینکه در فرآیند تولید کربوکسیلیک اسیدها از طریق تخمیر و دیگر فرآیندهای صنعتی، محلول‌های رقیقی از این اسیدها تولید می‌شود، بازیافت کربوکسیلیک اسیدها از محلول‌های رقیق دارای اهمیت بسیاری است. در زمینه فن آوری جداسازی، استخراج مایع-مایع نقش مهمی را بازی می‌کند.

در این مقاله، استخراج پروپیونیک اسید از محلول رقیق آبی توسط ایزو آمیل الکل در دمای ۲۹۳/۱۵ K، مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت‌های تعادلی در سیستم سه جزئی {آب + پروپیونیک اسید + حلال ایزو آمیل الکل} به روش تیتراسیون نقطه ابری مشخص شد. حلال مورد استفاده، دارای ویژگی انحلال پذیری کم در آب و در نتیجه ضریب توزیع بالا می‌باشد. مقادیر فاکتور انتخاب پذیری حلال نشان می‌دهد که حلال ایزو آمیل الکل دارای توانایی استخراج پروپیونیک اسید از آب می‌باشد. داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع، با مدل ترکیب موضعی UNIQUAC برازش شد.

واژه های کلیدی: استخراج مایع-مایع، ضریب توزیع، پروپیونیک اسید، ایزو آمیل الکل، UNIQUAC

مقدمه

های آلی به واسطه کم بودن هزینه‌ها، روش مناسبی می‌باشد. بدین منظور بررسی‌های فراوانی در سال‌های اخیر بر روی سیستم‌های سه تایی برای کسب اطلاعات بیشتر در رابطه با چگونگی رفتار فازی و خواص ترمودینامیک این سیستم‌ها صورت گرفته است [۱].

کربوکسیلیک اسیدها به عنوان اسیدهای آلی در صنایع مختلف از جمله صنایع دارویی، رنگرزی، آرایشی و بهداشتی و... مصارف فراوانی دارند. کربوکسیلیک اسیدها به روش‌های

جداسازی آب از ترکیبات آلی یکی از چالش‌های مهم در صنایع شیمیایی است که به دلیل تشکیل مخلوط‌های آزنوتروپ، با روش‌های مرسوم مانند تقطیر غیر ممکن می‌باشد. از طرفی در روش تقطیر علی‌رغم حصول درصد خلوص بالا، در رابطه با محلول‌های رقیق، به درجه حرارت بالایی برای تبخیر آب مورد نیاز است. در نتیجه روشی با هزینه بالا محسوب می‌شود. به همین دلایل روش استخراج با حلال جهت جداسازی آب از مخلوط-

های ابری است. مراحل زیر در تعیین داده‌های تعادلی انجام شده است.

الف- تعیین منحنی بینودال: برای تعیین منحنی بینودال از یک سل دو جداره استفاده می‌شود، که این سل بر روی یک همزن مغناطیسی قرار داده می‌شود. آب به عنوان ثابت کننده دما با استفاده از یک حمام ترموستات در جداره خارجی آن در جریان است. سل به گونه‌ای طراحی شده است که بتواند ۱۲ میلی لیتر از مواد را در خود جای دهد. ابتدا سل مذکور با اوزان مشخص از مخلوط (آب + پروپیونیک اسید) پر می‌شود. نقطه پایان تیتراژ کردن با مشاهده انتقال از محلول همگن به محلول ناهمگن در داخل سل مشخص می‌گردد. این الگو جهت تعیین منحنی بینودال در قسمت غنی از آب مناسب است. داده‌های مربوط به قسمت غنی از حلال منحنی بینودال، با تیتراژ کردن مخلوط همگن (حلال + پروپیونیک اسید) توسط آب تا زمان مشاهده کدورت در محلول بدست می‌آید. از محلول‌های ابری نمونه‌گیری انجام می‌شود و ضریب شکست محلول توسط رفراکتومتر اندازه‌گیری می‌گردد. در انتها غلظت تمام اجزاء در محلول‌های ابری با توجه به مقدارهای اولیه و حلال افزوده شده محاسبه و معادله استاندارد ضریب شکست محلول‌های ابری بر حسب غلظت اجزاء محلول تعیین می‌گردد.

ب- تعیین غلظت‌های تعادلی: برای تعیین داده‌های خطوط بست، مخلوط‌های سه‌تایی با ترکیب درصد مشخص که به صورت وزنی مشخص شده‌اند و در ناحیه دو فازی قرار می‌گیرند آماده شده و به مدت یک ساعت هم زده می‌شود. سپس اجازه داده می‌شود تا محلول به مدت ۱۲ ساعت جدایی کامل دو فاز در حال سکون باقی بماند. سپس به وسیله یک سرنگ از فازهای بالا و پایین نمونه‌گیری انجام می‌شود. ضریب شکست نمونه‌های تعادلی هر فاز به وسیله رفراکتومتر اندازه‌گیری می‌شود. سپس از

مختلفی تولید می‌گردند، یکی از روش‌های تولید کربوکسیلیک اسیدها فرآیند تخمیر است که محلول آبی رقیقی از این اسیدها را حاصل می‌کند. با توجه به اهمیت این مواد، خالص سازی و بازیافت این مواد از محلول‌های رقیق حائز اهمیت است. از آنجائیکه این مواد در فرآیند استخراج مخلوط آزنوتروپ تشکیل می‌دهند، جداسازی آن‌ها با روش تقطیر غیر ممکن است. در نتیجه بهترین روش برای فراهم نمودن داده‌های تعادل مایع-مایع و انتخاب یک حلال مناسب در جداسازی این اسیدها و نیز طراحی تجهیزات جداسازی روش استخراج مایع-مایع می‌باشد [۲].

به منظور تکمیل تحقیقات پیشین در جهت کسب اطلاعات بیشتر در رابطه با رفتار فازی و خواص ترمودینامیکی سیستم‌های سه جزئی شامل کربوکسیلیک اسید، در این مقاله به بررسی خواص ترمودینامیکی و تعادلات فازی مایع - مایع در سیستم سه جزئی (آب + پروپیونیک اسید + ایزو آمیل الکل) پرداخته شده است. داده‌های تجربی با مدل ترمودینامیکی UNIQUAC [۳] برازش شدند.

بخش تجربی

مواد

پروپیونیک اسید ($\geq 99\%$)، ایزو آمیل استات ($\geq 99\%$)، ایزو آمیل الکل ($\geq 99\%$)، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. در تمامی مراحل آزمایش از آب دو بار تقطیر استفاده شده است. مواد شیمیایی بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

روش کار

روشی که در این پروژه برای سیستم‌های (آب + پروپیونیک اسید + ایزو آمیل الکل) بکار گرفته شده است، بر مبنای تیتراسیون نقطه ابری [۴] و اندازه‌گیری ضریب شکست محلول-

ایزوآمیل الکل S با استفاده از روابط مورد نظر محاسبه می-گردند.

$$D_1 = \frac{w_{13}}{w_{11}} \quad (\text{معادله ۱})$$

$$D_2 = \frac{w_{23}}{w_{21}} \quad (\text{معادله ۲})$$

$$S = \frac{w_{23}/w_{21}}{w_{13}/w_{11}} = \frac{D_2}{D_1} \quad (\text{معادله ۳})$$

برای جداسازی موثر فاکتور انتخاب پذیری باید بزرگتر از یک باشد. انتخاب پذیری بیشتر از یک به این معنی است که حلال مورد نظر می تواند برای جداسازی پروپیونیک اسید از آب مورد استفاده قرار گیرد. مقادیر فاکتور انتخاب پذیری برای حلال ایزو آمیل الکل بین ۷ تا ۲۲ است. مشاهده می شود که ایزو آمیل الکل به عنوان حلال دارای فاکتور انتخاب پذیری مناسب برای استخراج پروپیونیک اسید می باشد.

برازش داده های تعادل مایع - مایع

داده های تعادل مایع - مایع تجربی با استفاده از نرم افزار اسپن پلاس [۵] توسط معادله UNIQUAC برازش و ضرایب بر همکنش این معادله تعیین شد. مقایسه بین داده های تجربی و داده های حاصل از معادله UNIQUAC در شکل ۲ نمایش داده شده است. از تابع هدف RMSD (معادله ۴) که مشخص کننده نزدیکی داده های تعادل مایع - مایع برازش شده با داده های تعادل مایع - مایع تجربی است، استفاده شده است. مقدار RMSD برای مدل UNIQUAC برابر ۰/۰۱۰۰ می باشد که این مقدار سازگاری بین داده های تجربی و برازش شده را نشان می دهد.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_m \sum_n (w_{imn}^{exp} - w_{imn}^{cal})^2}{6N}}$$

(معادله ۴)

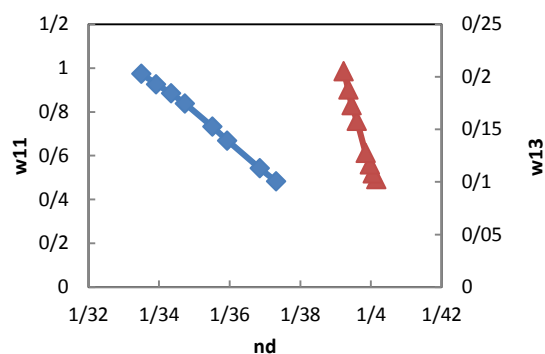
روی ضریب شکست نمونه ها و معادلات استاندارد، غلظت تمام اجزاء در هر فاز مشخص می شود.

نتایج و بحث

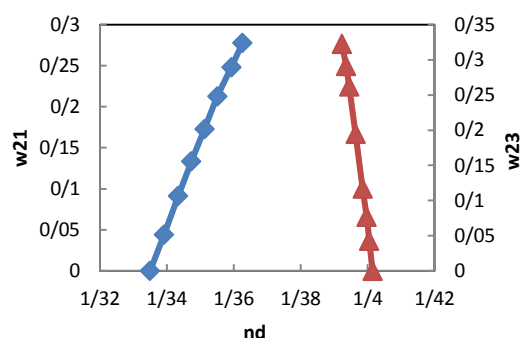
نمودارهای بینودال

نمودارهای تغییرات ضریب شکست با غلظت آب، پروپیونیک اسید و ایزو آمیل الکل در فازهای آبی و آلی در شکل ۱ در دمای ۲۹۳/۱۵ K ارائه شده است.

(a)



(b)



شکل ۱- تغییرات ضریب شکست محلول های ابری (♦، فاز آبی و ▲، فاز آلی) با غلظت (a) آب (b) پروپیونیک اسید

ضریب توزیع و فاکتور انتخاب پذیری

ضریب توزیع و فاکتور انتخاب پذیری از داده های خطوط بست برای سیستم سه تایی بدست می آید. مقادیر ضریب توزیع آب D₁ و پروپیونیک اسید D₂ و فاکتور انتخاب پذیری

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه زنجان جهت تامین امکانات لازم جهت انجام تحقیقات تشکر می کنند.

منابع

[۱] کیستر، ه. طراحی تقطیر؛ مهدی پور، ح؛ شکلیلا، س؛ انتشارات اندیشه سرا.

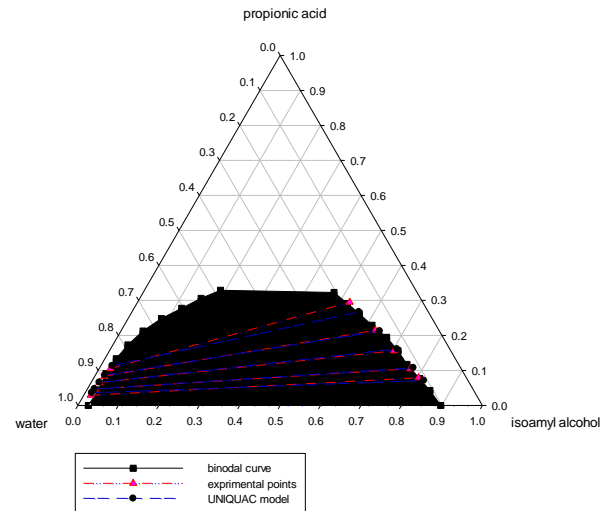
[2] Bilgin, M. Quaternary liquid-liquid equilibrium of water+acetic acid+propionic acid+solvent (amyl alcohol, cyclohexyl acetate, or toluene) systems. J.Chem.Thermodyn, 2004, 49: 1456-1459.

[3] Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. AIChE J, 1975, 21: 116-128.

[4] D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger, Ind. Eng. Chem 1941, 33: 1240-1248

[5] Aspen plus 11.1 User Guide, Aspen Technology, MA, 2001 [http:// support.Aspentech.com](http://support.Aspentech.com)

[6] Othmer, D; Tobios, P. Liquid-liquid Extraction Data-The Line Correlation.Ind.Eng.Chem, 1942, 34: 693-696.



شکل ۲- مقایسه بین داده های تعادل مایع-مایع تجربی و حاصل از مدل UNIQUAC

همچنین اعتبار و هماهنگی داده های تعادل مایع-مایع توسط

معادله آتمر-تویبیس تعیین گردید (معادله ۵) [۶]. پارامترهای این معادله همراه با ضریب برازش در جدول ۱ ارائه شده است.

$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = A + B \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right)$$

(معادله ۵)

جدول ۱- ثابت های معادله آتمر-تویبیس

T(K)	A	B	R ²
۲۹۳/۱۵	۱/۹۰۶	۱/۱۲۹۷	۰/۹۵۴۳

مقدار نزدیک به واحد ضریب برازش حاکی از درجه بالای سازگاری داده های بدست آمده می باشد.

نتیجه گیری

مقادیر فاکتور انتخاب پذیری بالاتر از واحد نشان می دهد

که ایزو آمیل الکل حلال مناسبی برای استخراج پروپیونیک اسید از فاز آبی می باشد.

Liquid-liquid extraction of an organic acid from water by isoamyl alcohol at a temperature of 293.15 K

Parisa armozd^a, Mahboobeh behroozi^{b*}

^aZanjan university, College of science

^bZanjan university, College of science

Abstract:

Carboxylic acids, especially propionic acid, are important in industry and have many applications in various industries. Considering that in the production process of carboxylic acids through fermentation and other industrial processes results in production of dilute solutions of these acids, the recovery of carboxylic acids from dilute solutions is very important. Liquid-liquid extraction plays an important role in the field of separation and extraction technology.

In this paper, propionic acid extraction from a dilute aqueous solution was investigated by isoamyl alcohol at a temperature of 293.15 K. Equilibrium concentrations in three component system (water + propionic acid + soluble isoamyl alcohol) were determined by cloud point titration. The solvent used has low solubility in water and therefore a high distribution coefficient. The values of the solubility selectivity factor indicate that the isoamyl alcohol solvent has the ability to extract propionic acid from water. Liquid-liquid equilibrium data were fitted with local combination model UNIQUAC.

Keywords: Liquid-liquid extraction, distribution coefficient, propionic acid, isoamyl alcohol, UNIQUAC

* behroozi.m@znu.ac.ir

کاربرد طراحی آزمایش برای مدل کردن و بهینه سازی فرآوری کانسنگ ایلمنیت قره آغاج

محمد حسین احمدی ازغندی^{۱*}، حسن توکلی^۲، محمد حسن امید^۳، امید سلمانی نوری^۴

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، گچساران ۷۵۸۱۳-۵۶۰۰۱، ایران.

۲- دانشکده علوم، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران.

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

۴- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

چکیده: هدف از این تحقیق انجام مطالعات فرآوری بر روی نمونه کانسنگ ایلمنیت قره آغاج در استان آذربایجان غربی می باشد، که بتوان با بهینه کردن پارامترهای موثر بر انحلال آهن، توسط اسید هیدروکلریک به روتیل با عیار بالا دست یافت. نمونه ایلمنیت اولیه دارای عیار ۱۱٪ اکسید تیتانیوم و ۳۴/۹٪ اکسید آهن بود. این نمونه پس از مراحل مختلف خریداش و جدا کننده مغناطیسی و ثقلی به کنسانتره ای با مشخصات ۴۲/۴٪ اکسید آهن و ۴۵/۲٪ اکسید تیتانیوم رسید. با توجه به تاثیر مثبت فعال سازی مکانیکی در افزایش سرعت انحلال آهن، نمونه به مدت ۴ ساعت در آسیای گلوله ای با نسبت گلوله به کانی معادل ۲۵ به ۱ مورد فعال سازی مکانیکی قرار گرفت. طراحی آزمایش توسط نرم افزار DX7 و به روش طراحی نقطه مرکزی (CCD) انجام شد. نتایج نشان داد، غلظت اسید، دما، زمان و نسبت مایع به جامد رابطه مستقیمی با انحلال آهن داشته، و همچنین غلظت اسید و نسبت مایع به جامد رابطه مستقیم و دما و زمان رابطه عکس با انحلال تیتانیوم دارند. در شرایط بهینه نرم افزار، شامل غلظت اسید هیدروکلریک ۳۰٪، دما ۹۰ درجه سانتی گراد، زمان ۴ ساعت و نسبت مایع جامد ۱۰، میزان انحلال آهن ۶۹/۳٪ و میزان انحلال تیتانیوم برابر ۱۲/۴٪ بدست آمد. با توجه به اینکه افزایش دما و زمان باعث کاهش انحلال تیتانیوم می شود، آزمایش هایی در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد و زمان ۶ ساعت انجام شد که بهترین نتایج در شرایط غلظت اسید هیدروکلریک ۳۵٪، دما ۱۰۵ درجه سانتی گراد، زمان ۴ ساعت و نسبت مایع جامد ۱۰ بدست آمد.

واژه های کلیدی: طراحی آزمایش؛ بهینه سازی؛ مدل کردن؛ ایلمنیت قره آغاج.

مقدمه

شیمیایی و کانی شناسی غیرعادی در مقایسه با سنگ های آذرین متعارف، اهمیت و جذابیت علمی و اقتصادی قابل توجهی دارند [۱]. کنسانتره های روتیل دارای ۹۵٪ یا بیشتر TiO_2 است و به همین جهت محصولات به دست آمده از آن کیفیت بالاتری دارد، اما این کانی در همه جای جهان گسترده نیست و مقدار آن نیز کم است؛ به همین علت قیمت جهانی آن در حال افزایش است. از طرف دیگر، ایلمنیت تقریباً در سرتاسر جهان گسترده است، بنابراین قیمت آن در بازار جهانی پائین تر از روتیل است. به همین علت، پژوهش در زمینه پرعیار سازی

توده نفوذی قره آغاج در فاصله ۳۶ کیلومتری شمال غرب ارومیه قرار دارد. توده قره آغاج از دو واحد سنگی مشخص شامل سنگهای اولترامافیک و مافیک تشکیل یافته است. سنگهای بخش اولترامافیک توده قره آغاج به طور غیرعادی غنی از فسفر (آپاتیت)، آهن و تیتانیوم (ایلمنیت و مگنتیت) بوده، به همین دلیل به اختصار سنگ های FTP خوانده می شوند. اینگونه سنگ ها به رغم داشتن حجم و گسترش کم، به دلیل میزبانی کانسارهای اکسید آهن و تیتانیوم و فسفات و همچنین ترکیب

شد. با توجه به پیشینه تحقیق، شناسایی عوامل و فاکتورهای تعیین شده در آزمایش ها، از روش فاکتوریل استفاده نشد. پس از تعیین ۴ فاکتور اصلی موثر (غلظت اسید، نسبت جامد به مایع، دما و زمان) و سطوح آنها در آزمایش ها، طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش DX7 و با روش طراحی نقطه مرکزی (CCD) انجام شد. سطوح و فاکتورهای تعیین شده در Error! Reference source not found. نشان داده شده اند. پس از طراحی آزمایش و با توجه به فاکتورهای موجود و سطوح مشخص شده، نرم افزار تعداد ۳۰ آزمایش مشخص نمود، که در جدول ۱ نشان داده شده است.

روش آزمایش ها

آزمایش ها مطابق طرح پیشنهادی نرم افزار DX7 انجام شدند. در ابتدا اسید با درصد وزنی مشخص شده تهیه شد. (اسید کلریدریک استفاده شده از شرکت مجلی تهیه شد، که اسید کلریدریک (USP) ۳۷٪ می باشد.) آزمایش ها در حمام آب گرم سر بسته و یک تانک لیچینگ ۱ لیتری درپوش دار انجام شدند. در ابتدا اسید را با غلظت معین درون تانک ریخته و درون حمام آب قرار داده تا به دمای مورد نظر برسد و در نهایت نمونه فعال سازی شده به درون تانک اضافه شده در حالیکه سرعت همزن ۵۴۰ تا ۵۶۰ دور در دقیقه تنظیم گردید. پس از مدت زمان تعیین شده، نمونه را از حمام آب خارج و پس از سرد شدن، فیلتر و پسماند جامد خشک و میزان محلول بدست آمده اندازه گیری شد. میزان آهن موجود در نمونه ها با UV-Visible و میزان Ti موجود در محلول ها با جذب اتمی اندازه گیری شدند.

نتایج و بحث

آنالیز شیمیایی و کانی شناسی نمونه

آنالیز کمی شیمیایی و آنالیز XRD جهت شناسایی عناصر و تعیین فازهای موجود در نمونه به ترتیب انجام شد. نمونه معرف جهت آنالیز XRD و XRF تهیه شد، نتایج XRF در جدول ۲ نشان داده شده است.

انحلال آهن

ایلمنیت و به عبارت دیگر، تولید روتیل مصنوعی از ایلمنیت در کشورهای پیشرفته صنعتی در حال انجام است. پرعبارسازی ایلمنیت به منظور تولید روتیل مصنوعی در دو مرحله قابل اجراست. در مرحله اول به طریق فیزیکی - مکانیکی می توان ایلمنیت را از سایر کانی های همراه جدا کرد، که در این صورت تجهیزاتی مانند جیگ، میز، ماریچ، واسطه سنگین، فلوتاسیون، الکترواستاتیک، الکترومغناطیس و غیره مورد استفاده قرار خواهند گرفت. از آنجا که فرمول ایلمنیت $FeTiO_3$ یا $FeO.TiO_2$ است، در صورتیکه بتوان آنرا به طور کامل از سایر کانی ها جدا کرد، دارای عیار ۵۲/۷ درصد TiO_2 خواهد بود. اما عملا رسیدن به این عیار غیر ممکن است و برای ایلمنیت قره آغاج حداکثر عیار مورد انتظار حدود ۴۵٪ می باشد. هر چند کنسانتره اولیه ایلمنیت با ارزش خواهد بود، به منظور دسترسی به ماده ای معدنی که بتواند در صنایع تیتانیوم و رنگدانه TiO_2 استفاده شود، باید عیاری بالاتر از ۸۵ درصد داشته باشد [۲]. به همین منظور بایستی روش های دیگری مانند روش های شیمیایی بکار گرفته شوند.

بخش تجربی

روش های شناسایی نمونه

نمونه ایلمنیت مورد بررسی به میزان ۵۰ کیلوگرم از معدن تیتانیوم قره آغاج تهیه شد. نمونه معرف با استفاده از تقسیم کن برای شناسایی کانی ها و ترکیبات تشکیل دهنده، با استفاده از روش XRD و XRF تهیه شد.

طراحی آزمایش

پس از مطالعات اولیه مشخص شد که پنج فاکتور شاخص، اندازه ذرات، غلظت اسید، نسبت جامد به مایع، دما و زمان تاثیر مهمی بر انحلال آهن و تیتانیوم دارند، با توجه به اینکه فعال سازی مکانیکی باعث افزایش سرعت انحلال آهن می شود، پس از فعال سازی نمونه، تمامی اندازه ذرات به زیر ۲۰ میکرون رسانده شد. همچنین در مطالعات پیشین مشخص شد که سرعت همزن تاثیری در انحلال آهن و تیتانیوم ندارد [۳]. در تمامی آزمایش های انجام شده، سرعت همزن بین ۵۴۰ تا ۵۶۰ تنظیم

۷۸	۷/۵	۳	۸۰	۳۵	۲۲
۱۹/۱	۷/۵	۱/۵	۸۰	۲۰	۲۵

جدول ۲: نتایج XRF نمونه کنسانتره ایلمنیت قره آغاج

ترکیب	مقدار (%)
SiO ₂	۲۶/۷
Al ₂ O ₃	۲/۴۵
Fe ₂ O ₃	۳۴/۹
TiO ₂	۱۱/۱
CaO	۵/۸
MgO	۱۵
MnO	۰/۴۶
P ₂ O ₅	۲/۹
Na ₂ O	۰/۲۵

معادله انحلال تیتانیوم ارائه شده توسط نرم افزار که در آن پارامترها به صورت کد بیان شده اند، در ذیل نشان داده شده است:

$$\text{انحلال تیتانیوم} = 6/12 + 6/19 * A - 2/80 * B - 0/63 * C + 1/50 * D - 2/58 * A * C - 0/47 A * C + 1/01 * A * D + 2/99 A^2 + 0/75 B^2$$

معادله انحلال تیتانیوم شامل پارامترهای A

(غلظت)، B(دما)، C(زمان)، D(نسبت مایع/جامد) و اثرات متقابلشان می-

باشد. همانطور که از معادله بالا مشخص است، غلظت اسید اثر خیلی قوی بر روی انحلال تیتانیوم داشته است و پس از آن

فاکتورهای موثر به ترتیب دما، نسبت مایع/جامد و زمان می باشد، که در

ادامه توضیح داده شده اند. برای آنالیزها به بررسی نمودار

Normal Plot Residuals می پردازیم، که به تعیین نرمالیت

داده ها و ارزیابی اینکه توزیع داده ها بطور نرمال بوده است یا

خیر، می پردازد. با مشاهده نرمال پلات مشخص می شود که

داده ها از توزیع نرمالی برخوردار هستند.

تعیین شرایط بهینه

با بررسی شرایط موجود و با توجه به طراحی، بهترین شرایط

توسط نرم افزار برای انحلال حداکثری آهن و حداقلی تیتانیوم

محاسبه و پیشنهاد گردید. شرایط پیشنهادی آزمایش، اسید

پس از انجام آزمایش های پیشنهادی توسط نرم افزار درصد انحلال آهن محاسبه گردید، نتایج بدست آمده در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که از نتایج جدول ۱ بدست می آید، بیشترین میزان انحلال آهن ۷۸٪ با اسید ۳۵٪ در آزمایش شماره ۲۹ و پس از آن ۷۰/۹٪ همراه با اسید ۳۰٪ در آزمایش شماره ۷ می باشد.

جدول ۱: نتایج آنالیز انحلال آهن

Std	غلظت اسید (%)	دما (C°)	زمان (h)	مایع/جامد	انحلال آهن (%)
۸	۳۰	۹۰	۴	۵	۵۲/۸
۱۷	۲۰	۸۰	۳	۷/۵	۱۷/۷
۱۵	۱۰	۹۰	۴	۱۰	۱۷/۲
۱	۱۰	۷۰	۲	۵	۱۰/۷
۱۰	۳۰	۷۰	۲	۱۰	۶۳/۸
۲۰	۲۰	۸۰	۳	۷/۵	۱۹/۸
۱۴	۳۰	۷۰	۴	۱۰	۷۰/۹
۹	۱۰	۷۰	۲	۱۰	۱۳/۴
۱۶	۳۰	۹۰	۴	۱۰	۶۹/۳
۴	۳۰	۹۰	۲	۵	۳۶
۳	۱۰	۹۰	۲	۵	۱۲/۹
۶	۳۰	۷۰	۴	۵	۵۱/۸
۱۸	۲۰	۸۰	۳	۷/۵	۲۰/۱
۵	۱۰	۷۰	۴	۵	۱۳/۷
۱۹	۲۰	۸۰	۳	۷/۵	۱۹/۳
۱۳	۱۰	۷۰	۴	۱۰	۱۳/۹
۱۲	۳۰	۹۰	۲	۱۰	۶۷/۹
۲	۳۰	۷۰	۲	۵	۳۹/۸
۱۱	۱۰	۹۰	۲	۱۰	۱۶/۱
۷	۱۰	۹۰	۴	۵	۱۵/۸
۲۱	۵	۸۰	۳	۷/۵	۱۲/۵
۲۶	۲۰	۸۰	۴/۵	۷/۵	۲۰/۵
۲۸	۲۰	۸۰	۳	۱۱	۲۳/۲
۲۴	۲۰	۹۵	۳	۷/۵	۲۰/۶
۲۹	۲۰	۸۰	۳	۷/۵	۱۷/۴
۲۳	۲۰	۶۵	۳	۷/۵	۱۶/۳
۳۰	۲۰	۸۰	۳	۷/۵	۲۱/۳
۲۷	۲۰	۸۰	۳	۴	۱۵/۱

پس از انجام آزمایش های ارائه شده توسط نرم افزار dx7 مشخص شد، موثرترین پارامترها در انحلال آهن به ترتیب غلظت اسید، نسبت مایع به جامد، دما و زمان می باشد، بطوریکه انحلال آهن رابطه مستقیمی با هر چهار پارامتر اصلی دارد. همچنین موثرترین پارامترها در انحلال تیتانیوم به ترتیب غلظت اسید، نسبت مایع به جامد، زمان و دما می باشد. بطوریکه غلظت اسید و نسبت مایع به جامد رابطه مستقیم با انحلال تیتانیوم داشته و دما و زمان رابطه عکس با انحلال تیتانیوم دارند. بررسی نتایج CCD مشخص کرد که با افزایش غلظت اسید، دما، زمان و نسبت مایع به جامد می توان مقدار بیشتری از آهن را حل نمود. همچنین افزایش دما باعث افزایش هیدرولیز تیتانیوم شده و میزان انحلال تیتانیوم کاهش می یابد.

برای کاهش انحلال تیتانیوم دو آزمایش، یکی در زمان ۶ ساعت و دیگری در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد با همان شرایط قبلی انجام شد که نتایج زیر بدست آمد.

الف- افزایش زمان: آزمایشی با شرایط غلظت اسید ۳۵٪، دما ۹۵ درجه سانتی گراد، زمان ۶ ساعت و نسبت مایع به جامد ۱۰ انجام شد، که میزان حذف آهن در این حالت برابر ۹۹/۹٪ و انحلال تیتانیوم ۳/۹۸٪ برابر بود.

ب- افزایش دما: آزمایشی با شرایط غلظت اسید ۳۵٪، دما ۱۰۵ درجه سانتی گراد، زمان ۴ ساعت و نسبت مایع به جامد ۱۰ انجام شد، که میزان حذف آهن در این حالت برابر ۹۹/۶٪ و انحلال تیتانیوم برابر ۲/۶٪ بود.

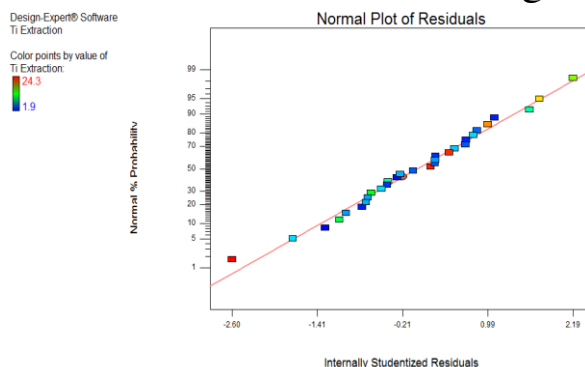
منابع

[1] Lütjering G., Williams J.C., Titanium. 2nd Ed, P.o.M.S. Professor Brain Derby, Manchester Science Centre, 2007, German, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 449.

[۲] تقی زاده، مجتبی؛ احقراری رودی، محی الدین؛ نقش و کاربرد کانیهای تیتانیوم دار در پزشکی و صنعت. ماهنامه علوم زمین و معدن، ۱۳۸۹، ۴۸: ۱۸ تا ۲۵.

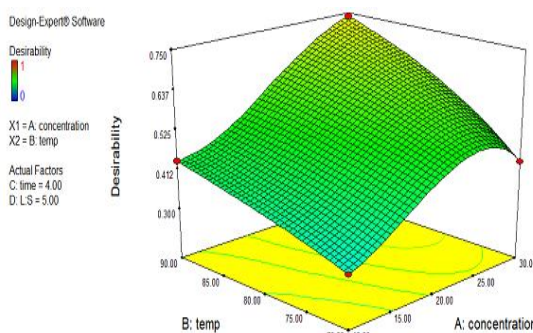
[۳] رضوی، محمد حسین؛ کانی شناسی غیرسیلیکاتها. ۱۳۸۲، دانشگاه تربیت معلم.

۲۹/۸۹٪، دمای ۹۰ درجه سانتی گراد، زمان تقریبی ۳/۵ ساعت و نسبت مایع به جامد ۱۰ بود، که این آزمایش ۵ بار تکرار گردید.



شکل ۱: نمودار Normal Plot Residuals

با بررسی اثر دو گانه غلظت و دما در تعیین نقطه بهینه (شکل ۲)، مشاهده می شود با افزایش دما و غلظت اسید، میزان مطلوبیت نقطه بهینه برای افزایش میزان انحلال آهن و کاهش هدر رفت تیتانیوم افزایش می یابد.



شکل ۲: تاثیر همزمان غلظت و دما در تعیین نقطه بهینه

نتیجه گیری

معدن تیتانیوم قره آغاچ یکی از عمده ترین منابع تیتانیوم در ایران می باشد، بدین منظور انحلال تیتانیوم با اسید هیدروکلریک در شرایط مختلف برای تهیه روتیل مصنوعی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ایلمنیت به مدت ۴ ساعت فعال سازی شد. مطالعات شناسائی بر روی نمونه معرف ایلمنیت وجود کانی های اصلی مانند ایلمنیت، پیروکسن، منیتیت، ترمولیت، آنورتیت، دیوپسیت را نشان داد. با انجام مطالعات بر روی فعال سازی مکانیکی مشخص شد، d₈₀ ذرات پس از ۴ ساعت فعال سازی در آسیای گلوله ای به ۲۰ میکرون رسید.

Application of experimental design for modeling and optimization of processing of ghara-aghaj ilmenite concentrate

Mohammad Hossein Ahmadi Azqhandi^{a*}, Hassan Tavakoli^b, Mohammad Hassan Omid^c, Omid Salmani Nuri^d

^a Applied Chemistry Department, Faculty of Petroleum and Gas (Gachsaran), Yasouj University, Gachsaran 75813-56001, Iran.

^b Faculty of Science, Imam Ali University, Tehran, Iran.

^c Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran.

^d Department of Mining and Metallurgical Eng., Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract:

The Present research has been done on processing of ghara-aghaj ilmenite concentrate in weat Azerbaijan province, which can optimize the effective parameters on the dissolution of iron by hydrochloric acid to achieve a high grade of TiO₂(Rutile). Primary ilmenite samples containing 42.4 % iron oxide and 45.2 % titanium oxide. The sample was activated in ball mill for 4 hours with the ratio of ball to feed equal to 20. DX7 software was used for experimental design and the central composite method (CCD) was performed. The results demonstrated that the acid concentration, temperature, time and the ratio of liquid to solid have direct effect on iron dissolution. Furthermore, the acid concentration and the ratio of liquid to solid had direct effect on the dissolution of titanium, while temperature and time had inverse effect. Under the optimum conditions the dissolution of iron was 69.3% , and that of titanium was 12.4%. With the increasing time and temperature the solubility of titanium decreased, So two tests were carried out at 105 ° C and 6 hours, while other conditions were the same as optimum conditions. The best results achieved in terms of hydrochloric acid concentration of 35%, temperature 105 ° C, 4 h, and also the ratio of liquid / solid equal to 10. Under these conditions 99.6% of iron dissolved where the dissolution of Titanium was 2.6 %.

Keywords: Experimental design; modelling; Optimization; Gghara-aghaj ilmenite.

*Corresponding author: mahmadia58@gmail.com; m.ahmadi@yu.ac.ir

تخریب فتو کاتالیزوری اسید رد ۷۳ توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

سجاد خضریان جو^{۱،۲}، علی رضا سلیمانی^{*۱}

۱- دانشگاه ملایر، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی.

۲- دانشگاه میسور، دانشکده شیمی، میسور، هند.

چکیده: در این پژوهش تخریب رنگ اسید رد ۷۳ با استفاده از نانوذرات کاتالیزور تیتانیوم دی اکسید در یک راکتور ناپیوسته انجام شد. تاثیر برخی از پارامترها نظیر: غلظت کاتالیزور، pH و غلظت اتانول اضافه شده بررسی شدند. محلول حاوی ۵۰ میلیگرم بر لیتر از رنگ، که به اندازه غلظت پساب واقعی صنعتی میباشد، در شرایط pH طبیعی برابر با ۶/۱ و غلظت کاتالیزور ۱ گرم بر لیتر در مدت ۲۱۰ دقیقه تابش کاملاً رنگ زدایی شد. رابطه بین غلظت کاتالیزور با سرعت تخریب رنگ به شکل $r_0 \propto [TiO_2]^{0.53}$ به دست آمد. مشخص شد که هر دو عامل رادیکالهای هیدروکسیل و الکترون/حفره نقش مهمی در تخریب رنگ دارند. بهترین pH برای تخریب فتوکاتالیزوری برابر با ۹ بود و میزان انرژی مصرفی در تمامی pH های اعمالی محاسبه شد.

واژه های کلیدی: اسید رد ۷۳، انرژی مصرفی، تصفیه پساب، نانو ذره تیتانیوم دی اکسید.

مقدمه

زیست محسوب میشود. فرآیند فتوکاتالیزوری شامل تسریع یک واکنش شیمیایی در حضور موادی به نام فتوکاتالیزور است، که میتوانند نور کوانتایی با طول موج مناسب را، با توجه به ساختار نواری اوربیتالهای خود، جذب نمایند. معمولاً نیمه هادیهایی مانند TiO_2 ، ZnO ، CdS و غیره به علت شکاف نواری نازک و ساختار الکترونی متمایز (نوار هدایت اشغال نشده و نوار ظرفیت اشغال شده) به عنوان فتوکاتالیزور انتخاب می شوند [۲]. در فتوکاتالیزورهای نیمه هادی، الکترونها از نوار ظرفیت نیمه هادی به کمک نوری با بالاترین تطابق انرژی با

در سالهای اخیر، نگرانی های زیست محیطی در مورد آلودگی و کاهش منابع آب، از عمده ترین چالش های بشر محسوب میشوند. رنگها یکی از بزرگترین گروههای آلاینده پسابهای نساجی و سایر فرآیندهای صنعتی هستند. با توجه به اثرات سوء رنگهای آلی بر سلامت انسان، فن آوریهای متعددی برای تصفیه پساب رنگی به کار گرفته شده است [۱]. اکسیداسیون فتوکاتالیزوری یکی از تکنیکهای مؤثر و شناخته شده برای کاهش اثرات منفی آلاینده های محیط

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

TiO₂ با غلظت مشخص به محلول اضافه می گردید. واکنش گاه در دمای ۲۶ درجه سانتی گراد (دمای محیط) قرار داشت، سپس منبع نور شروع به تابش کرده و در زمان های مختلف از محیط واکنشی نمونه برداری صورت می پذیرفت و ذرات کاتالیزور با استفاده از سانتریفیوژ جدا میگردید. غلظت باقی مانده از ماده AR73 توسط یک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل (Systronics 168) ساخت کشور هند با اندازه گیری میزان جذب محلول آزمایشی در طول موج ۴۸۰ نانومتر تعیین شده و از آن درصد بازده حذف رنگ محاسبه گردید.

برای محاسبه انرژی الکتریکی مورد نیاز جهت تصفیه رنگ (Electrical energy per order) و مقایسه جنبه های اقتصادی فرآیندهای تصفیه AR73 از رابطه شماره (۱) استفاده شد [۴].

$$E_{EO} = \frac{1000 \times P \times t}{V \times \log(C_0 / C)} \quad (1)$$

E_{EO} مقدار کیلو وات ساعت انرژی الکتریکی مصرفی برای یک مترمکعب آب آلوده، P توان منبع انرژی مورد استفاده بر حسب کیلو وات، V حجم آب مورد تصفیه بر حسب لیتر، t زمان تصفیه (دقیقه)، C₀ و C غلظت اولیه و نهایی AR73 میباشند. مقدار انرژی E_{EO} اینگونه ارزیابی می شود که هر چه مقدار آن کمتر باشد کارآیی سیستم تصفیه از نظر انرژی مورد نیاز بیشتر خواهد بود. لازم به ذکر است این فرمول زمانی استفاده می شود که راکتور بکار رفته ناپیوسته باشد و سرعت واکنش های تجزیه از درجه اول پیروی کند.

نتایج و بحث

اثر میزان کاتالیزور

فرایند فوتولیز (تابش بدون کاتالیزور) بر روی AR73، در شرایط معمولی نمی تواند منجر به تجزیه این ماده به شکل موثری گردد؛ بطوریکه در مدت ۲۱۰ دقیقه در حدود ۶٪ پیشرفت در فرایند رنگ زدایی حاصل گردید.

به منظور بررسی اثر مقادیر مختلف فوتو کاتالیزور در سرعت تبدیل AR73 محلول هایی با غلظت ۵۰ mg/L از ماده رنگی و

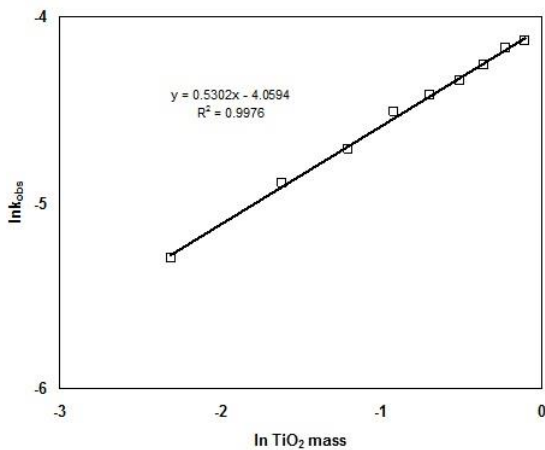
شکاف نور، به نوار هدایت برانگیخته میشوند که منجر به ایجاد جفت حفره مثبت (h⁺) و الکترون (e⁻) میشود.

واکنشهای کاتالیزوری، بسته به حالت فیزیکی کاتالیزور به دو دسته همگن و ناهمگن طبقه بندی می شوند. در یک سیستم فوتو کاتالیزوری ناهمگن، واکنشها با تغییرات مولکولی ایجاد شده بوسیله تابش فرا بنفش در سطح کاتالیزور اتفاق می افتد. از میان کاتالیزورهای شناخته شده، به دلیل سرعت بالای انتقال الکترون به اکسیژن محلول، قیمت مناسب، عدم سمیت و سایر خصوصیات ویژه، دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) کاتالیزور مناسبی در تجزیه آلاینده های موجود در آب می باشد [۳].

در پژوهش پیش رو اکسیداسیون فوتو کاتالیزوری رنگ AR73 (Acid Red 73) در محیط آبی با استفاده از نانو کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم بررسی شد و اثر عواملی مانند غلظت نانو ذرات کاتالیزور، pH محیط و نسبت تخریب رنگ با رادیکال هیدروکسید یا جفت حفره مثبت (h⁺) و الکترون (e⁻) مطالعه شدند.

بخش تجربی

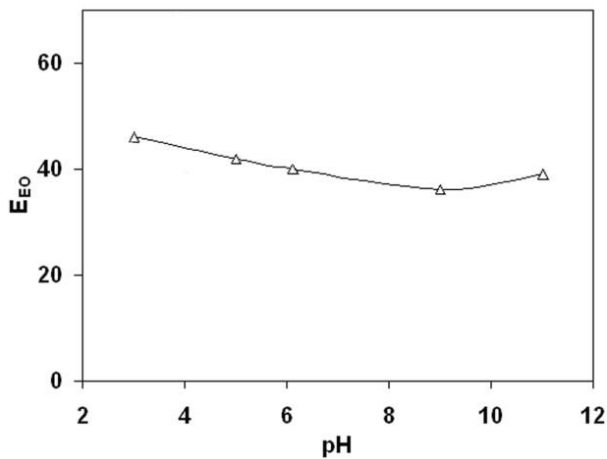
از رنگ آزو به نام اسید رد ۷۳ (Acid Red 73) با فرمول بسته (C₂₂H₁₄N₄Na₂O₇S₂) ساخت شرکت S.D Fine Chem. کشور هند استفاده شد. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مدل (Degussa P25) در این تحقیق استفاده شد. هیدرو کلریدریک اسید و سود و اتانول مورد استفاده همگی از کمپانی Merck شهر بنگلور کشور هند تهیه شدند. از یک راکتور به شکل مکعب مستطیل رو باز با ابعاد، ۴×۲۱×۲۷ سانتیمتر از جنس شیشه استفاده شد؛ ویژگی های کامل واکنشگاه بکار رفته جهت اجرای فرآیند تخریب AR73 توسط فرآیند اکسایش فوتو کاتالیزوری در تحقیق پیشین ذکر گردیده است [۲]. جهت فعال سازی نوری TiO₂ از یک منبع تابش فرابنفش باتوان مصرفی ۱۸ وات (Philips TUV PL) (L) ساخت کشور هند استفاده گردید و این منبع تابش با فاصله ۱۵ سانتیمتر از سطح محلول قرار گرفت. به منظور اجرای هر آزمایش، ابتدا محلولی با حجم یک لیتر از اسید رد ۷۳ با غلظت و pH مشخص به درون واکنشگاه منتقل گشته و سپس کاتالیزور



شکل ۲- رابطه بین غلظت کاتالیست و ثابت سرعت اسید رد ۷۳ با غلظت اولیه 50 mg/L در pH = 6.1

اثر pH محیط

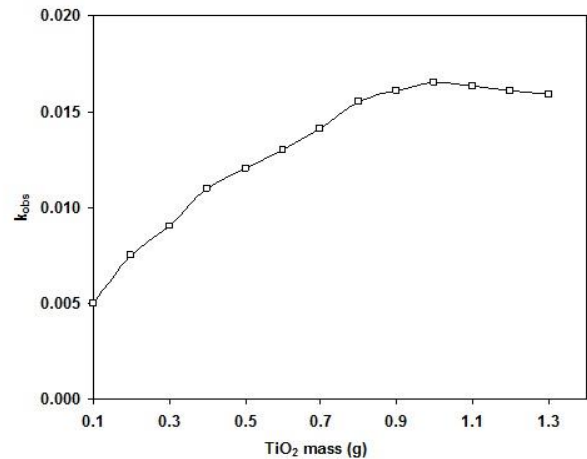
با توجه به رابطه (۱) میزان انرژی مصرفی برای تخریب آلاینده AR73 در شرایط عملیاتی pH مختلف محاسبه شد و نتایج در شکل ۳ نمایش داده شده است.



شکل ۳- تاثیر pH بر انرژی مصرفی تخریب AR73 با غلظت اولیه 50 mg/L

همانگونه که از شکل فوق میتوان دریافت کمترین میزان مصرف انرژی برای تجزیه فتو کاتالیزوری AR73 در pH برابر با ۹ حاصل میگردد؛ در این pH با توجه به غلظت مناسب از یون هیدروکسیل سرعت تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل به عنوان عاملی مهم در تخریب رنگ بالا میرود [۳]. بالاتر بردن pH محیط از این مقدار باعث میشود که رادیکالهای هیدروکسیل توسط یون

غلظت های مختلف از دی اکسید تیتانیم تهیه و سپس در معرض تابش نور فرا بنفش قرار داده شد. pH آغازی محلول ها برابر ۶/۱ بود که همان pH طبیعی محلول می باشد. در تمامی غلظتهای مورد استفاده از کاتالیزور معادله سرعت از مدل شبه درجه یک پیروی مناسبی داشت. نتایج در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- تاثیر غلظت کاتالیست بر ثابت سرعت تخریب اسید رد ۷۳ با غلظت اولیه 50 mg/L در pH = 6.1

همانگونه که در شکل ۱ دیده میشود سرعت تخریب با افزایش غلظت کاتالیست تا ۱ گرم بر لیتر افزایش پیدا میکند؛ با افزایش غلظت فتو کاتالیزور، مقدار رادیکال های هیدروکسیل تولید شده در محلول افزایش می یابد و همینطور جایگاههای بیشتری برای جذب سطحی رنگ روی سطح کاتالیست فراهم میگردد. پس از آن روند کاهشی ملایمی در سرعت تخریب مشاهده میشود؛ با توجه به میزان بالای ذرات فتو کاتالیزور جامد به صورت سوسپانسیون، محلول کدر شده و مزاحمت در عملکرد نور ایجاد می شود [۲].

برای پیدا کردن رابطه بین غلظت کاتالیست و سرعت تخریب رنگ از رابطه $(r_0 \alpha [TiO_2]^n [dye])$ میتوان سود برد [۵]. با توجه به داده های موجود در شکل شماره ۲، ارتباط بین غلظت کاتالیزور و سرعت تخریب AR73 در غلظتهای کوچکتر از ۱ گرم بر لیتر از کاتالیست را میتوان به شکل $r_0 \alpha [TiO_2]^{0.53} [AR73]$ نمایش داد.

درصد حذف رنگ افزایش یافت و مکانیزم سرعت واکنش اکسایش بر اساس مدل واکنش های شبه مرتبه درجه اول در تمامی آزمایشات قابل تفسیر است. در طی عمل اکسایش فتوکاتالیزوری، کاهش آلاینده بر اساس هر دو عامل الکترون/حفره و هیدروکسیل رادیکال صورت می گرفت. پیشنهاد می شود بر روی سنتز کاتالیزور دی اکسید تیتانیم با ویژگی های بهینه فتوکاتالیزوری و همچنین طراحی واکنشگاه های بستر ثابت، تحقیقات تکمیلی انجام گیرد.

تقدیر و تشکر

پژوهش حاضر در University of Mysore کشور هند و آزمایشگاه تحقیقاتی پروفیسور H. D. Revanasiddappa انجام پذیرفت؛ نویسندگان مراتب تشکر خود را از ایشان اعلام میدارند.

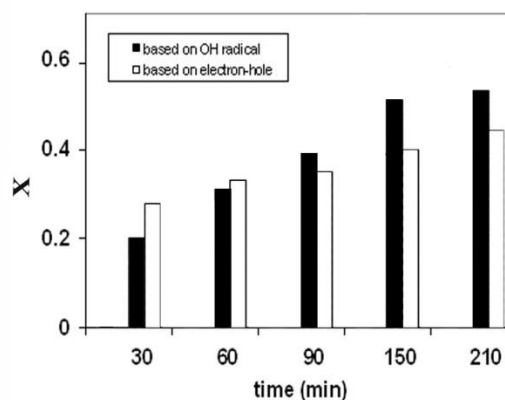
منابع

- [1] Kaur R., Kaur H., Electrochemical Degradation of Congo Red from Aqueous Solution: Role of Graphite Anode as Electrode Material, *Port. Electrochi. Acta.*, **2016**, 34: 185-196.
- [2] Khezrianjoo S., Revanasiddappa H. D., Photocatalytic degradation of Acid Yellow 36 using zinc oxide photocatalyst in aqueous media, *J. Catal.*, 2013, 2013: 1-6.
- [3] Konstantinou I. K., Albanis T. A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *App. Catal. B: Environ.*, 2004, 49: 1-14.
- [4] Khezrianjoo S., Revanasiddappa H. D., Evaluation of kinetics and energy consumption of the electrochemical oxidation of Acid Red 73 in aqueous media, *Toxicol. Environ. Chem.*, **2016**, 97: 759-767.
- [5] Khezrianjoo S., Revanasiddappa H. D., Effect of operational parameters and kinetic study on the photocatalytic degradation of m-cresol purple using irradiated ZnO in aqueous medium, *Wat. Res. J. Canada*, **2016**, 51: 69-78.

یون های هیدروکسیل به دام بیافتند؛ لذا، راندمان تخریب کاهش میابد [۳].

نقش عوامل فعال در فرآیند

هدفی که از این بخش دنبال می شود ایجاد تمایز بین نقش عوامل فعال رادیکال های هیدروکسیل و حفره های مثبت موجود در لایه ظرفیتی کاتالیزور در تخریب فتوکاتالیزوری ماده رنگی می باشد. بدین منظور از اتانول به دلیل ثابت سرعت بالای واکنش آنها با رادیکال های هیدروکسیل بعنوان به دام اندازنده رادیکال، استفاده شد [۵]. سهم هر کدام از عوامل (الکترون/حفره و هیدروکسیل رادیکال) در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- میزان سهم رادیکالهای هیدروکسیل و الکترون/حفره در تخریب AR73 با غلظت اولیه 50 mg/L در pH = 6.1

همانگونه که در شکل فوق دیده میشود، هر دو عامل با توجه به زمان نقش مهمی را در تخریب فتوکاتالیزوری AR73 دارا میباشند. لذا بخش قابل توجهی از فرآیند تخریب در سطح کاتالیزور در حال اجرا می باشد.

نتیجه گیری

اکسیداسیون فتوکاتالیزوری پساب شیشه سازی شده حاوی رنگدانه AR73 روش مناسبی جهت حذف این آلاینده می باشد و می تواند سبب کاهش رنگ پساب به میزان قابل توجهی گردد. در این پژوهش مشخص شد که افزایش غلظت کاتالیزور در جهت بالا بردن راندمان حذف رنگ عمل می کند ولی غلظتهای بالا از آن راندمان را کاهش میدهد. در محیط قلیایی با pH برابر با ۹،

Photocatalytic degradation of Acid Red 73 with TiO₂ nanoparticles

Sajjad Khezrianjoo^{a,b}, Ali Reza Soleymani^{a*}

^a *Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University.*

^b *Department of Chemistry, University of Mysore, Mysore, India.*

Abstract:

A detailed investigation of photocatalytic degradation of Acid Red 73 (AR73) has been carried out in aqueous heterogeneous medium containing TiO₂ as photocatalyst in a batch reactor. The effects of some parameters such as pH, catalyst loading and ethanol concentration were examined. The relation between rate constant and catalyst concentration was determined as $r_o \propto [TiO_2]^{0.53}$. Solutions with initial concentration of 50 mg L⁻¹ of dye, within the range of typical concentration in textile wastewaters, were treated at natural pH of 6.1 and catalyst concentration of 1 g/L after 210 min irradiation. Investigations on the active species indicated that hydroxyl radicals and electron-hole play the role in the process respect to the time. Experiments showed that most efficient pH on removal of the dye with photocatalytic degradation process was 9. Electrical energy consumption per order of magnitude for photocatalytic degradation of AY36 has been also determined in the various solution pH.

Keywords: Acid Red 73; Energy consumption; Wastewater treatment; Nano titanium dioxide.

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

بهینه سازی فرآیند اکسایش الکترو شیمیایی اسید یلو ۳۶ به عنوان آلاینده در محیط آبی

سجاد خضریان جو^{۱،۲}، علی رضا سلیمانی^{۱*}

۱- دانشگاه ملایر، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی.

۲- دانشگاه میسور، دانشکده شیمی، میسور، هند.

چکیده: در تحقیق پیش رو از یک سیستم الکترولیز بیج با الکترودهای (آند و کاتد) استیل ضد زنگ برای اکسایش الکتروشیمیایی پساب ساخته شده از رنگدانه آزوی اسید یلو ۳۶ (AY36) استفاده شد. تاثیر الکترولیت همراه، ولتاژ اعمالی و pH محیط بر روی فرآیند بررسی گردید. با استفاده از دستگاه طیف سنج در ناحیه مرئی کاهش سریع در جذب محلول مشاهده گشت. در طی فرآیند رنگ زدایی اختلاف پتانسیل و شدت جریان عبوری از سیستم به دقت اندازه گیری میشد؛ با استفاده از این کمیتها انرژی مصرفی و بازده جریان محاسبه شدند. شرایط بهینه برای اکسایش الکتروشیمیایی رنگ اسید یلو ۳۶ با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر عبارتند از: الکترولیت سدیم کلراید با غلظت ۱/۵ گرم بر لیتر، اختلاف پتانسیل ۸ ولت و pH برابر با ۴. در این شرایط رنگ زدایی محلول پس از حدود ۱۵ دقیقه کاملاً انجام پذیرفت. سینتیک فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی اسید یلو ۳۶ در تمامی pH های اعمالی از مدل شبه درجه یک پیروی میکرد و بالاترین ثابت سرعت در pH اسیدی ۴ برابر با 0.267 min^{-1} محاسبه گردید.

واژه های کلیدی: اسید یلو ۳۶، اکسایش الکتروشیمیایی غیر مستقیم، سینتیک، تصفیه پساب.

مقدمه

مسئله انجام گشته و روشهای متنوعی برای رفع مشکل پیشنهاد شده است. هرچند که ممکن است که غلظت رنگ در این واحدها از ۱ میلیگرم بر لیتر کمتر باشد اما با این حال با چشم قابل رویت بوده و درجه شفافیت جریان خروجی را به میزان قابل توجهی کاهش میدهد [۲]. همچنین رنگ و کدورت بالا در فاضلاب خروجی باعث جذب نور خورشید شده که متعاقب آن گیاهان از بین خواهند رفت، اکوسیستم آبی را تحت تاثیر قرار میدهد و تماس تدریجی با این عوامل سبب افزایش اثرات سرطان زایی خواهد شد [۲]. روش متداول برای حذف رنگ از فاضلاب

برای رنگ کردن اکثر مواد اولیه طبیعی مانند کتان، کاغذ، چرم و همچنین برای مواد سنتزی مانند پلی آمیدها، پلی استرها، اکریلیک ها و غیره از رنگدانه ها بطور وسیعی استفاده می شود. در فرآیند رنگرزی ممکن است تا حدود نیمی از رنگ مورد استفاده وارد پساب شود و هر ساله هزاران تن رنگدانه توسط صنایع رنگرزی و نساجی بدون تصفیه شدن در طبیعت تخلیه می شوند [۱]. بدیهی است که رنگ زدایی از فاضلاب کارخانه ها مشکل مهمی محسوب میشود؛ تلاشهای فراوانی برای حل این

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

استفاده از اسید سولفوریک و سود تنظیم گردید که تمامی این مواد شیمیایی از کمپانی Merck شهر بنگلور کشور هند تهیه گردید.

سیستم الکترولیز و روند آزمایشات

به عنوان منبع اعمال ولتاژ از دستگاه (E 30 model, Toshniwal Electro) ساخت هند با محدوده ولتاژ 110 ولت و شدت جریان ۷ آمپر استفاده شد. از یک الکتروستیل زنگ نزن ۳۰۴ به شکل استوانه، با محیط ۱۵/۷ سانتی متر و ارتفاع ۴ سانتی متر به عنوان کاتد و یک الکتروستوانه ای مشابه از همان جنس با محیط ۷/۸ سانتی متر و ارتفاع ۴ سانتی متر به عنوان آنود استفاده شد؛ ورقه اصلی استیل برای تهیه الکترودها از شرکت، Lunia Exim Private Limite کشور هند تهیه گردید. الکترودها در یک راستا و موازی هم و به فاصله ۱۳ میلی متر از یکدیگر حول محوری واحد به شکلی که آنود در مرکز سل قرار داشت در یک بشر با حجم ۴۰۰ میلی لیتر به عنوان رآکتور الکتروشیمیایی قرار گرفتند.

برای شروع آزمایشات ۴۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی mg/L ۵۰ از AY36 (۱۰-۴ × ۱/۳۳ مولار)، و مقادیر مشخصی از الکترولیت (g/L ۲/۰ و ۱/۵، ۱/۰، ۰/۵) به داخل رآکتور انتقال یافت. pH محیط با استفاده از دستگاه pH متر (Elico LI 127) ساخت شرکت هند تنظیم گردید. در طول مدت الکترولیز در صورت تغییر میزان pH محیط، با افزودن محلول اسید سولفوریک یا سود (NaOH) میزان pH محیط به اندازه اولیه ثابت نگاه داشته می‌شد؛ برای تنظیم pH اولیه نیز از همین مواد استفاده شد. تمامی آزمایشات دردمای محیط (حدود ۲۶ درجه سانتی گراد) انجام پذیرفت. به منظور همگن سازی، محلول در طول مدت الکترولیز با یک همزن الکترو مغناطیسی همزده می‌شد و نمونه‌ها در زمانهای معین به اندازه ۴ میلی لیتر برداشته شده و شدت رنگ با دستگاه اسپکترو فوتومتر Systronics 168 ساخت کشور هند در طول موج معین بیشینه ۴۵۰ نانومتر اندازه گیری می‌گردید. میزان تبدیل یا همان بازده حذف رنگ (X) طبق معادله (۱) تعیین گردید.

صنعتی عمدتاً شامل تصفیه های بیولوژیکی و فیزیکی شیمیایی و ترکیبی از آنهاست [۳]. تصفیه های بیولوژیکی ارزاتر از دیگر روشها هستند، اما سمیت رنگ در غالب موارد از رشد باکتریایی جلوگیری کرده و بنابراین راندمان رنگزدایی را بسیار محدود میکند [۳].

یکی از روشهای موثر در حذف آلاینده های غیر قابل تجزیه بیولوژیکی (مانند رنگهای سنتزی)، اکسایش غیر مستقیم آلودگی ها میباشد. در روش اکسایش غیر مستقیم ابتدا در سطح الکتروستیل اکسنده های فعال و قوی تشکیل می شوند، سپس آلاینده های آلی (به عنوان نمونه رنگ) توسط این اکسنده ها در طی واکنش الکتروشیمیایی تخریب و از بین می روند. یون هیپوکلریت به عنوان یک اکسنده قوی کاربرد فراوانی در فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی پیدا کرده [۵،۴]. در طی فرآیند اکسیداسیون غیر مستقیم الکتروشیمیایی، بر اثر انجام واکنشهای شناخته شده [۵]، بواسطه تشکیل گاز کلر و یون هیپوکلریت که از افزایش نمک سدیم یا پتاسیم کلراید به پساب ایجاد می گردد، آلودگی به میزان چشمگیری کاهش می یابد.

روش کاهش الکتروشیمیایی Acid Yellow 36 (AY36) با استفاده از الکترودهای پلاتین و استیل بررسی شده است [۶]؛ بر اساس این تحقیق هر دو الکتروستیل خوبی در کاهش الکتروشیمیایی این ماده دارند و مرحله نفوذ رنگ روی سطح الکتروستیل کنترل کننده سرعت واکنش میباشد. در پژوهش پیش رو اکسیداسیون غیر مستقیم AY36 در محیط آبی با استفاده از الکتروستیل های استیل و الکترولیتهای سدیم و پتاسیم کلراید بررسی شد و اثر عواملی مانند، نوع و غلظت الکترولیت، pH محیط و میزان ولتاژ اعمالی بر روی فرآیند مطالعه شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

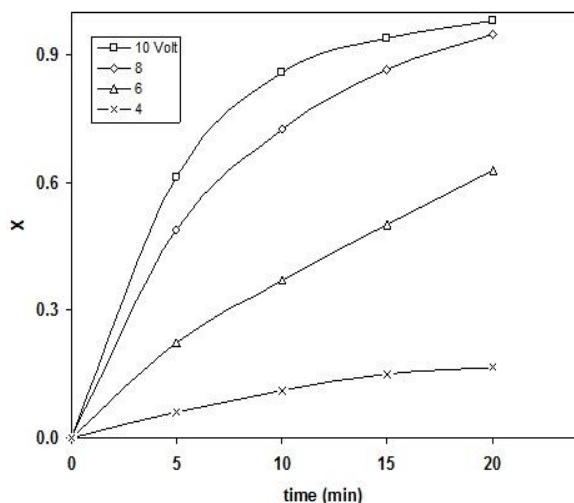
از رنگ آزو به نام اسید یلو ۳۶ (Acid Yellow 36) با فرمول بسته (C₁₈H₁₄N₃NaO₃S) ساخت شرکت S.D Fine Chem. کشور هند استفاده شد. از سدیم و پتاسیم کلراید همچنین سدیم سولفات به عنوان الکترولیت استفاده شد و pH محیط با

از الکترولیتهای NaCl و KCl استفاده شد. فرآیند رنگ زدایی با هر دو نوع از الکترولیتهای NaCl و KCl در غلظتهای مختلف پیشرفت مناسبی را دارا بود و با افزایش غلظت الکترولیت سرعت تخریب رنگ نیز افزایش می یافت.

از میزان مصرف انرژی و بازده جریان برای پیدا کردن بهترین نوع و غلظت الکترولیت استفاده شد. غلظت ۱/۵ g/L از NaCl در مقایسه با دیگر غلظتهای هر دو نوع الکترولیت، پس از ۲۰ دقیقه الکترولیز، مصرف انرژی کمتری داشت (۱۹/۶۵ kWh/kg). بالاترین مقدار بازده جریان در همان شرایط برابر با ۰/۱۵ محاسبه گردید.

بررسی اثر تغییرات ولتاژ

شکل (۱) تاثیر ولتاژ بر راندمان فرآیند اکسیداسیون غیر مستقیم AY36 را نمایش می دهد. بطوریکه در این شکل مشاهده میشود با افزایش ولتاژ سرعت تخریب نیز افزایش می یابد؛ چون افزایش ولتاژ باعث می گردد که در محلول اکسندهای فعال مثل کلر/هیپوکلریت زیاد شوند که در حذف رنگ حائز اهمیت شمرده می شوند. تاثیر مثبت افزایش ولتاژ بر راندمان تخریب در تحقیقات دیگر نیز ذکر شده است [۵،۴].



شکل ۱- نمودار مقایسه مربوط به درصد رنگ زدایی AY36 با غلظت ۵۰ mg/L نسبت به زمان در ولتاژهای مختلف، NaCl=۱/۵ g/L و pH ابتدایی طبیعی (۶/۹).

با توجه به شکل (۲) میتوان دریافت که بالاترین بازده جریان در ۸ ولت برای این فرایند اتفاق می افتد. بنابراین با اینکه سرعت

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

که در این رابطه، X بازده حذف رنگ، C_0 غلظت اولیه AY36 و C غلظت بر حسب mg/L در هر زمان می باشد. میزان انرژی مصرفی بر اساس kWh/kg طبق معادله (۲) محاسبه گردید.

$$EC = \frac{VIt}{m_i - m_f} \quad (2)$$

در این معادله EC انرژی مصرف شده در فرآیند الکترولیز بر اساس کیلو وات ساعت بر کیلو گرم کاهش یافته از AY36 میباشد. V ولتاژ اعمال شده، I شدت جریان بر حسب آمپر، m_i وزن اولیه رنگ و m_f وزن رنگ در زمان مورد نظر بر حسب کیلو گرم میباشد. از رابطه ۳ برای بدست آوردن بازده جریان (CE) میتوان سود برد.

$$CE = \frac{V\Delta C}{I\Delta t} 36F \quad (3)$$

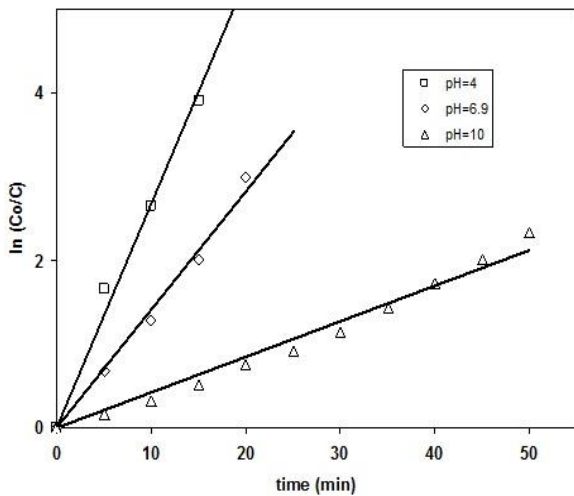
در این معادله ΔC تفاوت میان غلظت AY36 بر اساس کیلوگرم بر لیتر میباشد و V حجم محلول بر حسب لیتر، I شدت جریان بر حسب آمپر، Δt زمان الکترولیز بر حسب ساعت و F ثابت فارادی (۲۶/۸ Ah) هستند.

نتایج و بحث

تعیین غلظت الکترولیت

تعیین نوع و غلظت الکترولیت را میتوان از مهمترین بخشهای بهینه سازی فرآیند اکسیداسیون غیر مستقیم (AY36) بر شمرد. با استفاده از الکترولیت سدیم سولفات هیگانه تغییر محسوسی در کاهش رنگ محلول مشاهده نشد. بطوریکه در مدت ۲۰ دقیقه در حدود ۲٪ پیشرفت در فرآیند رنگ زدایی حاصل گردید؛ لذا میتوان نتیجه گرفت که تخریب رنگ به صورت مستقیم بر روی الکتروکاتود استیل و در ولتاژ اعمالی ۸ نقش مهمی در فرآیند رنگ زدایی ندارد.

برای تعیین مناسبترین نوع الکترولیت در ولتاژ ثابت ۸ شدت جریان تقریباً ثابت در غلظتهای (۲/۰، ۱/۵، ۱/۰، ۰/۵ g/L)



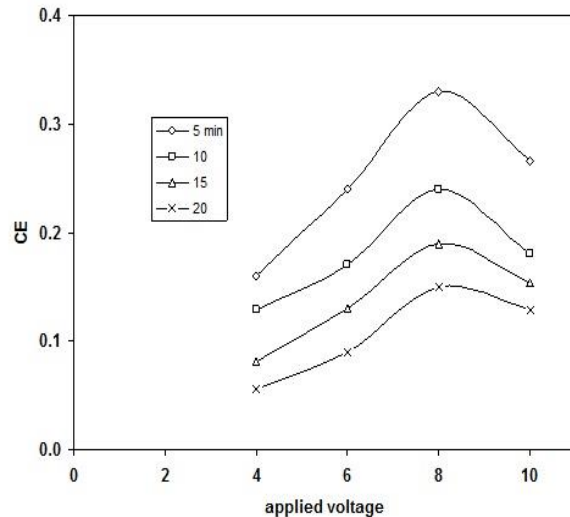
شکل ۳- تاثیر pH محیط بر سرعت فرآیند رنگ زدایی AY36 با غلظت اولیه ۵۰ mg/L و $V = 8$ و $NaCl = 1/5$ g/L.

ثابت سرعت واکنش تخریب AY36، با میزان عددی ۰/۲۶۷ ثابت در pH برابر با ۴ بیش از ۶ برابر بزرگتر از ثابت سرعت تخریب در محیط بازی (pH ۱۰) محاسبه گردید. از طرفی بالاترین میزان بازده جریان ($CE=0/34$) و کمترین میزان انرژی مصرفی ($EC=8/92$ kWh/kg) در فرآیند رنگ زدایی کامل AY36 نیز در pH برابر با ۴ مشاهده شد.

نتیجه گیری

اکسیداسیون الکتروشیمیایی پساب شبیه سازی شده حاوی رنگدانه AY36 روش مناسبی جهت حذف این آلاینده می باشد و می تواند سبب کاهش رنگ پساب به میزان قابل توجهی گردد. در طی عمل اکسایش الکتروشیمیایی، کاهش آلاینده عمدتاً بر اساس اکسایش غیر مستقیم صورت می گرفت. الکترولیت حمایت کننده NaCl به دلیل تولید ترکیبات اکساینده کلردار در محیط پساب و از نظر میزان مصرف انرژی و بازدهی جریان در مقایسه با سایر ترکیبات الکترولیت مناسب تر ارزیابی شد. بکارگیری الکتروود های استیل ضد زنگ (۳۰۴) در فرآیند تخریب رنگ AY36 بازدهی مناسبی را نشان داد. در این پژوهش مشخص شد که افزایش ولتاژ در جهت بالا بردن راندمان حذف رنگ عمل می کند ولی موجب افزایش مصرف انرژی می گردد؛

تخریب رنگ در ۱۰ V بیشتر از ۸ V است؛ لکن، با توجه به بازدهی پایین جریان در ولتاژ ۱۰ ولت، به عنوان بهترین شرایط عملکرد الکترولیز ولتاژ ۸ ولت انتخاب میگردد.



شکل ۲- مقایسه بازده جریان در فرآیند رنگ زدایی AY36 با غلظت اولیه ۵۰ mg/L در ولتاژهای مختلف، $NaCl = 1/5$ g/L و pH ابتدایی طبیعی (۶/۹).

بررسی اثر pH بر سینتیک تخریب

فرآیند اکسیداسیون غیر مستقیم با مکانیسمهای مختلفی میتواند تحت تاثیر pH محیط قرار بگیرند [۵]. همانگونه که در شکل (۳) مشاهده میشود، میزان pH محیط تاثیر چشمگیری بر سرعت فرآیند رنگ زدایی دارد و سینتیک واکنش تخریب AY36 نسبت به زمان از نوع شبه درجه یک می باشد. براساس نتایج ارائه شده در این شکل بیشترین مقدار ثابت سرعت در محیط اسیدی مشاهده میشود؛ افزایش غلظت یون H^+ میتواند بر افزایش تولید عامل اکسنده هیپوکلریت تاثیر مثبت داشته باشد [۵]؛ لذا، بالا بودن سرعت تخریب AY36 در محیط اسیدی میتواند ناشی از همین دلیل باشد.

از نظر اقتصادی اختلاف پتانسیل برابر با ۸ ولت با در نظر گرفتن سایر جنبه های عملیاتی در طراحی فرآیند انتخاب گشت. در محیط اسیدی (pH برابر با ۴) درصد حذف رنگ افزایش یافت و مکانیزم سرعت واکنش اکسایش در حضور الکتروولیت حمایت کننده NaCl بر اساس مدل واکنش های شبه مرتبه درجه اول در تمامی pH های اعمالی قابل تفسیر است.

تقدیر و تشکر

پژوهش حاضر در University of Mysore کشور هند و آزمایشگاه تحقیقاتی پروفیسور H. D. Revanasiddappa انجام پذیرفت؛ نویسندگان مراتب تشکر خود را از ایشان اعلام میدارند.

منابع

- [1] Kaur R., Kaur H., Electrochemical degradation of Congo Red from aqueous solution: role of graphite anode as electrode material, *Port. Electrochim. Acta*, **2016**, 34: 185-196.
- [۲] Khezrianjoo S., Revanasiddappa H. D., Evaluation of kinetics and energy consumption of the electrochemical oxidation of Acid Red 73 in aqueous media, *Toxicol. Environ. Chem.*, **2016**, 97: 759-767.
- [3] Eslami A., Massoudinejad M. R., Ghanbari F., Moradi M., Study on treatability of real textile wastewater by electrochemically generated fenton reagent using graphite felt cathode, *Iran. J. Heal. Environ.*, 2012, 5: 273-282.
- [4] Khezrianjoo S., Revanasiddappa H. D., Electrochemical oxidation of *m*-cresol purple dye in aqueous media, *Wat. Res. J. Canada*, **2015**, 50: 305-313.
- [5] Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Pure. Tech.*, **2004**, 38: 11-41.
- [6] Jain R., Sharma R., Radhapyari K., Removal of hazardous azo dye Metanil Yellow from industrial wastewater using electrochemical technique, *Euro. Wat.*, 2009, 27/28: 43-52.

Optimization of electrochemical oxidation of Acid Yellow 36 as pollutant in aqueous media

Sajjad Khezrianjoo^b, Ali Reza Soleymani^{a*}

^a *Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University.*

^b *Department of Chemistry, University of Mysore, Mysore, India.*

Abstract:

In this research a laboratory scale undivided electrolysis cell system with stainless still anode and cathode was used for the indirect electrochemical oxidation of simulated wastewater containing Acid Yellow 36 (AY36) azo dye. The influence of supporting electrolyte, applied voltage and pH were studied. The UV-vis spectra of samples during the electrochemical oxidation showed the rapid decolorization of the dye solution. During the electrochemical degradation process, dye concentration and current were measured for energy consumption (*EC*) and current efficiency (*CE*) evaluations. The best supporting electrolyte, applied voltage and initial pH of solution were NaCl (1.5 g L^{-1}), 8 volt and pH of 4; in these condition complete decolorization of $50 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ of the dye solutions was achieved after about 15 min. Electrochemical oxidation of AY36, at all of the solution pH, exhibited pseudo-first order kinetics with respect to the initial concentration of the dye; the highest rate constant 0.267 min^{-1} was achieved at pH of 4.

Keywords: Acid Yellow 36; Indirect Electrochemical oxidation; Kinetic; Wastewater treatment.

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

بررسی عوامل مؤثر بر جذب سوکسینیک اسید از محلول آبی به روش جذب سطحی

فاطمه ناصری^{۱*}، سید سیامک اشرف تالش^۲

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این پژوهش، جذب سوکسینیک اسید از محلول آبی توسط زئولیت BaX به صورت ناپیوسته مطالعه شد. تأثیر عوامل مؤثر از جمله زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه سوکسینیک اسید بر فرآیند جذب بررسی و با استفاده از داده‌های حاصل از آزمایشات، سینتیک جذب تعیین گردید. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که افزایش مقدار جاذب، کاهش غلظت اولیه محلول و کاهش دما، سبب افزایش میزان جذب شد و فرآیند جذب بعد از ۲ ساعت به تعادل رسید. مقدار جاذب بهینه ۱ گرم تعیین گردید. سینتیک جذب از مدل شبه دوم پیروی و حداکثر ظرفیت جذب زئولیت $182/8 (mg/g)$ در غلظت اولیه $20 (g/L)$ و مقدار $1gr$ جاذب حاصل شد.

واژه‌های کلیدی: سوکسینیک اسید، زئولیت، جذب سطحی، سینتیک جذب

مقدمه

سنتز می‌شود [۲]. در گذشته سوکسینیک اسید جهت مصارف صنعتی به طور گسترده از نفت خام به دست می‌آمد؛ امروزه به دلیل کاهش نفت خام و افزایش سریع و ناگهانی قیمت آن و همچنین آلودگی‌های محیط زیستی، تولید آن از طریق تخمیر مورد توجه قرار گرفته است [۳]. تولید از طریق تخمیر مشکلاتی را نیز به همراه دارد از جمله مشکل جداسازی اسید از جریان خروجی. سوکسینیک اسید ترکیبی آب دوست با نقطه جوش بالاست. غلظت این محصول در محیط تخمیر معمولاً بالا نیست و در محیط کشت گلوکزی حدود ۱۵-۵٪ است. به طور کلی ۷۰-۵۰٪ هزینه تولید این اسید مربوط به فرآیند جداسازی از جریان خروجی است [۴]. بنابراین، کاهش هزینه‌های جداسازی و خالص‌سازی سوکسینیک اسید از محیط تخمیر براث مورد توجه قرار گرفت. خالص‌سازی کربوکسیلیک اسیدها شامل

سوکسینیک اسید یک دی کربوکسیلیک اسید دارای فرمول مولکولی $C_4H_6O_4$ است که ماده اولیه اصلی برای بسیاری از تولیدات صنعتی از قبیل تتراهیدروفوران، آدیپیک اسید، مالئیک اسید، ۴-بوتان دی ال، استرهای آلفاتیکی و پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر است [۱]. Robert Knock برنده جایزه نوبل اثبات کرد که سوکسینیک اسید اثر مثبتی بر روی متابولیسم انسان دارد و هیچ نوع خطری برای تجمع آن در بدن انسان وجود ندارد. در صنایع غذایی نیز از این اسید استفاده می‌شود. سوکسینیک اسید ماده میانی سیکل تری کربوکسیلیک اسید (TCA) و یکی از محصولات نهایی متابولیسم تخمیر بی‌هوازی است؛ بنابراین در اغلب سلول‌های میکروبی، گیاهی و جانوری

به طوری که q_e مقدار جذب تعادلی سوکسینیک اسید به ازای واحد جرم جاذب (mg/g)، C_0 غلظت سوکسینیک اسید در محلول در زمان اولیه و C_e غلظت تعادلی سوکسینیک اسید جذب نشده و باقی مانده در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L) و m جرم جاذب (g) است [10].

در این تحقیق غلظت اولیه سوکسینیک اسید ۲۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. زمان‌های تماس در محدوده (۰-۱۸۰) دقیقه و مقدار جاذب در بازه (۳/۵-۰/۵) گرم و در گستره غلظت اولیه بین (۴۰-۱۰) گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفتند. در طی زمان جذب محلول با همزن مغناطیسی با سرعت ۲۴۵ دور بر دقیقه هم زده شد و سپس با دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه صاف شد. تمام آزمایش‌ها در دمای محیط (۲۹۸ کلون) انجام شد. مقدار سوکسینیک اسید موجود در محلول به روش تیتراسیون با سود ۰/۱ مولار در مجاورت شناساگر فنول فتالین تعیین شد. برای مطالعه تأثیر دما بر روی جذب، در شرایط مشابه دما در بازه (۳۱۸-۲۹۸) کلون تغییر داده شد.

سینتیک جذب

سینتیک جذب با مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ مورد بررسی قرار گرفت که به ترتیب از معادله ۲، ۳ و ۴ به دست آمدند.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(\alpha_e \beta_e) + \frac{1}{\beta_e} \ln(t) \quad (4)$$

به طوری که t زمان (min)، q_e و q_t مقادیر ظرفیت جذب (mg/g) در زمان تعادل و در لحظه t ، k_1 ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول (l/min)، k_2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم (g/mg.min)، α سرعت جذب اولیه معادله الوویچ (mg/g.min) مربوط به مقدار پوشش سطح و β انرژی فعال‌سازی درگیر در جذب شیمیایی (g/mg) است [11].

برای به دست آوردن داده‌های سینتیک، ۲۵ میلی‌لیتر محلول سوکسینیک اسید با غلظت اولیه ۲۰ گرم بر لیتر با ۱ گرم جاذب

چندین مرحله است و امروزه به وسیله ته نشینی، استخراج، فرآیندهای غشائی، تبلور و روش‌های کروماتوگرافی مثل جذب سطحی و تبادل یونی انجام می‌شود [5]. روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان یکی از پرکاربردترین روش‌ها معرفی شده است. به طور کلی جذب سطحی فرآیند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. برای جداسازی سوکسینیک اسید از جاذب‌هایی نظیر آلومینا، رزین‌هایی تبادل یونی سنتزی، کربن فعال، هیدروتالسیت و زئولیت استفاده شده است [6، 7]. زئولیت‌ها کریستال‌های آلومینوسیلیکات‌آبدار از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی هستند و به دو صورت طبیعی و مصنوعی موجودند. زئولیت‌های مصنوعی مواد شیمیایی ویژه‌ای با خلوص بالا هستند که دامنه کاربرد وسیعی دارند. زئولیت نوع X از روش کریستالیزاسیون هیدروترمال سنتز می‌شود [8]. جهت اصلاح زئولیت X از باریم استفاده شد. زئولیت BaX متعلق به خانواده faujasite است [9]. با توجه به مطالب ذکر شده، در این مقاله حذف سوکسینیک اسید از محلول‌های آبی توسط جاذب زئولیت BaX مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل مؤثری از جمله زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه محلول بر میزان جذب بررسی شد، همچنین مطالعات سینتیکی با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ انجام شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

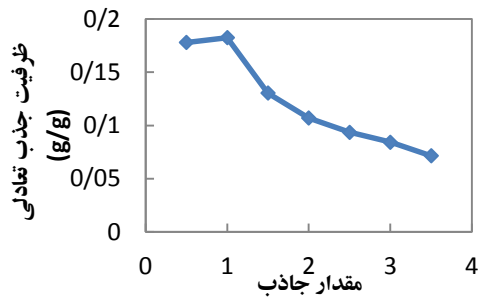
سوکسینیک اسید، سدیم هیدروکسید، فنول فتالین مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک تهیه شد. زئولیت اصلاحی با باریم یا همان BaX از پتروشیمی بندرعباس تهیه شد.

آزمون‌های جذب

فاکتورهای مؤثر بر انجام فرآیند مورد مطالعه، شامل زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه محلول در مراحل جداگانه بررسی شد. ظرفیت جذب سوکسینیک اسید توسط جاذب با استفاده از معادله ۱ به دست آمد:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} * V \quad (1)$$

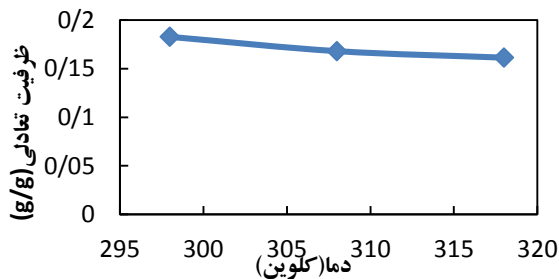
در بازه زمانی (۱۲۰-۰) دقیقه و در دمای محیط در تماس قرار گرفتند.



شکل ۲: تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب سوکسینیک اسید

بررسی اثر دما

نتایج حاصل از تغییرات دما در شکل ۳ نشان داده شده است. افزایش دما سبب سست شدن پیوندهایی می شود که بین مولکول های جذب شونده و سطح جاذب ایجاد شده اند. چنان که از شکل پیداست با افزایش دما ظرفیت جذب سوکسینیک اسید از محلول کاهش یافته که بیانگر گرماده بودن فرآیند جذب اسید است.



شکل ۳: تأثیر دما بر ظرفیت جذب سوکسینیک اسید

بررسی غلظت اولیه محلول

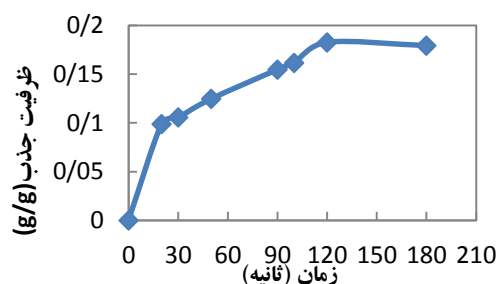
برای بررسی تأثیر غلظت اولیه بر میزان جذب، ۳ گرم از جاذب در دمای محیط به مدت ۲ ساعت با غلظت مختلف اسید در بازه (۴۰-۱۰) گرم بر لیتر تماس داده شد (شکل ۴). مشاهده می شود که میزان جذب با افزایش غلظت افزایش یافته و به دلیل این که با افزایش غلظت مولکول های اسید، نیروی محرکه مولکول های اسید به سمت جایگاه های جذب فعال بیشتر شده و بنابراین مقدار مولکول های اسید جذب شده در واحد جرم جاذب افزایش می یابد [14].

در بازه زمانی (۱۲۰-۰) دقیقه و در دمای محیط در تماس قرار گرفتند.

نتایج و بحث

بررسی اثر زمان تماس

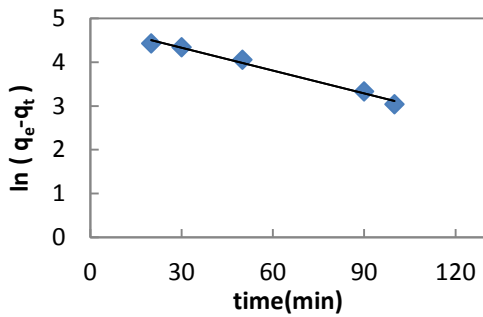
فرآیند جذب در دمای محیط برای ۲۵ میلی لیتر محلول (g/l) ۲۰ در مجاورت ۱ گرم زئولیت اصلاح شده در زمان های مختلف بررسی شد (شکل ۱). با افزایش زمان تماس محلول با سطح جاذب، جذب شونده فرصت بیشتری برای خروج از محلول و نشست روی سطح جاذب خواهند داشت؛ بنابراین، ظرفیت جذب افزایش می یابد [12]. سرعت جذب در ابتدای فرآیند نسبتاً زیاد بوده که مربوط به وجود مکان های فعال جذب است؛ اما با افزایش زمان، به دلیل اشباع شدن مکان های فعال جذبی با مولکول های جذب شونده، ظرفیت جذب افزایش کمتری را نشان می دهد و پس از گذشت ۲ ساعت فرآیند به تعادل رسیده و ظرفیت جذب تقریباً ثابت شده است.



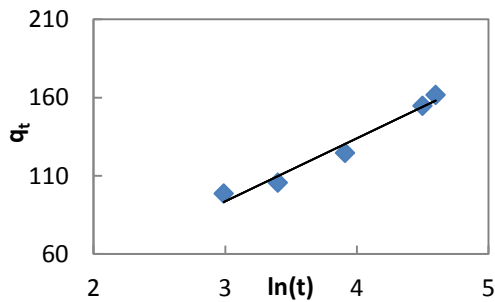
شکل ۱: تأثیر زمان بر ظرفیت جذب سوکسینیک اسید

بررسی اثر مقدار جاذب

در پژوهش حاضر برای مقادیر مختلف ۰/۵ تا ۳/۵ گرم از جاذب، ظرفیت جذب سوکسینیک اسید بررسی شد (شکل ۲). در حالت کلی با افزایش مقدار جاذب به دلیل بیشتر شدن سایت های فعال، در صد حذف افزایش می یابد، اما در یک غلظت و حجم ثابت با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت حداکثری جذب کاهش می یابد؛ زیرا در این حالت بخشی از سایت های فعال جاذب خالی می ماند [13]. با توجه به اینکه در مقادیر بیشتر از ۱ گرم جاذب، میزان ظرفیت جذب افت پیدا می کند و با



شکل 6: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم



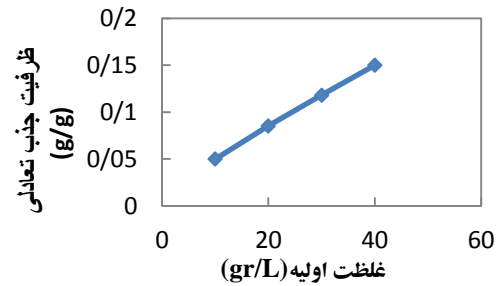
شکل 7: نمودار سینتیکی الویج

جدول 1: پارامترهای مدل‌های سینتیکی برای جذب سوکسینیک اسید بر روی زئولیت BaX

R ²	پارامترهای سینتیکی	q _{cal}	q _{exp}	
0/9881	K ₁ =0/0398	127/27	182/7	شبه مرتبه اول
0/9902	K ₂ =0/0002	96/078	182/7	شبه مرتبه دوم
0/9714	β=0/0249 α=20/59	-	182/7	الویج

نتیجه گیری

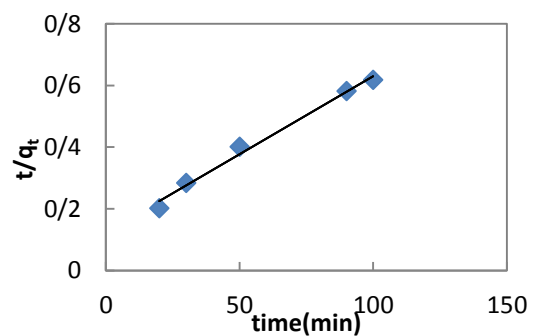
نتایج نشان می‌دهد که زئولیت BaX از قابلیت خوبی برای جذب سوکسینیک اسید از محلول‌های آبی برخوردار است. میزان جذب به‌ازای افزایش میزان جاذب افزایش یافته و مقدار بهینه جاذب ۱ گرم به دست آمد. افزایش غلظت اسید سبب کاهش راندمان شده و با افزایش دما میزان جذب کاهش یافته در نتیجه واکنش گرماده است. همچنین، سینتیک جذب از مدل



شکل 8: تأثیر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب سوکسینیک اسید

بررسی سینتیک جذب

برای بررسی سینتیک فرآیند جذب از فرم خطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم و الویج استفاده شد (شکل 5 و 6 و 7). با توجه به جدول 1 نتایج تجربی با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت خوبی داشت ($R^2 > 0/99$) که نشان‌دهنده فیزیکی بودن جذب در این پژوهش است. در مدل شبه مرتبه دوم، جذب شیمیایی مرحله محدودکننده سرعت جذب سطحی است که در آن حذف، از یک محلول به علت فعل‌وانفعالات فیزیکی-شیمیایی بین دو فاز است. پیروی فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که در فرآیند جذب، دو واکنش به‌صورت سری یا موازی در جذب‌شونده بر روی جاذب مؤثرند، اولی سریع بوده و به‌سرعت به تعادل می‌رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی‌تری ادامه می‌یابد [15].



شکل 9: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول

[12] Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 272 (1-2): 89-104.

[13] S. Ghorai, A. Sarkar, M. Raoufi, A. Baran Panda, H. Sc nherr and S. Pal, Enhanced Removal of Methylene Blue and Methyl Violet Dyes from Aqueous Solution Using a Nanocomposite of Hydrolyzed Polyacrylamide Grafted Xanthan Gum and Incorporated Nanosilica, *ACS Applied Materials Interfaces.*, 2014,6: 4766-4777.

[14] Saha, Papita, Chowdhury, Shamik, Gupta, Suyash, Kumar, Indresh, "Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin", *Chemical Engineering Journal*.2010, 165: 874-882.

[15] Wang, Hongjuan, Zhou, Ailin, peng, feng, Yu, Hao, Yang, Jian, Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II), *Journal of colloid and interface science.*,2009, 316: 489-495 .

شبه مرتبه دوم پیروی کرد که نشان‌دهنده فیزیکی بودن جذب است. بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق، زئولیت BaX به‌عنوان جاذبی مؤثر برای جذب سوکسینیک اسید از محلول آبی محسوب می‌شود.

منابع

[1] Zhu Sheng, Bo Tingting, Chen Xuanying, Wang Xiangxiang, and Long Mengdi., Separation of Succinic Acid from Aqueous Solution by Macroporous Resin Adsorption, *Journal of chemical and engineering data.*, 2016, 61: 856-864.

[2] Song, H.; Lee, S. Y. Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, 39:352-361.

[3] Du, C.; Lin, S. K. C.; Koutinas, A.; Wang, R.; Dorado, P.; Webb, C. A Wheat Biorefining Strategy Based on Solid-State Fermentation for Fermentative Production of Succinic Acid. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99:8310.

[4] Cheng, K. K.; Zhao, X. B.; Zeng, J.; Wu, R. C.; Xu, Y. Z.; Liu, D. H.; Zhang, J. A. Downstream processing of biotechnological produced succinic acid. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2012**, 95: 841-850.

[5] Kurzrock, T.; Weuster-Botz, D. Recovery of succinic acid from fermentation broth. *Biotechnol. Lett.* **2010**, 32 (3):331-339.

[6] Nam HG, Park KM, Lim SS, Mun S, Adsorption equilibria of succinic acid and lactic acid on Amberchrom CG300C resin. *J Chem Eng Data* ,2011,56:464-471.

[7] Straathof AJJ, Efe C, Engel CAR, Garzon CSL, Van der Wielen, LAM Fermentation and recovery of bio-based fumaric and succinic acid. *J Biotechnol.* ,2011, 150:82-83.

[8] Rasouli Milad, Yaghobi, Nakisa, Allahgholipour, Fatemeh, Atashi, Hossein , Para-xylene adsorption separation process using nano-zeolite Ba-X , *Chemical Engineering Research and Design.*, **2014**,92,1192-1199.

[9] Wu X, Tong F, Yong X, et al. Effect of NaX zeolite-modified graphite felts on hexavalent chromium removal in biocathode microbial fuel cells. *Journal of Hazardous Materials.* 2016,308: 303-311.

[10] S. Fan, J. Tang, Y. Wang, H. Li, H. Zhang, J. Tang, Z. Wang, X. Li, Biochar prepared from copyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism, *J. Mol. Liq.* 2016,220:432-441. [11]

Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Sep. Purif. Technol.*, 2008,61:229-242.

study of parameters affecting on the adsorption of succinic acid from aqueous solution

Fatemeh naseri^{a*}, seyed siamak ashraf talesh^b

^a MSc Student in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

^b Assistant Professor, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract:

In this study, adsorption of succinic acid from aqueous solution by zeolite BaX and the influence of effective parameters such as contact time, adsorbent dosage, temperature, initial concentration of succinic acid have been investigated in batch system and experimental data of adsorption kinetics has been obtained using resultant. Results showed that the adsorption capacity increases by decreasing temperature and adsorbent dosage, and by increasing the initial concentration, so that the equilibrium was reached after 2 hours. The optimum adsorbent dosage was 1 gr. It was found that, adsorption kinetics follow pseudo-second order model and the maximum adsorption capacity of zeolite was obtained 182.8 (mgr/gr) with 20 (gr/l) initial concentration and 1gr adsorbent.

Keywords: succinic acid; zeolite; adsorption; kinetics of adsorption

*Corresponding author: fatemeh.naseri1992@gmail.com

کاربرد شبکه عصبی نوع GMDH در مدلسازی و پیش بینی میزان آلومینیوم آزاد باقی مانده آب شرب

سبا خلعتبری^{۱*}، الهیار داغبندان^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: آب کافی و با کیفیت مطلوب برای ادامه حیات بشر ضروری است. تصفیه خانه‌ها، آب شرب را با کیفیت بالا در کوتاه‌ترین زمان ممکن با حداقل هزینه فراهم می‌کنند. انعقاد و لخته‌سازی از جمله فرآیندهای ضروری به منظور حذف کدورت از آب شرب می‌باشند. یکی از موادی که باعث انعقاد می‌شود، پلی آلومینیوم کلراید (PAC) می‌باشد. در صورت استفاده بیش از حد این ماده ممکن است مقدار آلومینیوم آزاد باقی مانده در آب افزایش یابد. در این مقاله از روش شبکه‌های عصبی نوع دسته بندی گروهی داده‌های عددی (GMDH) برای مدلسازی و پیش بینی آلومینیوم آزاد باقیمانده در آب استفاده گردید. داده‌های مورد استفاده جهت مدلسازی از تصفیه خانه بزرگ شهر رشت جمع آوری شده است. به منظور مدلسازی داده‌های تجربی به دو دسته (۷۰٪ درصد برای آموزش و ۳۰٪ برای آزمایش) تقسیم شدند. نتایج حاصل از مدلسازی با داده‌های تجربی مقایسه و نتایج نشان داد که مدل بدست آمده تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه آب، پلی آلومینیوم کلراید، آلومینیوم آزاد باقی مانده، مدلسازی، شبکه عصبی نوع GMDH

مقدمه

وقتی یک تغییر غیر معمول مانند باران سنگین یا طوفان اتفاق بیفتد باعث آلودگی به ویژه در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها می‌شود. یکی از این آلوده کننده‌های طبیعی ناخالصی‌های کلوییدی است که باعث کدورت و تغییر رنگ آب می‌شود. برای حذف کلوییدها باید ذرات کلویید با هم تجمع و از نظر اندازه بزرگ شوند. برای این کار می‌توان از مواد شیمیایی استفاده کرد. این مواد نیروهایی که باعث پایداری ذرات کلوییدی می‌شوند خنثی می‌کنند، سپس در حالی که به آرامی هم زده می‌شوند به ذرات ناپایدار زمان می‌دهند تا لخته‌ها ایجاد شوند که به این عمل لخته سازی گویند. این مواد شیمیایی شامل منعقد کننده و گندزدا است که مقدار مصرف این مواد به شرایط

محیطی مثل دما، pH، کدورت آب و غیره بستگی دارد. میزان مصرف مواد منعقدکننده در آزمایشگاه توسط آزمایشی به نام جار که آزمایشی زمان بر، پر هزینه و دارای خطا است، مشخص می‌گردد [۱]. یکی از موادی که باعث انعقاد می‌شود، پلی آلومینیوم کلراید (PAC) است. پلی آلومینیوم کلراید با فرمول شیمیایی $(Al_2Cl(3n-m)OH)$ ، پلیمری غیر آلی است و قابلیت بسیار بالایی در حذف ذرات کلوییدی از آب دارد. این ترکیب از طریق جذب بارهای منفی سطحی ذرات کلوییدی بر سطح خود باعث انعقاد آن‌ها و ایجاد لخته در آب می‌گردد و از این طریق باعث حذف کدورت آب و فاضلاب می‌گردد. در صورت تزریق بیش از حد این ماده در جهت حذف کدورت ممکن است میزان آلومینیوم آزاد باقیمانده در آب افزایش یابد. از آن جایی که حد استاندارد آلومینیوم آزاد باقیمانده ۰/۱ ppm

جدول ۱- محدوده داده‌های جمع آوری شده

میانگین	حداکثر	حداقل	ورودی‌ها
۱۶/۹۸	۲۱/۴	۱۳/۷	دما (°C)
۸/۰۵	۸/۶	۷/۳۳	pH
۱۹۴/۲۵	۲۲۸	۱۴۰/۸	هدایت الکتریکی (μs/cm)
۵۱/۸۲	۱۸۱	۳/۱۸	کدورت (NTU)
۰/۱۰۶۲	۰/۱	۰/۰۶	پلی‌الکترولیت (ppm)
۳/۶۵	۸	۱/۵	پلی‌آلومینیوم کلراید (ppm)

شبکه‌های عصبی نوع GMDH

شبکه GMDH شبکه‌ای یک سویه می‌باشد که از چندین لایه و هر لایه نیز از چندین نرون تشکیل یافته است. تمامی نرون‌ها از یک ساختار مشابهی برخوردارند که همگی آن‌ها دارای دو ورودی و یک خروجی می‌باشند. متغیرهای ورودی هر نرون، خروجی و یا مقادیر تخمین زده شده توسط هر دو نرون انتخاب شده در لایه پیشین می‌باشند که به ازای N خروجی سیستم اصلی مجدداً مدل می‌شود.

نگاشتی که بین متغیرهای ورودی و خروجی توسط شبکه عصبی GMDH برقرار می‌شود، یک تابع غیرخطی به صورت رابطه زیر می‌باشد.

$$\hat{y} = a_0 + \sum_{i=1}^m a_i x_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m a_{ijk} x_i x_j x_k + \dots \quad (1)$$

که به نام سری توابع ولترا شناخته می‌شود. الگوریتم GMDH بر اساس تجزیه سری توابع ولترا به چند جمله‌ای‌های دو متغیره درجه دوم پایه ریزی شده است. در واقع هدف این الگوریتم یافتن ضرائب مجهول (a) در سری توابع ولترا می‌باشد. بدین منظور با تجزیه آن به چند جمله‌ای‌های درجه دوم دو متغیره به گونه‌ای این ضرائب مجهول در عوامل تجزیه شده پخش می‌گردند. لذا ضرائب مجهول در این چند جمله‌ای‌های درجه دوم تنظیم می‌شوند:

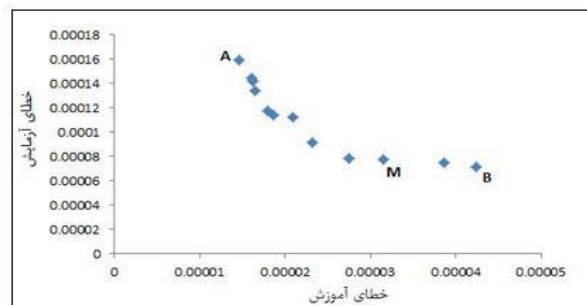
$$y_i = f(x_{ip}, x_{iq}) = a_0 + a_1 x_{ip} + a_2 x_{iq} + a_3 x_{ip}^2 + a_4 x_{iq}^2 + a_5 x_{ip} x_{iq} \quad (2)$$

می‌باشد و استفاده زیاد از آن، می‌تواند وارد بافت‌های بدن شود و منجر به بیماری مسمومیت ناشی از آلومینیوم شود. مسمومیت ناشی از آلومینیوم می‌تواند منجر به بروز بیماری‌هایی نظیر آنزایمر، بیماری کبدی، مشکلات پوستی، مشکلات گوارشی، سوزش ناحیه شکم، اختلالات یادگیری و خستگی شود. بنابراین دستیابی به میزان آلومینیوم آزاد باقی مانده آب صاف خروجی از تصفیه خانه به ازای مصرف بهینه منعقدکننده یکی از مهمترین بخش‌های عملیات تصفیه است. در نتیجه انجام مدلسازی در آن کمک بسیار شایانی به بهبود فرآیند تصفیه می‌نماید. [۲]

بخش تجربی

این مطالعه به صورت تحقیق تجربی در مقیاس آزمایشگاهی با انجام ۵۰ سری آزمایش با استفاده از دستگاه جارتست طی مدت ۶ ماه از تیر تا آذر سال ۱۳۹۵ در آزمایشگاه شیمیایی تصفیه خانه بزرگ آب شهر رشت انجام شد. در این تصفیه خانه از پلی‌آلومینیوم کلراید به عنوان منعقدکننده و از پلی‌الکترولیت به عنوان کمک منعقدکننده استفاده می‌شود. در ابتدای هر سری آزمایش، چهار پارامتر آب خام شامل کدورت، هدایت الکتریکی، pH و دما به عنوان ورودی فرآیند سنجش شدند. محدوده مورد مطالعه برای این متغیرها در جدول ۱ آورده شده است. سپس نمونه‌های آب خام به درون ظروف دستگاه جارتست تخلیه و مراحل اختلاط سریع و کند به ترتیب با شدت ۱۶۹ و ۱۱۰ دور در دقیقه به ترتیب برای مدت ۱:۱۸ و ۸ دقیقه انجام شد و سپس نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه به منظور ته نشینی در شرایط سکون قرار گرفتند. در پایان از ۵ سانتی متری زیر سطح آب درون ظروف یک نمونه ۲۵ میلی لیتری برداشته و با استفاده از دستگاه طیف سنج مدل HACH DR 6000، آلومینیوم آزاد باقی مانده نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و در نهایت دوز بهینه پلی‌آلومینیوم کلراید و پلی‌الکترولیت و نیز آلومینیوم آزاد باقی مانده متناظر با آنها تعیین و ثبت شد.

برای نمایش توانایی و استعداد شبکه های عصبی از نوع GMDH در زمینه پیش بینی پارامتر خروجی در حالتی که پارامترهای ورودی تغییر می کنند، داده های آزمایشگاهی به دو دسته (۷۰ درصد برای آموزش و ۳۰ درصد برای آزمایش) تقسیم شدند تا عملکرد مدل مورد ارزیابی قرار گیرد. به منظور ارزیابی صحت و دقت مدل برای تخمین میزان آلومینیوم آزاد باقی مانده از روش های مربوط به محاسبات خطا استفاده می شود. برای محاسبه خطا از روابط متوسط مربعات خطا (MSE) و ضریب تعیین (R^2) استفاده شد. به منظور طراحی شبکه GMDH از طراحی تکاملی ساختار شبکه عصبی توسط الگوریتم ژنتیک استفاده شد. از الگوریتم ژنتیک برای تولید جمعیت اولیه که منجر به تولید کروموزوم های جدید می شود استفاده شد که در بین این کروموزوم ها، کروموزومی که کمترین میزان خطای آموزش و آزمایش را داراست به عنوان کروموزوم برتر انتخاب شد که در شکل ۱ منحنی پاره تو نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص شده است نقطه A دارای کمترین خطای آموزش و نقطه B دارای کمترین خطای آزمایش است. نقطه مصالحه طراحی از بین تمامی نقاط پاره تو نقطه M می تواند باشد زیرا خطای مدل سازی نسبت به خطای آموزشی در این نقطه، دارای توازن بیشتری نسبت به نقاط دیگر است. بدست آوردن نقطه M آخرین مرحله از مدل سازی می باشد بدین ترتیب کروموزوم برتر به منظور تعیین میزان آلومینیوم آزاد باقی مانده بدست آمد.



شکل ۱- نقاط پاره تو خطای آموزش و آزمایش مدل GMDH

در مرحله بهینه سازی برای سیستم های بررسی شده پارامترهای ژنتیکی مطابق جدول ۲ در نظر گرفته شدند. سپس مدل سازی انجام شد که ساختار شبکه عصبی GMDH بدست

تابع y دارای شش ضریب مجهول می باشد، لذا بایستی آن ها را طوری تنظیم کنیم که به ازای تمام نمونه های دو متغیره وابسته به سیستم $\{(x_{ip}, x_{iq}), i=1,2,3,\dots,N\}$ خروجی مطلوب $\{(y_i), i=1,2,\dots,N\}$ برقرار گردد. به همین خاطر تابع G را بر اساس قاعده کمترین مربعات خطا پایه ریزی می کنیم.

$$\sum_{k=1}^N [(G(x_{ki}, x_{kj}) - y_k)^2] \rightarrow \text{Min} \quad (3)$$

با شرایط حاکم بر مسأله، دستگاه معادله فوق را می توان به فرم ماتریسی نیز نمایش داد:

$$Aa=Y \quad (4)$$

که در آن

$$a = \{a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5\}^T$$

$$Y = \{y_1, y_2, y_3, \dots, y_N\}$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 & x_{1\sigma} & x_{1\sigma}^2 & x_{1\sigma}^3 & x_{1\sigma}^4 & x_{1\sigma}^5 \\ 1 & x_{2\sigma} & x_{2\sigma}^2 & x_{2\sigma}^3 & x_{2\sigma}^4 & x_{2\sigma}^5 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{N\sigma} & x_{N\sigma}^2 & x_{N\sigma}^3 & x_{N\sigma}^4 & x_{N\sigma}^5 \end{bmatrix}$$

برای حل معادله لازم است که معکوس ماتریس غیر مربعی A محاسبه گردد. به همین خاطر برای محاسبه معکوس ماتریس غیر مربعی A از روش حل معادلات متعامد استفاده می شود. بنابراین بردار ضرایب مجهول a توسط رابطه زیر بدست می آید [۳].

$$a = (A^T A)^{-1} A^T Y$$

مدلسازی و تحلیل یافته ها

هدف از این مدل سازی پیدا کردن و شناسایی رابطه ای بین پارامترهای ورودی و خروجی و بکارگیری شبکه GMDH به منظور کاهش در پیچیدگی سیستم شبکه عصبی، بعلاوه افزایش دقت در مدل سازی و نیز پیش بینی اثر تغییرات شش پارامتر ورودی بر خروجی آزمایش که آلومینیوم آزاد باقیمانده در آب است، در نظر گرفته می شود. پارامترهای ورودی شامل مشخصات آب خام (دما، pH، کدورت و هدایت الکتریکی) و نیز دوز بهینه پلی آلومینیوم کلراید و پلی الکترولیت است.

جدول ۳- نتایج و پارامترهای آماری مدل GMDH

عملکرد مدل	حداقل خروجی		حداکثر خروجی		خطا
	تجربی	GMDH	تجربی	GMDH	
اسپکترومتری	۰/۰۴۹	۰/۰۵۰۳	۰/۱۶۹	۰/۱۴۸۶	MSE ۰/۰۰۰۰۴۵۲۷۹ R ² ۰/۹۲۸۸

نتایج و بحث

در این مقاله سعی شده است با استفاده از شبکه‌های عصبی از نوع GMDH گامی در جهت مدل‌سازی میزان آلومینیوم آزاد باقی مانده آب با توجه به پارامترهای ورودی برداشته شود که هدف عمده آن ارائه مدلی است که به ازای مقادیر تجربی از دقت بالایی برخوردار بوده و نیز پیش بینی معقولی را نیز به همراه داشته باشد. با توجه به نتایج بدست آمده از مدل سازی و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی مشخص گردید که استفاده از شبکه‌های عصبی نوع GMDH جایگزین بسیار مناسبی برای دستگاه طیف سنج می‌باشد زیرا قابلیت پاسخ گویی و تعیین آلومینیوم آزاد باقی مانده آب در زمان بسیار کم و با دقت بسیار بالا را داراست. به منظور ارزیابی مدل از مقادیر ضریب تبیین (R^2) و متوسط مربعات خطا (MSE) استفاده گردید که نتایج بدست آمده در این بخش حاکی از قابل اتکا بودن مدل بدست آمده بود. استفاده از مدل بدست آمده توسط شبکه میزان دخالت اپراتور را کاهش می‌دهد در نتیجه میزان خطای انسانی در میزان مصرف مواد شیمیایی به میزان چشم گیری کاهش می‌یابد.

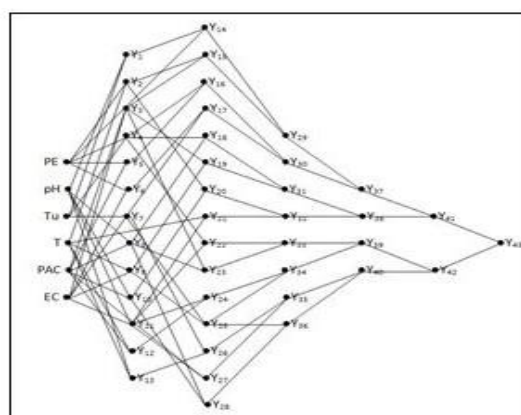
منابع

- [۱] J. M. Montgomery, *Water Treatment: Principles and Design*: Published by John Wiley & Sons Ltd, New York, USA, 1985
- [۲] Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C., and Tang, H. (2007). "Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species." *J. Hazard. Mater.*, 143, 567-574
- [۳] Darvizeh, A., Nariman-Zadeh, N., and Gharababei, H., "GMDH-Type Neural Network Modelling of Explosive Cutting Process of Plates Using Singular Value Decomposition", ESM'2001, Prague, June 2001

آمده برای پیش بینی میزان آلومینیوم آزاد باقی مانده آب در شکل ۲ ارائه شده است که هر حرف نشان دهنده یک ورودی می باشد.

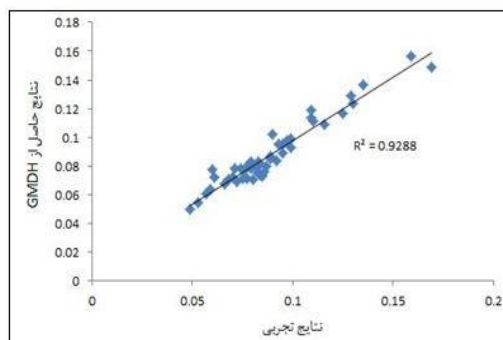
جدول ۲- مقداردهی پارامترهای الگوریتم ژنتیک

جمعیت اولیه	۴۰۰	احتمال جهش	۰/۰۹
تعداد تکرار	۱۲۰۰	احتمال پیوند (تولید مثل)	۰/۹۷
تعداد لایه های مخفی	۵	تعداد تابع هدف	۲



شکل ۲- ساختار پیشنهادی شبکه عصبی برای پیش بینی مقدار آلومینیوم آزاد باقی مانده

پس از بدست آوردن مدل پیشنهادی، برای حصول اطمینان از قابل اتکا بودن مدل بدست آمده، نتایج حاصل از مدل‌سازی با نتایج بدست آمده از دستگاه طیف سنج مقایسه گردید (شکل ۳) که همانگونه که در شکل مشخص می باشد نتایج حاصل از مدل‌سازی تطبیق بسیار خوبی با نتایج بدست آمده در آزمایشگاه دارند. دقت و مقادیر خطای مدل‌ها در جدول ۳ آورده شده است. همچنین مقادیر حداقل و حداکثر داده های تجربی با نتایج حاصل از مدل مقایسه و در جدول ۳ گزارش شده اند.



شکل ۳- مقایسه خروجی واقعی و مدل شده در مدل سازی GMDH

Applying GMDH-type Neural Network for Modeling and Prediction of Free Residual Aluminium in Drinking Water

Saba khalatbari^a, Alahyar Dagbandan^{b*}

^a MSc Student of Chemical Eng., Dept. of Eng., Guilan University, Guilan

^b Assist. Prof. of Chemical Eng., Dept. of Eng., Guilan University, Guilan

Abstract:

Enough water with proper quality is necessary for life. Drinking water treatment plants (WTPs) have to provide high quality drinking water in shortest possible time with minimal costs. Coagulation and flocculation are essential processes for turbidity removal from drinking water. One of the material is used for coagulation is Poly Aluminium Chloride. In case of excessive use of this material, the amount of free residual aluminium may increase in water. In this paper, Group Method of Data Handling (GMDH)-type neural networks have been used for modeling and prediction of free residual aluminium. The data for modeling was collected from Rasht WTP. For modeling, the experimental data were divided into train and test sections (70% for training and 30% for testing). The predicted values were compared with those of experimental values and the model values showed a very good regression with the experimental results.

Keywords: Water Treatment, Poly Aluminium Chloride, Free Residual Aluminium, Modeling, GMDH Neural Network

*Corresponding author: khalatbari.saba@yahoo.com

یک روش ساده و سبز برای واکنش تراکمی نووناگل با استفاده از یک مایع یونی جدید

بر پایه آمونیوم

مونس هنرمند*، مهدی شکوریان فرد

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند

چکیده: در این مطالعه، یک مایع یونی جدید بر پایه آمونیوم توسط یک روش ساده و ایمن سنتز شد. این مایع یونی، به طور موثری واکنش تراکمی نووناگل میان مالونونیتریل و آلدئیدهای آروماتیک، آلیفاتیک و هتروآریل به خوبی پیش برد. این روش چندین مزیت همچون استفاده از یک مایع یونی قابل بازیافت و ارزان قیمت، سیستم واکنش آسان، خالص سازی ساده و تولید محصولات بازده بالا در مدت زمان کوتاه را ارائه کرد. همچنین این مایع یونی توانست پنج مرتبه بدون کاهش فعالیت بازیافت شود.

واژه های کلیدی: آمونیوم، مایع یونی، نووناگل، قابل بازیافت

مقدمه

واکنش تراکمی نووناگل یک واکنش افزایشی نوکلوفیلی است، که در آن یک ترکیب دارای هیدروژن فعال مانند هیدروژن های مالونونیتریل به یک گروه کربونیل حمله کرده و با از دست دادن یک مولکول آب محصول نهایی که یک α, β غیراشباع است، تشکیل می شود. محصولات این واکنش به طور وسیعی به عنوان حدواسط در سنتز مواد شیمیایی، داروها و پلیمرها استفاده می شوند [۱ و ۲]. به دلیل اهمیت بسیار زیاد این محصولات، تاکنون گزارش های متعددی برای سنتز آن ها در حضور کاتالیزورهای مختلف ارائه شده است [۳-۵]. علی رغم ارزشمند بودن روش هایی که تاکنون ارائه شده است اما اکثر این روش ها از یک یا چند مشکل همچون تشکیل محصولات جانبی ناخواسته، مدت زمان طولانی انجام واکنش، بازده پایین محصولات، شرایط واکنش دشوار، خالص سازی خسته کننده و استفاده از کاتالیزورها و حلال های سمی و گرانبه رنج می - برند. بنابراین ارائه یک روش سنتزی ملایم که از یک کاتالیزور

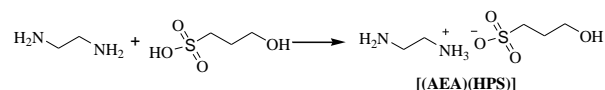
ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست استفاده کند، ضروری به نظر می رسد.

امروزه مایعات یونی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد همچون فراریت کم، اشتعال ناپذیری، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، قابلیت استفاده مجدد و توانایی گسترده در حل کردن مواد آلی و معدنی توجه روزافزونی را به خود جلب کرده اند [۶-۸]. مایعات یونی در همه بخش های صنایع شیمیایی شامل در شیمی سنتزی به عنوان حلال و کاتالیزور، در حسگرها، در فرآیندهای جداسازی و استخراج، به عنوان الکترولیت در باتری ها و ماتریکس برای طیف سنجی جرمی کاربردهای فراوانی دارند [۹ و ۱۰].

در سال های اخیر به سبب نگرانی های زیست محیطی، شیمی سبز و گسترش روش های جدید سنتز ترکیبات شیمیایی و نظر به اهمیت سنتز محصولات α, β - غیر اشباع با استفاده از حلال ها و محیط های ایمن و در عین حال بی خطر از لحاظ محیط زیست بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این کار پژوهشی، روشی

ساده، سبز و کارآمد برای سنتز یک مایع یونی جدید به اسم ۲-آمینواتان-۱-آمونیم ۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات

سهامی ۱- سنتز ۲-آمینواتان-۱-آمونیم ۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات



شماهی ۱- [(AEA)(HPS)] ارائه شد (شماهی ۱).

شماهی ۱- سنتز ۲-آمینواتان-۱-آمونیم ۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات

شماهی ۲- واکنش نووناگل در حضور این مایع یونی [(AEA)(HPS)]

نتایج و بحث

بررسی فعالیت کاتالیزوری [(AEA)(HPS)] در واکنش نووناگل

در ابتدا به منظور بهینه کردن عوامل مختلف در سنتز α, β -غیر

اشباع، واکنش نووناگل در دمای اتاق به عنوان واکنش مینا

انتخاب شد. این واکنش با مقادیر کاتالیزوری مختلف

از [(AEA)(HPS)] تحت شرایط بدون حلال و در دمای ۶۰

درجه سانتیگراد انجام شد (شکل ۱). بهترین بازده محصولات با

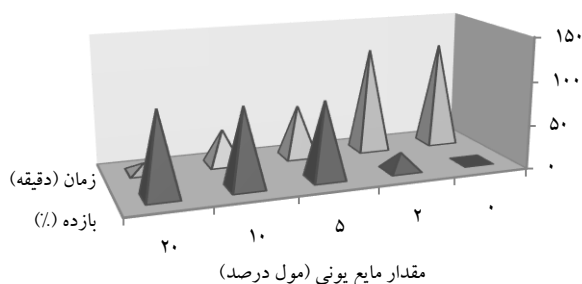
استفاده از ۲۰ مول درصد از [(AEA)(HPS)] بدست آمد. به

منظور نشان دادن نقش کاتالیزور در این سنتز، واکنش مدل در

غیاب کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در

غیاب کاتالیزور بعد از ۲ ساعت، هیچ محصولی تشکیل نشده

است.



شکل ۱- بهینه کردن مقدار مایعات یونی در واکنش نووناگل

در ادامه واکنش مدل در حضور ۲۰ مول درصد از مایع یونی

در دمای بالاتر و پایین تر از ۶۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار

گرفت. نتایج نشان داد که افزایش دما به ۷۰ درجه سانتیگراد

تأثیری روی بازده محصولات و مدت زمان انجام واکنش ندارد،

در صورتی که کاهش دما به ۵۰ درجه سانتیگراد باعث کاهش

بازده محصولات و افزایش زمان واکنش می شد (بازده ۶۵٪ در

مدت زمان ۳۰ دقیقه).

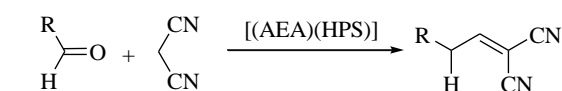
در ادامه، سنتز مشتقات α, β -غیر اشباع در شرایط بهینه (۲۰ mol%)

از [(AEA)(HPS)]، بدون حلال، دمای ۶۰ درجه سانتیگراد

جهت بررسی فعالیت کاتالیزوری این مایع یونی، سنتز

محصولات α, β -غیر اشباع توسط واکنش نووناگل در حضور این

مایع یونی بررسی شد (شماهی ۲).



شماهی ۲- واکنش نووناگل در حضور این مایع یونی [(AEA)(HPS)]

بخش تجربی

سنتز مایع یونی ۲-آمینواتان-۱-آمونیم ۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات [(AEA)(HPS)]

به محلول ۱۰-۲ دی آمینواتان (۲۰ میلی مول) در اتانول (۱۰

میلی لیتر)، قطره قطره محلول ۳-هیدروکسی پروپیل سولفونیک

اسید (۲۰ میلی مول) حل شده در اتانول (۱۰ میلی لیتر) در دمای

اتاق طی یک ساعت افزوده شد. محلول بدست آمده به مدت ۲۰

ساعت به هم خورد. سپس آب تحت خلاء خارج و باقیمانده در

خلا به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. ۲-آمینواتان-۱-آمونیم ۳-

هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات [(AEA)(HPS)] به صورت

ماده نیمه جامد زرد کم رنگ بدست آمد.

روش عمومی واکنش نووناگل در حضور [(AEA)(HPS)]

[(AEA)(HPS)] (۲۰ مول درصد) به مخلوط آلدئید (۱

میلی مول) و مالونونیتریل (۱/۲ میلی مول) در دمای اتاق افزوده شد.

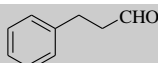
پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. بعد از گذشت مدت زمان

لازم برای انجام واکنش (مطابق جدول ۱)، به مخلوط واکنش،

آب (۱۰ میلی لیتر) افزوده و جامد بدست آمده با آب

۹۲

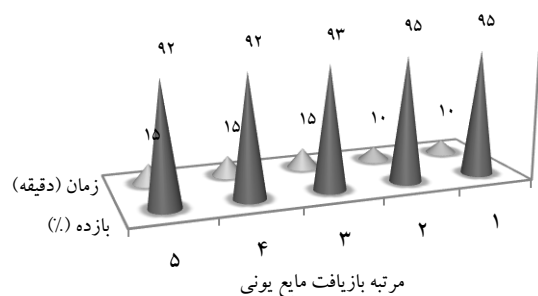
۱۰



۱۳

الف شرایط واکنش: آلدهید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱/۲ میلی مول)، مایع یونی [(AEA)(HPS)] (۲۰ مول درصد)، دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، بدون حلال بازده مربوط به محصولات خالص شده

به منظور بررسی قابلیت بازیافت مایع یونی [(AEA)(HPS)] در واکنش نووناگل، واکنش میان بنزآلدهید و مالونونیتریل تحت شرایط بهینه بررسی شد. بعد از کامل شدن واکنش، به مخلوط واکنش، آب اضافه شد. از آنجایی که مایع یونی مورد نظر در آب محلول و محصول مورد نظر و مواد اولیه باقیمانده در آب نامحلول بود، به راحتی توسط یک صاف کردن ساده محصول و مواد اولیه واکنش نداده از مایع یونی جدا شدند. محصول خالص به وسیله تبلور مجدد در اتانول بدست آمد. [(AEA)(HPS)] به وسیله تبخیر آب بازیافت شد و در واکنش مشابه بالا بدون کاهش در فعالیت برای پنج مرتبه مورد استفاده مجدد قرار گرفت (شکل ۲).



شکل ۲- قابلیت بازیافت [(AEA)(HPS)] در واکنش نووناگل بنزآلدهید و مالونونیتریل

نتیجه گیری

در این تحقیق، یک مایع یونی جدید بر پایه کاتیون آمونیوم در یک روش ملایم سنتز شد. واکنش نووناگل میان مالونونیتریل با انواع آلدهیدها آروماتیک، آلیفاتیک و هترواتم در حضور این مایع یونی به خوبی پیش رفت. بازده بالای محصولات، مدت زمان کوتاه واکنش، عدم استفاده از حلال و کاتالیزور سمی و گرانتیتمت از مزایای این روش سنتزی محسوب می شود.

انجام شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ خلاصه شده است. واکنش بنزآلدهید با استخلاف‌های گروه‌های دهنده و کشنده الکترون با مالونونیتریل به خوبی پیش رفت و محصولات مورد نظر با بازده بالا تولید شدند (جدول ۱، ردیف‌های ۱ تا ۹). [(AEA)(HPS)] سنتز α,β -غیر اشباع را به وسیله آلدهیدهای حساس به اسید همچون فرفورال و تیوفن-۲-کربآلدهید (به عنوان آلدهیدهای هترواتم) بدون پلیمری شدن یا تخریب پیش برد (جدول ۱، ردیف‌های ۱۰ و ۱۱). همچنین آلدهیدهای آلیفاتیک مانند ترشیوبوتیرآلدهید و ۳-فنیل-پروپیونآلدهید به طور موفقیت آمیزی با مالونونیتریل واکنش داده و محصولات را با بازده بالا سنتز نمودند (جدول ۱، ردیف‌های ۱۲ و ۱۳).

جدول ۱- سنتز مشتقات بیس α,β -غیر اشباع در حضور [(AEA)(HPS)]

ردیف	آلدهید	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	<chem>O=CC1=CC=CC=C1</chem>	۱۰	۹۵
۲	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)C</chem>	۱۰	۹۴
۳	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)OC</chem>	۱۵	۹۱
۴	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)Cl</chem>	۵	۹۵
۵	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)Cl</chem>	۵	۹۳
۶	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)C#N</chem>	۵	۹۰
۷	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)OC</chem>	۱۰	۹۲
۸	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)O</chem>	۲۰	۹۱
۹	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)[N+](=O)[O-]</chem>	۵	۹۳
۱۰	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)O</chem>	۱۵	۹۴
۱۱	<chem>O=CC1=CC=C(C=C1)S</chem>	۵	۹۶
۱۲	<chem>O=CC(C)(C)C</chem>	۳۰	۹۰

تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی بیرجند جهت حمایت مالی اش تقدیر و تشکر بعمل می آید.

منابع

- [1] Freeman F., Properties and reactions of ylidenemalononitriles. *Chem. Rev.*, **1980**, 80: 329-350.
- [2] Volkova M.S., Jensen K.C., Lozinskaya N. A., Sosonyuk S.E., Proskurnina M. V., Mesecar A. D., Zefirov N. S., Synthesis of novel MT3 receptor ligands via an unusual Knoevenagel condensation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2012**, 22: 7578-7581.
- [3] Tietze L.F., Beifuss U., The Knoevenagel reaction, in: B.M. Trost (Ed.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1991.
- [4] Franconetti A., Domínguez-Rodríguez P., Lara-García D., Prado-Gotor R., Cabrera-Escribano, F. Native and modified chitosan-based hydrogels as greenheterogeneous organocatalysts for imine-mediated Knoevenagelcondensation. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2016**, 517: 176-186.
- [5] Dong X., Hui Y., Xie S., Zhang P., Zhou G., Xie Z., Schiff base supported MCM-41 catalyzed the Knoevenagel condensation in water. *RSC Adv.*, **2013**, 3: 3222-3226.
- [6] Hallett J.P., Welton T., Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2, *Chem. Rev.*, **2011**, 111: 3508-3576.
- [7] Fang D., Zhou X.L., Ye Z.W., Liu Z.L., Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts for Fischer esterifications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45: 7982-7984.
- [8] Shen J., Wang H., Liu H., Sun Y., Liu Z., Brønsted acidic ionic liquids as dual catalyst and solvent for environmentally friendly synthesis of chalcone, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 280: 24-28.
- [9] Qureshi Z.S., Deshmukh K.M., Bhanage B.M., Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis, *Clean Technol. Envir.*, **2014**, 16: 1487-1513.
- [10] Liu, J., Jiang, G., Application of ionic liquids in analytical chemistry, *TrAC Trends Analyt. Chem.* **2005**, 24: 20-27.

A simple and green procedure for Knoevenagel condensation reaction using a new ammonium-based ionic liquid

Moones Honarmand*, Mehdi Shakourian-Fard

Department of Chemical Engineering, Faculty of Mining, Civil and Chemical Engineering, Birjand

University of Technology, Birjand, Iran

Abstract:

In this study, a new ammonium-based ionic liquid was synthesized through a safe and simple chemical route. This ionic liquid, efficiently promotes Knoevenagel condensation of aromatic/heteroaryl/aliphatic aldehydes with malononitrile. This method offers several advantages such as using a reusable and inexpensive ionic liquid, simple reaction setup, not requiring specialized equipment and offers good yields of the products under mild reaction conditions. The ionic liquid can be recycled five times without activity loss.

Keywords: Ammonium, Ionic liquid, Knoevenagel, Reusable

*Corresponding author: honarmand@birjandut.ac.ir; honarmand.moones@yahoo.com

ا و ۳- پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)]: یک کاتالیست نمک مذاب نانو

جدید برای سنتز موثر بیس ایندولیل متانها

مونس هنرمند*، مهدی شکوریان فرد

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند

چکیده: ا و ۳- پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)] بعنوان یک نمک مذاب نانو جدید از طریق یک روش شیمیایی ساده و ایمن در محیط آبی سنتز شد. نمک مذاب [(PDA)(MS)] توسط $^{13}\text{C NMR}$ ، $^1\text{H NMR}$ و TGA و TEM شناسایی شد. [(PDA)(MS)] به طور موثری به عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت و دوستدار محیط زیست برای سنتز مشتقات بیس (ایندولیل)ها در دمای اتاق و شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به محیط زیست و اقتصاد، کار تحقیقاتی انجام شده در اینجا، دارای مزایایی همچون سازگاری با محیط زیست، بازدهی بالا، زمان واکنش کوتاه، خالص سازی آسان و اجتناب از حلالهای آلی و کاتالیزورهای ارزان قیمت می باشد.

واژه های کلیدی: نمک مذاب، نانو، بیس (ایندولیل)ها، محیط آبی

مقدمه

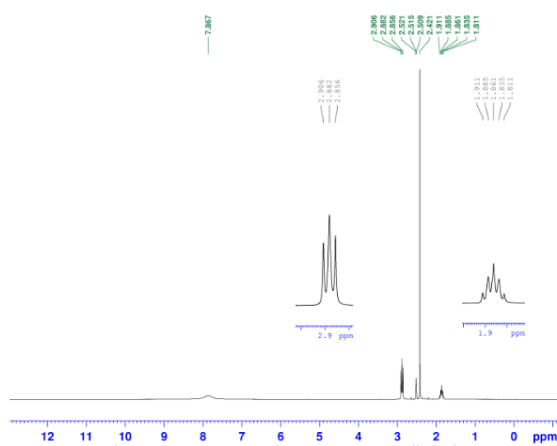
بیس ایندولیل متانها دسته ای از ترکیبات آلی چندحلقه ای می باشند که بدلیل بهره مندی از خواص دارویی و بیولوژیکی منحصر به فرد، توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب نموده است. بیس ایندولیل متانها موجب مهار رشد سرطان مثانه، سلول-های سرطان ریه، سرطان روده بزرگ می شوند. همچنین این ترکیبات دارای خاصیت ضد میکروبی و ضد قارچ، ضد باکتری، ضد درد و ضد التهاب بوده و علاوه بر خواص دارویی، در تکنولوژی های لیزر و تهیه مواد فلورسانس کاربرد دارند [۷و۶].

با توجه به اهمیت بیس ایندولیل متانها، تاکنون تعدادی روش برای سنتز آنها ارائه شده است که در آنها یک مول آلدئید با دو مول ایندول در حضور کاتالیزورهای مختلف واکنش داده و بیس ایندولیل متانها را سنتز می نمایند [۸و۹]. گزارش هایی هم مبنی بر استفاده از تندپز [۱۰] و فراصوت [۱۱] برای پیشبرد این واکنش ارائه گردیده است. گرچه تمامی این روشها ارزشمند هستند اما هر یک از آنها دارای یک یا تعداد بیشتری مشکلات همچون: پایین بودن بازده محصولات، نیاز به دمای بالا برای انجام واکنش، طولانی بودن زمان انجام واکنش، استفاده از حلالها و

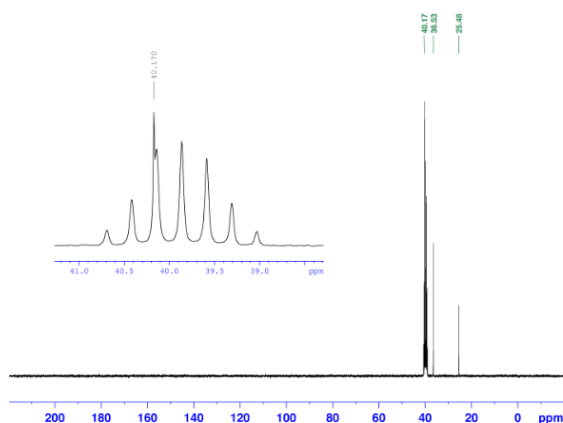
مایعات یونی یا نمک های مذاب، یک گروه جالب از ترکیبات شیمیایی اند که مانند ترکیبات یونی از قرار گرفتن کاتیونها (آلی) و آنیونها (آلی یا معدنی) در کنار هم به وجود می آیند. مایعات یونی در دمای زیر 100°C مایع می باشند، در صورتی که نقطه ذوب نمک های مذاب بالاتر از 100°C می باشد [۱-۴]. در سالهای اخیر، نمک های مذاب توجه قابل ملاحظه ای به عنوان کاتالیزور به خاطر خواص ویژه شان جذب کردند. بیشتر مطالعات بر روی نمک های مذاب بر پایه ترکیبات ایمیدازولیوم معطوف شده است. اما امروزه دانشمندان نشان دادند که نمک ها بر پایه ایمیدازولیوم به دلیل وجود حلقه آروماتیک تا حدودی سمی هستند [۵]. همچنین قیمت بالای این نمک ها، استفاده از آنها را در صنعت محدود کرده است. بر همین اساس سنتز نمک های مذاب غیر ایمیدازولی بسیار حائز اهمیت می باشد. از میان انواع مختلف نمک های مذاب، نمک های مذاب آلیفاتیک بر پایه کاتیون آمونیوم شناخته بوده و از مواد اولیه ارزان قیمت تهیه می شوند.

طیف $^1\text{H NMR}$ و طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱ و ۳- پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)]

در طیف $^1\text{H NMR}$ نمک مذاب [(PDA)(MS)] که در حلال $\text{DMSO-}d_6$ ثبت شده بود، دو پیک در ۲/۸۸ و ۱/۸۶ ppm مشاهده می شد که مربوط به هیدروژن های گروه متیلن بود. پیک های مربوط به هیدروژن های گروه متیل جزء آنیونی و گروه NH جزء کاتیونی نیز به ترتیب در ۲/۴۲ و ۷/۸۶ ppm ظاهر گردید (شکل ۱).



شکل ۱- طیف $^1\text{H NMR}$ نمک مذاب نانو [(PDA)(MS)]



شکل ۲- طیف $^{13}\text{C NMR}$ نمک مذاب نانو [(PDA)(MS)]

در طیف $^{13}\text{C NMR}$ نمک مذاب سنتز شده، کربن های جزء آنیونی در ۴۰/۱ ppm مشاهده شد. پیک های ظاهر شده در ۳۶/۵ و ۲۵/۴ ppm مربوط به کربن های جزء آنیونی بود (شکل ۲).

کاتالیزورهای سمی و گران قیمت و خالص سازی های خسته کننده می باشند.

در این تحقیق، برای بهره مندی از خواص ویژه نمک های مذاب از یک طرف و کاربرد ارزشمند کاتالیست های نانو از طرف دیگر، تصمیم بر آن شد تا ۱ و ۳- پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)] به عنوان یک نمک مذاب نانو آلیفاتیک جدید بر پایه کاتیون های آمونیوم، از طریق یک روش سبز و غیر سمی سنتز شود. پس از سنتز و شناسایی [(PDA)(MS)]، کاربرد کاتالیزوری آن نیز در سنتز بیس ایندولیل متان ها مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

سنتز نمک مذاب ۱ و ۳- پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)]

به محلول ۱ و ۳- دی آمینوپروپان (۵۰ میلی مول، ۳/۷۰۶ گرم) در آب (۳۰ میلی لیتر)، قطره قطره محلول متان سولفونیک اسید (۵۰ میلی مول، ۴/۸۰۵ گرم) حل شده در آب (۳۰ میلی لیتر) در دمای اتاق طی یک ساعت افزوده شد. محلول بدست آمده به مدت ۲۰ ساعت به هم خورد. سپس آب تحت خلاء خارج و باقیمانده در خلا به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. ۱ و ۳- پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)] به صورت یک جامد براق سفید رنگ بدست آمد. نقطه ذوب این ترکیب ۱۵۷ درجه سانتیگراد بود.

روش عمومی سنتز بیس ایندولیل متان ها در حضور نمک مذاب

نانو [(PDA)(MS)]

[(PDA)(MS)] (۱۰ مول درصد) به مخلوط آلدهید (۱ میلی-مول) و ایندول (۲ میلی مول) در دمای اتاق افزوده شد. پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. بعد از گذشت مدت زمان لازم برای انجام واکنش (مطابق جدول ۱)، به مخلوط واکنش، آب (۱۰ میلی لیتر) افزوده و جامد بدست آمده با آب (۲×۱۰ میلی لیتر) شسته و صاف گردید. در اثر تبلور مجدد این جامد در اتانول، محصول خالص بدست آمد. نمک مذاب نانو موجود در داخل آب بعد از تبخیر آب و در دمای اتاق به منظور استفاده مجدد خشک گردید.

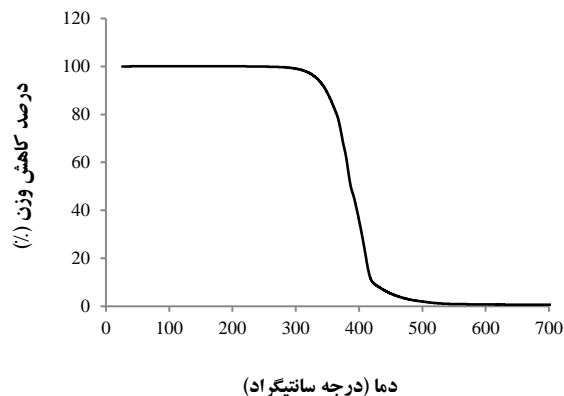
نتایج و بحث

سنتز مشتقات بیس ایندولیل متان‌ها در حضور [(PDA)(MS)] انجام شد. نتایج بدست آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، واکنش آلدهیدها با استخلاف‌های گروه‌های دهنده و کشنده الکترون با ۲-متیل ایندول با موفقیت پیش رفت و محصولات موردنظر با بازده بالا در مدت زمان کوتاه تولید شدند (جدول ۱، ردیف‌های ۱ تا ۶). ایندول نیز با انواع مختلف مشتقات بنز آلدهید به خوبی واکنش داد (جدول ۱، ردیف‌های ۷ تا ۱۱). به طور جالب، [(PDA)(MS)] سنتز بیس ایندولیل متان‌ها را به وسیله آلدهیدهای حساس به اسید همچون ۱-نفتالدهید (به عنوان آلدهید چند هسته-ای) و فرفورال و ایندول-۳-کربالدهید (به عنوان آلدهیدهای هترواتم) بدون پلیمری شدن یا تخریب پیش برد (جدول ۱، ردیف‌های ۱۳ تا ۱۶).

جدول ۱- سنتز مشتقات بیس ایندولیل متان‌ها در حضور [(PDA)(MS)] الف

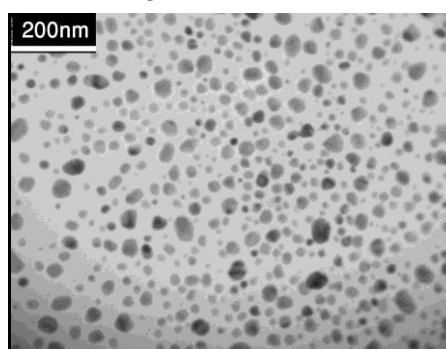
ردیف	آلدهید	ایندول	زمان (ساعت)	بازده %
۱	بنز آلدهید	۲-متیل ایندول	۱/۵	۹۱
۲	۲-کلروبنز آلدهید	۲-متیل ایندول	۱	۹۳
۳	۲-نیتروبنز آلدهید	۲-متیل ایندول	۰/۵	۹۴
۴	۴-متیل بنز آلدهید	۲-متیل ایندول	۱	۸۹
۵	۲-متوکسی بنز آلدهید	۲-متیل ایندول	۱/۵	۸۶
۶	۴-متوکسی بنز آلدهید	۲-متیل ایندول	۲	۸۷
۷	بنز آلدهید	ایندول	۲	۹۲
۸	۲-کلروبنز آلدهید	ایندول	۱/۵	۸۸
۹	۲-نیتروبنز آلدهید	ایندول	۲	۸۹
۱۰	۴-متیل بنز آلدهید	ایندول	۱	۹۴
۱۱	۲-متوکسی بنز آلدهید	ایندول	۲	۹۰
۱۳	فرفورال	۲-متیل ایندول	۲	۸۶
۱۴	فرفورال	ایندول	۲/۵	۸۵
۱۵	۳-ایندول کربالدهید	۲-متیل ایندول	۱	۸۹
۱۶	۳-ایندول کربالدهید	ایندول	۲/۵	۹۰

آنالیز TG ۳۱-پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)] پایداری گرمایی مایع یونی [(PDA)(MS)] توسط آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار TGA، کاهش جرم [(PDA)(MS)] در دمای ۲۷۸ °C انجام شد که نشان از پایداری این ماده تا دمای ۲۷۸ °C داشت (شکل ۳).



شکل ۳- آنالیز TG نمک مذاب نانو [(PDA)(MS)]

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۳۱-پروپان دی آمونیوم متان سولفونات [(PDA)(MS)] با توجه به تصاویر TEM، نمک مذاب [(PDA)(MS)] مشخص شد که نمک مذاب سنتز شده دارای ساختار نانو بوده و مورفولوژی آن کاملاً کروی می‌باشد (شکل ۴).



شکل ۴- تصویر TEM نمک مذاب نانو [(PDA)(MS)]

با استفاده از تصاویر TEM علاوه بر تایید کروی بودن شکل نانوذرات، توزیع اندازه ذرات در حدود ۱۵ نانومتر محاسبه گردید بررسی فعالیت کاتالیزوری [(PDA)(MS)] در سنتز بیس ایندولیل متان‌ها

- peptides in ionic liquid systems. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3: 357-364.
- [4] Harjani J. R., Nara S. J., Salunkhe M. M., Lewis acidic ionic liquids for the synthesis of electrophilic alkenes via the Knoevenagel condensation, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43: 1127-1130.
- [5] Bellina F., Chiappe C., Lessi M., Synthesis and properties of trialkyl(2,3-dihydroxypropyl)phosphonium salts, a new class of hydrophilic and hydrophobic glyceryl-functionalized ILs, *Green Chem.*, **2012**, 14:148-155.
- [6] Hong C., Firestone G.L., Bjeldanes L.F., Bcl-2 family-mediated apoptotic effects of 3,3'-diindolylmethane (DIM) in human breast cancer cells, *Biochem. Pharmacol.*, **2002**, 63:1085-1097.
- [7] Kamble V.T., Kadam K.R., Joshi N.S., Muley D.B., $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ as a novel and recyclable catalyst for the synthesis of bis-indolylmethanes and bis-indolylglycoconjugates, *Catal. Commun.*, **2007**, 8: 498-502.
- [8] Shiri M., Zolfigol M.A., Kruger H.G., Tanbakouchian Z., Bis- and Trisindolylmethanes (BIMs and TIMs), *Chem. Rev.*, **2010**, 110:2250-2293.
- [9] Mobaraki A., Movassagh B., Karimi B., Hydrophobicity-enhanced magnetic solid sulfonic acid: A simple approach to improve the mass transfer of reaction partners on the surface of the heterogeneous catalyst in water-generating reactions, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2014**, 472: 123-133.
- [10] Zahran M., Abdin Y., Salama H., Eco-friendly and efficient synthesis of bis(indolyl)methanes under microwave irradiation, *ARKIVOC*, **2008**, xi: 225-265.
- [11] Li J. T., Sun M.X., He G.Y., Xu X.Y., Efficient and green synthesis of bis(indolyl)methanes catalyzed by ABS in aqueous media under ultrasound irradiation *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, 18:41-414.

الف شرایط واکنش: آلدهید (۱ میلی مول)، ایندول (۲ میلی مول)، نمک مذاب [(PDA)(MS)] (۱۰ مول درصد)، دمای اتاق، بدون حلال
ب بازده مربوط به محصولات خالص شده

به دلیل اهمیت بازیافت کاتالیزور، قابلیت بازیافت نمک مذاب [(PDA)(MS)] در واکنش بنزآلدهید و ۲-متیل ایندول مورد بررسی قرار گرفت. بعد از کامل شدن واکنش به مخلوط واکنش، آب اضافه شد. از آنجایی که کاتالیزور موردنظر در آب محلول و محصول موردنظر و مواد اولیه باقیمانده در آب نامحلول بود، به راحتی توسط یک صاف کردن ساده محصول و مواد اولیه واکنش نداده از مایع یونی جدا شدند. محصول خالص به وسیله تبلور مجدد در اتانول بدست آمد. [(PDA)(MS)] به وسیله تبخیر آب بازیافت شد و در واکنش مشابه بالا بدون کاهش در فعالیت برای پنج مرتبه مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی، یک نمک مذاب نانو در یک روش سبز و ملایم در حلال آب سنتز شد. بعد از شناسایی این نمک مذاب، فعالیت کاتالیزوری آن به عنوان یک نانو کاتالیست قابل بازیافت در سنتز مشتقات بیس ایندولیل متانها مورد بررسی قرار گرفت. از مزایای این روش سنتزی می توان به بازده بالای محصولات، عدم استفاده از کاتالیزور و حلال سمی و گرانبه و خالص سازی آن محصولات اشاره کرد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی بیرجند جهت حمایت مالی اش تقدیر و تشکر بعمل می آید.

منابع

- [1] S. Zhang., N. Sun., X. He., X. Lu., X. Zhang., Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **2006**, 35: 1475-1518.
- [2] Silva S. S., Santos T. C., Cerqueira M. T., Marques A. P., Reys L. L., Silva T. H., Caridade S. G., Mano J. F., Reis R. L., The use of ionic liquids in the processing of chitosan/silk hydrogels for biomedical applications. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 14: 1463-1470.
- [3] Seitkalieva M. M., Kachala V. V., Egorova K. S., Ananikov V. P., Molecular extraction of

1,3-Propanediaminium methanesulfonate [(PDA)(MS)]: A new nano molten salt catalyst for the efficient synthesis of bis(indolyl)methanes

Moones Honarmand*, Mehdi Shakourian-Fard

Department of Chemical Engineering, Faculty of Mining, Civil and Chemical Engineering, Birjand

University of Technology, Birjand, Iran

Abstract:

1,3-Propanediaminium methanesulfonate [(PDA)(MS)] was synthesized as a new nano molten salt *via* a safe and simple chemical route in aqueous media. [(PDA)(MS)] molten salt was characterized by, ^1H NMR, ^{13}C NMR, TEM and TGA. [(PDA)(MS)] nano molten salt was efficiently applied as an eco-friendly and recyclable catalyst for synthesis of bis(indolyl)methane derivatives at room temperature under solvent-free conditions. Taking the environment and economy into consideration, the work presented here has the merits of environmental friendliness, high yields, shorter reaction time, simple work-up, easy operation and the avoidance of the organic solvents and inexpensive catalysts.

Keywords: Molten salt, Nano, Bis(indolyl)methanes, Aqueous media

*Corresponding author: honarmand@birjandut.ac.ir; honarmand.moones@yahoo.com

تعلیق زدایی امولسیون آب در نفت به وسیله ی نانوذره ی تیتانیوم

سهیلا جوادیان^{۱*}، سید مرتضی صدرپور^۱

۱- بخش شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران-ایران

چکیده: اخیراً استفاده از نانو ذرات برای جداسازی آب از نفت مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق ناپایداری امولسیون توسط نانوذره ی تیتانیوم (TiO_2) و همچنین اثر اولئیک اسید بر بهبود کارایی تعلیق زدایی نانوذره توسط تست بطری مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد اولئیک اسید می تواند در غلظت های بالا باعث بهبود کارایی نانوذره ی تیتانیوم در فرآیند تعلیق زدایی شود، و میزان آب جدا شده از نفت خام را به ۸۱٪ برساند (کارایی را ۶٪ افزایش داده است). نانوذره ی اصلاح شده ($TiO_2@OA$) همچنین باعث بهبود نسبی کیفیت آب جدا شده شده است.

واژه های کلیدی: نفت خام، نانوذره، تعلیق زدایی

مقدمه

شده است. معمولاً آسفالتین را به عنوان بخشی از نفت خام تعریف می شود که در حلال های آلیفاتیک مانند هپتان نرمال نامحلول هست ولی در حلال های آروماتیک سبک مانند تولوئن و بنزن محلول می باشد

آسفالتین با تشکیل فیلم پیرامون قطرات آب باعث پایداری این قطرات در نفت خام می شوند. این فیلم با توجه به اثرات فضایی و الکتریکی مانع از انعقاد قطرات آب و ته نشینی آن ها می شود. [1-2]

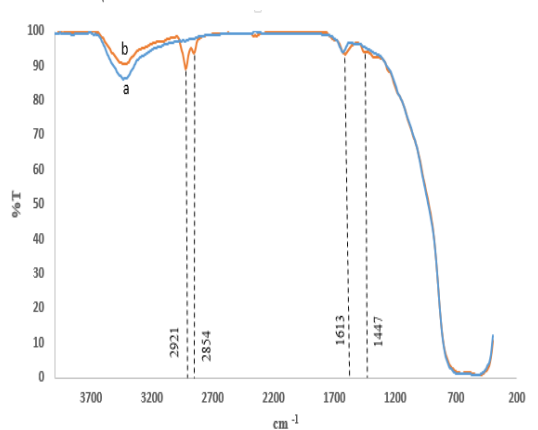
برای تعلیق زدایی از امولسیون آب در نفت از مواد فعال سطحی به عنوان تعلیق شکن استفاده می شود. این مواد با جذب

تشکیل امولسیون آب در نفت (W/O) یک فرآیند ناخواسته هست که باعث بروز مشکلات فراوانی در صنعت نفت می شود. از جمله ی این مشکلات خوردگی لوله ها و پمپ ها، مسمومیت کاتالیست ها در پتروشیمی و ایجاد سختی در حمل و نقل می توان نام برد. تشکیل امولسیون W/O توسط مواد فعال سطحی طبیعی در نفت انجام می شود. که از آسفالتین به عنوان مهم ترین این مواد یاد می شود. آسفالتین به عنوان سنگین ترین و قطبی ترین بخش نفت خام، هنوز از لحاظ شیمیایی کاملاً شناخته شده نیست و وزن مولکولی آن از چند صد تا چند ده هزار دالتون گزارش

برای بررسی عملکرد تعلیق شکن ها از تست بطری استفاده می شود. که به هر نمونه ی نفتی مقداری نانو ذره با غلظت معین اضافه می شود و سپس مقدار آب جدا شده را اندازه گیری می شود.

نتایج و بحث

برای بررسی پوشانده شدن نانو ذره توسط اولویک اسید از طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) استفاده شده است که شکل ۱- نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱- b دیده می شود پوشانده شدن نانو ذره با اولویک اسید همراه با اضافه شدن پیک های cm^{-1} ۱۴۴۴۷, ۲۸۵۴, ۲۹۲۱ در طیف فروسرخ می باشد، که به ترتیب دو پیک اول ذکر شده مربوط به پیوند های C-H و آخرین پیک بالا مربوط به پیوند C-C هست. که وجود این پیک ها در ترکیب نشان دهنده ی موفقیت آمیز بودن عمل پوشش دهی برای نانو ذره ی تیتانیوم هست.



شکل ۱ نانو ذره ی تیتانیوم (a) و نانوذره ی تیتانیوم پوشش داده شده (b)

برای بررسی میزان کارایی نانو تعلیق شکن ها از تست بطری استفاده شده است. ابتدا نانو ذرات در حلال پراکنده شده و سپس به محلول کلوییدی نفت اضافه می شوند. برای هر نمونه ی نفتی پس از آن که به پایداری مورد نظر رسید به مقدار معینی (50- 500 ppm) از نانو ذره اضافه شده است و میزان آب جدا شده پس از ۱۰ ساعت اندازه گیری شده است. که نتایج در شکل ۲ آورده شده است.

بر سطح فیلم پیرامون قطرات آب، باعث تخریب آن می شوند. بنابراین قطرات آب به یک دیگر متصل می شوند و سپس ته نشین می شوند. مکانیسم این فرآیند را به پدیده ی ماراگونی نسبت می دهند که به علت ایجاد اختلاف کشش سطحی محلی ایجاد می شود [2-3].

نانو ذرات به علت داشتن سطح به حجم بالا و دارا بودن بار سطحی به خوبی می توانند آسفالتین را بر روی سطح خود جذب کنند. نانو ذرات با جذب آسفالتین تشکیل دهنده ی فیلم پیرامون قطرات آب باعث تخریب آن و جداسازی آب از نفت می شوند [2-4].

در این مطالعه از نانو ذره ی TiO_2 و $TiO_2@OA$ برای جداسازی آب در نفت استفاده شده است. TiO_2 یک نانو ذره ی نسبتاً ارزان محسوب می شود که قابلیت تجاری سازی آن وجود دارد.

بخش تجربی

مواد و روش ها:
 نفت خام (تهیه شده از میدان های نفتی جنوب ایران)، نانوذره ی تیتانیوم (تهیه شده از شرکت مرک) با اندازه ذرات کوچکتر از ۴۰ nm اولویک اسید (از شرکت سیگما خریداری شده است)، متانول (گرفته شده از شرکت مرک)، دستگاه فروسرخ (FT-IR Nicolet)

تهیه امولسیون آب در نفت :

آب و نفت را به نسبت حجمی ۳:۲ مخلوط می شود و سپس به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی به شدت به هم می خورد.

تهیه ی $TiO_2@OA$:

ابتدا نانوذره ی تیتانیوم را در متانول پراکنده می شود. سپس در حالی که نانو ذره در حال پراکنده شدن هست کم کم به آن اولویک اسید اضافه می گردد. سپس محلول سوسپانسیونی سانتریفیوژ می شود و سپس پودر سفید را با محلول آب و الکل شسته می شود. در نهایت در آون با دمای ۷۵ درجه سانی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می شود. [5]

تست بطری:

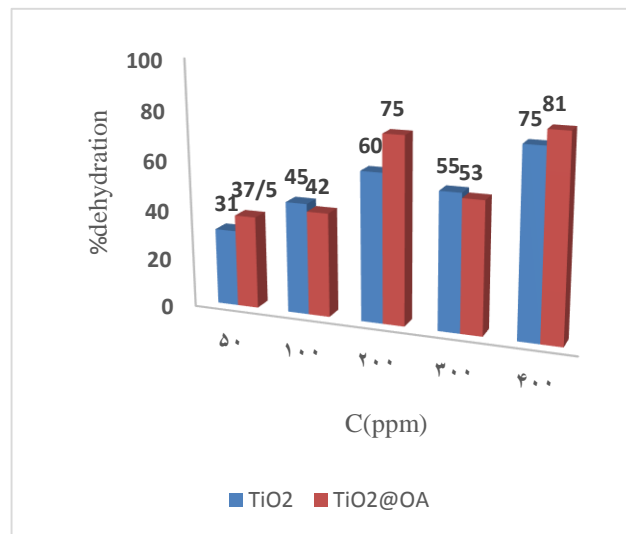
Physicochemical and Engineering Aspects **2016**, 507: 1-6.

[2] Zolfaghari R., et al. "Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry." *Separation and Purification Technology* **2016**, 170: 377-407.

[3] Feng X., and Jacqueline A. Behles. "Understanding the Demulsification of Water-in-Diluted Bitumen Froth Emulsions." *Energy & Fuels* **2015**, 29.7: 4616-4623..

[4] Nassar Nashaat N., Azfar H., and Pedro P. "Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation." *Energy & Fuels* **2011**, 25.3: 1017-1023.

[5] Jafarpour M., Mahboube G., and Abdolreza R. "Synthesis, characterization and catalytic activity of oleic acid-coated TiO₂ nanoparticles carrying MoO₂ (acac)₂ in the oxidation of olefins and sulfides using economical peroxides." *New Journal of Chemistry* **2014**, 38.7: 2917-2926.



شکل ۲ میزان آب جدا شده از نفت خام توسط نانو ذرات

همانطور که مشاهده می شود اولوئیک اسید توانسته است که در بالا ترین غلظت عملکرد نانو ذره را بهبود ببخشد (به میزان ۶٪). این بهبود عملکرد را می توان به برهم کنش گروه عاملی کربوکسیلی اولوئیک اسید با آسفالتین مربوط کرد. همچنین اولوئیک اسید به دلیل داشتن زنجیره ی کربنی امکان حرکت بهتر نانوذره ی پوشش داده شده را در محیط نفت فراهم می کند.

نتیجه گیری

نانو ذرات به علت خواص ویژه ی خود مانند بار سطحی و نسبت سطح به حجم بالا می توانند عملکرد مناسبی برای جذب آسفالتین بر روی سطح خود داشته باشند. سطح این نانو ذرات را می توان به وسیله ی مواد فعال سطحی بهبود داد تا با به وجود آوردن گروه های عملی جدید باعث تخریب فیلم پیرامون قطرات آب و در نتیجه ناپایداری امولسیون و جداسازی آب از نفت بشوند.

منابع

[1]Zhang J., et al. "Effect of resins, waxes and asphaltenes on water-oil interfacial properties and emulsion stability." *Colloids and Surfaces A:*

Demulsification of water in oil emulsion by TiO₂ nanoparticle

S. Morteza. Sadrpoor^a, Soheila. Javadian*^a

^aDepartment of physical chemistry, faculty of science, Trabiati Modares University, Tehran-Iran

Abstract:

The usage of nanoparticles for separating water from oil is getting lots of attentions, recently. This research evaluates destabilization of the emulsion by Titania nanoparticle (TiO₂) as well as the effect of oleic acid on improving the performance of demulsification by nanoparticle with bottle test. The results show that the high concentration of oleic acid can improve the performance of Titania nanoparticle in the demulsification process, and rises the percentage of water separation of crude oil to 81% (It also increases the performance by 6%). The surface modified nanoparticle (TiO₂@OA) improves the relative quality of separated water.

Keywords: crude oil; nanoparticle; demulsification;

* Soheila. Javadian: javadian_s@modares.ac.ir

بررسی فیتوشیمیایی گیاه سیاه تلو (بومی منطقه کیاسر)

حمید رضا مردانی^{۱*}، علی صابری^۲، زکیه بهشتی نیا^۳

- ۱- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور.
- ۲- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور.
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد فیتوشیمی، پیام نور تهران.

چکیده: گیاه سیاه تلو (اسکلم) بر اساس گزارش های افراد بومی و محلی کاربرد های فراوانی در پزشکی و درمانی داشته که از جم له آنها کاهش دهنده فشارخون، کلسترول خون، عامل مدر، درمان سیاه سرفه، روماتیسم، ضد اسهال و دیابت اشاره کرد. این گیاه دارا ی اندام های متفاوتی بوده که هر یک می تواند کاربرد درمانی خاص داشته باشد، که این اندام عبارتند از: ریشه، ساقه، نوک ساقه، میو ه، گل ها و خارها. در این تحقیق عصاره هر بخش تهیه و از طریق دستگاه های معمول مانند: طیف سنج جرمی و مادون قرمز شناسایی و هر بخش از عصاره از نظر فعالیت زیستی مثل ضد باکتری، ضد قارچ و ضد اکسیدانت و همچنین اثر هر عصاره در تهیه نانو ذرات مخ تلف مثل نقره و اکسید روی مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت.

واژه های کلیدی: فیتوشیمی، سیاه تلو، اسکلم، فعالیت های زیستی، سنتز نانو ذرات

مقدمه

و داروهای گیاهی مجددا مورد توجه قرار گرفتند. تاکنون مطالعا ت زیادی بر روی گیاهان بر اساس سوابقی که در عطاری ها و ط ب بومی و سنتی وجود داشت، انجام گرفت و اکنون نیز در حال انجام است. مازندران خاستگاه گیاهان متفاوت و متنوعی است ب طوریکه یکی از گیاهان پر توجه در مازندران بخصوص در منطق ه کیاسر که در زمان های قدیم جهت درمان برخی از بیماری ها بوده است، اما اکنون بجز یک درخچه خار دار که در جهت ح فظ مزارع و کشتزار استفاده میشود کاربرد دیگری ندارد. نام دی

استفاده از گیاهان از پیدایش انسان مورد توجه بوده است. در ع صر حاضر مجددا انسان برای حل مشکلات خود بخصوص درما ن بیماری ها به سراغ گیاهان رفته و آنها را بطور کامل ارزیابی قر ار داده تا بتواند مواد موثر هر گیاه را شناسایی تا برای درمان مور د استفاده قرار دهد. در اوایل قرن حاضر پیشرفت علم شیمی و ک شف سیستم های پیچیده سنتزاورگانیک منجر به توسعه صنعت دا رو سازی و جایگزین شیمی درمانی شد. بنابراین گیاهان دارویی

تهیه نانو ذرات نقره: به ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱ مولار نیترات نقره ۱۰ میلی لیتر از هر عصاره بتدریج اضافه شد تا نانو ذرات نقره بصورت رسوب نمایان شود. اثر زیستی: مطابق روش معمول بخشی از هر عصاره به کاغذ منتقل شده و میزان کاهش رشد میکروب مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتیجه گیری

مطالعات ابتدایی نشان می دهد که این گیاه دارای فلاونوئیدها بوده که مقدارش در بخش های مختلف متفاوت است. همچنین فعالیت بیولوژیکی ضد باکتری های گرم + نظیر استافیلوکوکوس و استرپتوکوکوس دارد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه پیام نور جهت حمایت از این تحقیق تشکر می نمایم. همچنین از آقای دکتر بی پروه عضو علمی دانشگاه علم کشاورزی و منابع طبیعی مازندران جهت زحمات کروماتوگرافی تشکر می شود.

منابع

[1] A. H. Brantner, Z. Males; *Quality assessment of Paliurus spina-christi extracts*, J. Eth. pharma. 66, 1999, 175-179

گر آن، گیاه سیاه تلو یا سیوه تلی یا اسکلم است که در زبان علم ی معروف به پالیوریوس اسپینا و یا کریستی تورن می باشد. این گیاه ارتفاعی تا حدود ۲ متر با یک ساقه در وسط و شاخه های تیغ دار منظم در سه بعد دارد، همچنین ریشه های بسیار قوی اما تعداد برگ های اندک با میوه ای به رنگ سیاه بوده که در شهر کیاسر در منطقه لازی که از نظر جغرافیایی پشت به باد های شمالی است رشد و نمو می کند.

در این پروژه بخش های مختلفی از این گیاه از نظر فیتوشیمیایی ارزیابی شده و تاثیر هر یک بر فعالیت های بیولوژیکی و حتی در تهیه نانو مواد نیز مورد مطالعه قرار می گیرد.

بخش تجربی

ابتدا گیاه از ریشه در آورده و قسمتهای مختلف آن همچون ریشه، ساقه و نوک ساقه، برگ، میوه با دستکش و احتیاط جدا کرده و در فصل شکوفه دهی که اوایل بهار می باشد، شکوفه آن جمع آوری و هر قسمت به صورت جداگانه شستشو داده شد (در حدی که فقط خاک آن گرفته شود). بعد همه اندامهای جدا شده گیاه تحت آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید و توسط دستگاه آسیاب به صورت پودر در آورده شد. سپس پودر هر قسمت به طور جداگانه به اندازهی مورد نظر وزن شده و از طریق دستگاه سوکسله عصاره گیری کرده (زمان تقریبی استخراج عصاره ۶ ساعت) و در آخر عصاره ها تحت خلا و کاهش فشار (دستگاه روتاری) از حلال جدا شد. برای شناسایی بخشی از ترکیبات موجود در آن هم از روش های کروماتوگرافی گازی، طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی جذب الکترونی و HPLC استفاده گردید.

Phyto-chemical investigation of Kiasar's Paliurus-Spina

Hamid Reza Mardani ^{a*}, Ali Saberi^a, Zakieh Beheshtinia^a

^a *Department of Chemistry , Payame Noor University (PNU) PO. Box: 19395-3697 Tern, Iran*

Abstract:

Paliurus-Spina (Siu Tali or Skelem in Persian) is a traditional Asiatic medicinal plant, commonly used as diuretic and rheumatism .This plant contains numerous such as: roots, leaves, flowers, fruits. This plant was collected in Kiasar (mazandaran-sari). In this project, we were focused on extracted of each limb and investigation of phyto-chemicals of them, and to survey of anti-biological activities and influence on synthesis of nano-materials. Flavonoids are most commonly chemical compounds in all the extracts.

Keywords: Paliurus-Spina, Skelem, Phytochemistry, Kiasar (Siu Tali)

*Corresponding author: hamidreza.inorg@yahoo.com

بررسی کارایی حذف رنگزا راکتیو زرد ۱۴۵ با استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین قلع (II) مولیبدو فسفات

پروین غربانی

۱- استاد یار شیمی، گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: در این تحقیق ابتدا نانو کامپوزیت پلی آنیلین قلع (II) مولیبدو فسفات سنتز شده و پس از شناسایی کارایی آن در حذف رنگ زرد راکتیو ۱۴۵ مورد بررسی قرار گرفت. سپس اثر پارامترهای مختلف مثل غلظت رنگ، زمان تماس، pH و دوز جاذب بر روی حذف رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بررسی شد. نتایج نشان داد که فرایند جذب در ۶۰ دقیقه به تعادل می رسد و مقدار حذف با افزایش دوز جاذب و pH افزایش می یابد. نتایج آزمایشات نشان داد که ۰/۰۳ گرم از PA-TMP قادر به حذف ۹۳/۸۳٪ از رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ در غلظت اولیه 100 mg/L و در $pH=10$ است. مطابق نتایج ایزوترم جذب سطحی، جذب راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی PA-TMP از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت، پلی آنیلین، مولیبدو فسفات، راکتیو زرد ۱۴۵

مقدمه

سنسورهای شیمیایی- بیوشیمیایی [۶] توجه بیشتری به خود جلب کرده است. آلاینده های مختلفی اعم از ترکیبات آلی و معدنی موجب ایجاد آلودگی های آب می شوند که در این میان رنگ ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که در نتیجه مراحل مختلف رنگ رزی در صنایع نساجی به محیط زیست وارد می شوند [۷]. با توجه به مقادیر بالای مصرف آب و تولید مقدار قابل توجهی پساب های حاوی رنگ های مختلف، لزوم تصفیه چنین آلاینده های امری ضروری است [۸]. برای حذف آلاینده های رنگی از روش های متفاوتی استفاده شده است که از آن جمله می توان به روشهای فیلتراسیون غشائی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و ته نشینی، تصفیه بیولوژیکی و جذب سطحی اشاره کرد [۹]. در این تحقیق در نظر است حذف رنگزا زرد ۱۴۵ به عنوان آلاینده مدل با استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) (PA-TMP) سنتز شده مورد بررسی قرار گیرد.

پلیمرهای رسانای ذاتی به عنوان دسته جدید و مهمی از مواد آلی شناخته می شوند. این دسته از پلیمرها با توجه به دارا بودن قابلیت رسانایی و خواص منحصر به فرد الکتریکی و نوری در سال های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده اند. تحول در زمینه پلیمرهای رسانا با کشف پلی سولفور نیتريد که در دماهای پایین تبدیل به ابررسانا می شد آغاز شد [۱]. تحقیقات بیشتر منجر به کشف رسانایی در پلیمرهای مزدوجی مثل پلی تیوفن، پلی پیرول، پلی پارافینیلن، پلی آنیلین و مشتقات آنها گردید که امروزه به عنوان مهم ترین پلیمرهای رسانای ذاتی شناخته می شوند. آنها حساس به نور و گاز بوده و فعالیت کاتالیتیکی از خود نشان می دهند [۲]. در این بین پلی آنیلین به خاطر سنتز آسان، پایداری محیطی و حرارتی نسبتاً مناسب، رسانایی الکتریکی بالا، ارزانی مومنومر [۳] و کاربردهای فراوان از جمله در باتریهای قابل شارژ [۴]، سل های خورشیدی [۴]، محافظت از خوردگی فلزات [۵] و

بخش تجربی

آزمایشهای جذب سطحی YR145 بر روی PA-TMP به روش ناپیوسته انجام شد. تغییرات غلظت YR145 در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر مقدار جذب، غلظت YR145 و pH مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر آزمایش مقدار ۲۵۰ میلی لیتر از محلول رنگ YR145 در ارلن ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شد و بعد از اضافه نمودن مقدار مناسبی از جاذب هم زده شد و بعد از زمان مشخص نمونه برداری انجام گرفت. برای تنظیم pH محلول از NaOH و HCl استفاده شد. جذب نمونه ها بعد از صاف کردن با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر UV-Vis ثبت شد. برای تعیین درصد YR145 حذف شده (% Removal) از رابطه (۱) استفاده شد:

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب جذب اولیه و جذب در لحظات مختلف می باشد. همچنین مقدار YR145 جذب شده بر روی سطح جاذب (بر حسب میلی گرم جذب شونده بر گرم جاذب) در لحظات مختلف (qt) و زمان تعادل (qe) به ترتیب از رابطه (۲) و (۳) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{M} V \quad (3)$$

در این اینجا، C_0 ، C_t ، C_e به ترتیب غلظت اولیه، غلظت در لحظات مختلف و غلظت تعادلی محلول (mg/L) می باشند. V حجم محلول (L) و m وزن جاذب (g) می باشد برای آنالیز نمونه ها از اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل DR5000-15V از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا، دستگاه طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Panalytical x pert، دستگاه SEM مدل FESEM:ZEISS MODEL pro، دستگاه EDAX مدل Dxford و SIGMA VP و دستگاه instruments استفاده شد.

نتایج و بحث

آنیلین از شرکت دای جونگ کشور کره، آمونیوم پرسولفات از شرکت شارلو کشور اسپانیا، کلرید قلع (II)، اسید فسفریک، اسید نیتریک و سدیم مولیبدات از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

سنتر پلی آنیلین و پلی آنیلین کلرید قلع (II)

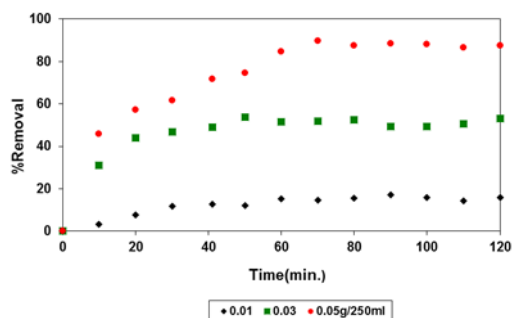
ابتدا آنیلین ۱۰٪ و آمونیوم پرسولفات ۰/۱ مولار با استفاده از HCl یک مولار آماده شدند. سپس آنیلین تهیه شده به یک بشر 500cc که در حمام آب یخ قرار داده شده بود ریخته شد و آمونیوم پرسولفات تهیه شده به آرامی به آن اضافه گردید. محلول حاصل یک ساعت در حمام آب یخ و در دمای زیر ۱۰ °C نگه داشته شده و هر ۱۵ دقیقه یک بار ترکیب به آرامی هم زده شد. با گذشت زمان محلول حالت ژله ای به خود گرفت و بعد از یک ساعت pH محلول اندازه گیری شد که برابر ۰/۵ بود [۱۰]. برای تهیه نانو کامپوزیت پلی آنیلین کلرید قلع (II)، مقدار مساوی از کلرید قلع (II) ۰/۲ M، اسید فسفریک ۰/۱ M و سدیم مولیبدات ۰/۱ M تهیه شده به داخل یک بشر 1000 cc اضافه شده و روی هم زن، قرار گرفت. با افزودن شدن اسید فسفریک به کلرید قلع (II)، رنگ محلول سفید و با اضافه شدن سدیم مولیبدات رنگ محلول لیمویی کدر شد. سپس ژل پلی آنیلین تهیه شده به آرامی به محلول اضافه گردید. ترکیب فوق یک ساعت روی هم زن قرار گرفت و بعد به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و به حالت ساکن قرار گرفت، بعد از یک شبانه روز محلول با قیف بوختر صاف شده و بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر، در آون در دمای ۵۰ °C خشک شد. مواد خشک شده با هاون خرد شده و با اسید نیتریک ۰/۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm در تماس قرار داده شد و مجددا صاف شده و محلول تا زمانی که pH زیر صافی خنثی شود شستشو داده شد و دوباره در آون در دمای 50°C گذاشته شد.

آزمایشات جذب سطحی

شناسایی کامپوزیت سنتز شده

اثر زمان تماس و مقدار جاذب

مطابق شکل ۳ با افزایش میزان دوز جاذب، جذب سطحی رنگ YR145 بر روی PA-TMP افزایش می یابد. دلیل این افزایش را می توان چنان نتیجه گرفت که با افزایش میزان ذرات جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۰۵ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر، تعداد جایگاه های فعال موجود بر روی نانو ذرات و در نتیجه سطح تماس افزایش یافته و درصد جذب سطحی رنگ YR145، بالا می رود. از طرفی در همه دوزها میزان جذب ابتدا رشد سریعی داشته، سپس روند کندی به خود می گیرد. در واقع در لحظات اولیه تعداد جایگاههای در دسترس نانوذرات بسیار زیاد بوده، اما به تدریج وبا گذشت زمان مکان های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب کاهش می یابد [۵]. در نتیجه زمان ۶۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در نظر گرفته شد.

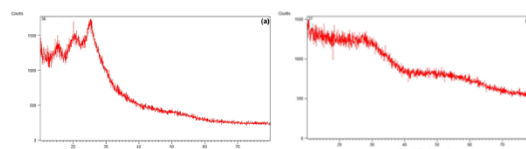


شکل ۳: اثر دوز جاذب و مدت زمان تماس PA-TMP
 [YR145]₀=100 mg/L ; pH=4.1 ; T= 20±20C

اثر pH

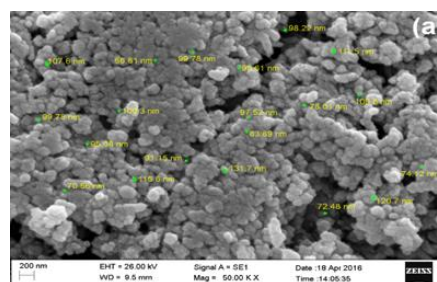
به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی YR145، محلول هایی با pH برابر ۳، ۷، ۱۰، تهیه شد. مطابق شکل ۴ با افزایش محلول، درصد حذف YR145 افزایش می یابد. دلیل کاهش جذب رنگ YR145 بر روی PA-TMP در pH های اسیدی این است که در pH های اسیدی، H⁺ با یون های رنگ برای نشستن روی جایگاه های جذب رقابت می کند بنابراین مانع جذب رنگ می شوند. از طرفی در pH های بالاتر، PA-TMP بار منفی به خود می گیرد (به علت نقطه صفر

الگوی پراش اشعه ایکس پلی آنیلین در شکل a نشان داده شده است. پیک های ظاهر شده در ۱۵°، ۲۰° و ۲۵° = 2θ نشان دهنده ی سنتز پلی آنیلین است و نشان می دهد که پلی آنیلین سنتز شده دارای شکل آمورف است. شکل 1b طیف XRD نانو کامپوزیت سنتز شده را نشان می دهد، الگوی پراش اشعه ی ایکس طیف های بسیار ضعیفی در یک محدوده ی کم نشان می دهد که تایید کننده طبیعت آمورف نانو کامپوزیت می باشد. اما به هر حال حضور برخی پیک ها با شدت کم در ۵۱°، ۲۷° = 2θ تشکیل برخی کریستال ها در مقادیر بسیار کم را نشان می دهد.



شکل 1. طیف XRD: a) PA b) PA-TMP

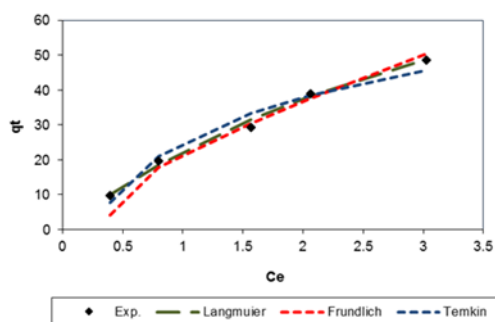
برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت سنتز شده، از نمونه میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشر میدانی گرفته شد. همانطور که در شکل ۲ دیده می شود متوسط اندازه ذرات کامپوزیت سنتز شده پایین تر از ۱۰۰ نانومتر است که تاییدی بر سنتز نانو کامپوزیت قلع II مولیبدوفسفات است. طیف EDX نیز نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده شامل عناصر کربن، نیتروژن، مولیبدن و قلع است و ناخالصی دیگری در آن دیده نمی شود که تاییدی بر سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین قلع II مولیبدوفسفات است.



شکل ۲. FESEM مربوط به PA-TMP

ایزوترم های جذب سطحی

ایزوترم های جذبی معادلات ریاضی هستند که برای تعیین مقدار ماده جذب شده بر روی سطح جاذب در دمای پایین بکار می روند. متداول ترین ایزوترم های مورد استفاده ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین می باشند. به منظور بررسی ایزوترم های جذب سطحی YR145 روی PA-TMP، محلول‌هایی با غلظت اولیه مختلف از YR145 در pH ثابت ۴/۱ و مقدار مشخص ثابتی از جاذب، تهیه و در لحظه تعادل ۶۰ دقیقه مقادیر جذب ثبت شد. نتایج نمودارهای غیر خطی جذب سطحی YR145 روی PA-TMP در شکل ۶ نشان داده شده است.



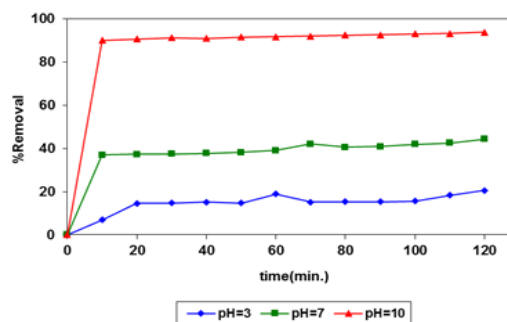
شکل ۶. ایزوترم های جذب سطحی

مطابق شکل ۶، جذب سطحی رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی جاذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند. [۵].

نتیجه گیری

در این تحقیق نانو کامپوزیت پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) سنتز و پس از شناسایی برای حذف رنگ زرد راکتیو ۱۴۵ بکار رفت. نتایج نشان داد که زمان ۶۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در آزمایشات جذب رنگ بر روی سطح جاذب است و راندمان جذب سطحی در pH های قلیایی بهتر از محیط خنثی و اسیدی است. مطالعه غلظت اولیه رنگ نشان داد با افزایش غلظت اولیه رنگ میزان جذب کاهش می یابد. بر اساس نتایج بدست آمده جذب سطحی رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی جاذب با ایزوترم لانگمویر تطابقت داشت.

بار) و از آنجایی که YR145 یک رنگ کاتیونی است بنابراین در داخل آب دارای بار مثبت خواهد بود. بنابر این جاذبه الکترو استاتیک قوی ما بین رنگ کاتیونی و جاذب آنیونی در pH های بالاتر دلیل افزایش میزان جذب YR145 با افزایش pH خواهد بود.



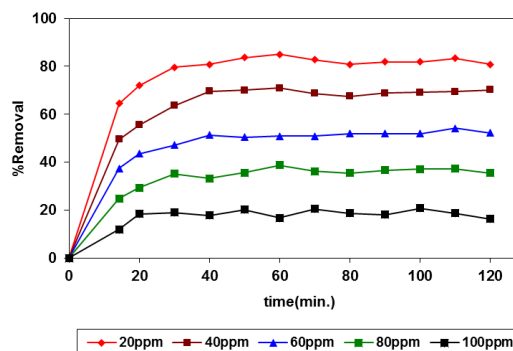
شکل ۷: اثر pH

[YR145]₀=100 mg/L; [PA-TMP]₀ =0.03g/250mL ; T=20±2 0C

اثر غلظت اولیه YR145

برای بررسی اثر غلظت های مختلف YR145 در فرایند جذب، غلظت رنگ YR145 در غلظت های ۱۰۰ mg/L، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ تنظیم گردید. شکل ۵ نشان می دهد که بیشترین میزان حذف رنگ YR145 در غلظت های پایین تر اتفاق می افتد. در واقع علت اصلی کاهش میزان جذب رنگ YR145 با افزایش غلظت آن را می توان به پر شدن جایگاههای فعال روی

PA-TMP نسبت داد [۱۱]



شکل ۸: تاثیر غلظت اولیه رنگ

[PA-TMP]₀ =0.03g/250mL; pH=4.1 ; T=20(±2 0C)

[۱۰] Semagne B., Diaz I., Kebede T.M., Tadesse A., Synthesis, characterization and analytical application of polyaniline tin (IV) molybdophosphate composite with nanocrystalline domains. *React. Funct. Polym.*, 2000, 98: 127-132.

[۱۱] Gulnaz O., Kaya A., Dincer S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *J. Hazard. Mater.*, 2000, 134: 1-3.

[۱] Olad A., Barati M., Behboudi S., Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron, *Prog. Org. Coat.*, 2012, 74: 221-227.

[۲] Luo J., Huang H.G., Zhang H.P., Wu L.L., Lin Z. H., Hepel M., Studies on photoelectrochemistry of nano-particulate TiO₂/PANI/PATP film on Au electrodes, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2000, 32: 49-252 .

[۳] Agarwal S., Tyagi I., Kumar Gupta V., Golbaz F., Nozad Golikand A., Moradi O., Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application, *J. Mol. Liq.*, 2016: 494-498 .

[۴] Zhang L.J., Peng H., Kilmartin P.A., Soeller C., Polymeric Acid Doped Polyaniline Nanotubes for Oligonucleotide Sensors, *Electroanal.*, 2007, 19: 870-875 .

[۵] Meroufel A., Deslouis C., Touzain , C., Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings, *Electrochim. Acta*, 2008, 53; 2331-2338 .

[۶] Barbero C., Miras M.C., Schnyder B., Haas O., Kötz R., Sulfonated polyaniline films as cation insertion electrodes for battery applications. Part 1.— Structural and electrochemical characterization, *J. Mater. Chem.*, 1994, 4: 1775-1783.

[۷] Noroozi B., Sorial G.A., Bahrami H., Arami M., equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 139: 167-174.

[۸] Allahveran S., Mehrizad A., Polyaniline/ZnS nanocomposite as a novel photocatalyst for removal of Rhodamine 6G from aqueous media: Optimization of influential parameters by response surface methodology and kinetic modeling, *J. Mol. Liq.*, 2017, 225: 339-346.

[۹] Zendehtdel M., Cruciani G., Kar F.S., Barati A., Synthesis and study the controlled release of etronidazole from the new PEG/NaY and PEG/MCM-41 nanocomposites, *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2014, 12: 1-9.

Study of polyaniline-tin(II)molybdophosphate nanocomposite efficiency on removal of Reactive Yellow 145 dyes

Parvin Gharbani

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

Abstract:

In this research polyaniline-tin(II)molybdophosphate has been synthesized and characterized. To investigate the efficiency of polyaniline-tin(II)molybdophosphate, removal of Reactive Yellow 145 dye was carried out at various adsorbent dosage, pH and dye concentration. As results, the removal of RY145 by polyaniline-tin(II)molybdophosphate was reached to 93.83 % at polyaniline-tin(II)molybdophosphate dosage=0.03g/50mL; pH=10 and dye concentration=100 mg/. Also, adsorption of RY145 by polyaniline-tin(II)molybdophosphate was obeyed Langmuier isotherm..

Keywords: Nanocomposite; Polyaniline; Molybdophosphate; Reactive Yellow 145

*Corresponding author: Parvingharbani@yahoo.com; p-gharabani@iau-ahar.ac.ir

مطالعه ساختار و عملکرد کاتالیزور های کائولن اصلاح شده با برخی فلزات واسطه

سید مهدی موسوی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده: در مقاله حاضر، کاتالیزورهای کائولن اصلاح شده با برخی فلزات واسطه (Mn و Cu) به روش تلقیح تهیه شد. از کائولن پیش تیمار شده با غلظت های مختلف اسیدسولفوریک (۷ و ۵ و ۳ مولار)، به عنوان پایه کاتالیزور استفاده شد. در ادامه ساختار آنها با تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد. کارایی کاتالیزورهای تهیه شده در فرآیند حذف آلانده های آگروز بررسی شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسید در فرآیند پیش تیمار فعالیت کاتالیزور افزایش می یابد، به گونه ای که بیشترین فعالیت برای کائولن اسیدشویی شده در غلظت ۵ مولار اسید سولفوریک حاصل شد. همچنین مشاهده شد کارایی کاتالیزورهای کائولن اصلاح شده با منگنز بیشتر از مس بود.

واژه های کلیدی: کائولن، تلقیح، فلزات واسطه، آلانده های آگروز

مقدمه

احتراق یا نوع سوخت مصرفی می توان میزان تولید و انتشار آلانده ها به اتمسفر را کاهش داد. اما بهینه سازی شرایط احتراق هیچگاه موفق به حذف کامل آلانده های NOx نمی شوند. بنابراین برای حذف کامل آلانده NOx از روش های کنترل انتشار و حذف استفاده شده است. روش های مانند جذب خشک و مرطوب NOx، کاهش کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری NOx و فرآیند تابش الکترون و پلاسما عمده ترین روش های حذف NOx است (۲). فرایند کاهش کاتالیزوری انتخابی (SCR)، یکی از مهمترین تکنولوژی های به کار گرفته در حذف آلانده های NOx می باشد.

یکی از پارمترهای مهم در فرآیند SCR، انتخاب کاتالیزور

افزایش انتشار آلانده های سمی و خطرناک حاصل از احتراق سوخت های فسیلی مانند اکسیدهای نیتروژن (NOx)، دی اکسید کربن (CO₂)، ترکیبات آلی فرار (VOC) مطالعه کنترل تولید و حذف آنها را بر می تابد. آلانده اکسیدهای نیتروژن نقش بسیار مهمی در فرآیندهای تشکیل اوزون در نزدیکی سطح زمین، مه دود فوتوشیمیایی، از بین رفتن اوزون استراتوسفری، گرم شدن کره ی زمین، تشکیل باران اسیدی و مشکلات تنفسی برای انسان ها دارد (۱). کنترل آلانده NOx در موتور های احتراق با چند رویکرد قابل بررسی می باشد. از طریق تغییر در فرایند و نحوه

* نویسنده مسئول: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

بخش تجربی

خواص فیزیکی و شیمیایی کاتولن مصرف شده به عنوان پایه کاتالیزور در جدول ۱ ارائه شده است. پیش تیمار کاتولن با فرآیند اسید شویی در غلظت های مختلف اسیدسولفوریک انجام شد. برای انجام این فرآیند، ۲ گرم کاتولن به ۵۰ میلی لیتر محلول اسیدسولفوریک با غلظت مشخص (۷ و ۵ و ۳ مولار) اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در دمای $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ رفلکس شد. پس از پایان اسید شویی، ذرات جامد فیلتر و با آب مقطر اضافی تا حصول pH خنثی شستشو داده شده و سپس خشک شده و در دمای $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. کاتولن حاصل به عنوان پایه کاتالیزور در نظر گرفته شد.

بارگذاری ذرات فلزی مس و منگنز بر روی پایه کاتولن به روش تلقیح خشک انجام شد. در روش تلقیح خشک، مقدار مورد نیاز از نمک های نترات فلزات برای حصول درصد وزنی مشخص در مقدار معینی آب مقطر به طور کامل حل شده و سپس ۱ گرم پایه کاتولن به محلول نمک فلز اضافه شد. سوسپانسون حاصل توسط هم زن مغناطیسی در دمای $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ هم زده می شود تا کاملاً خشک شود. ذرات جامد به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شده و در نهایت در دمای $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

تکنیک شناسایی پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه D500 Ziemence, USA برای تعیین فاز و اندازه بلورهای موجود در نانوکاتالیزورهای تهیه شده بر پایه کاتولن انجام شد. برای بررسی موفولوژی، تعیین اندازه و نحوه توزیع ذرات فلز بر روی پایه کاتولن و اطمینان از نانساختار بودن کاتالیزورها مورد استفاده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل Vega- Tescan استفاده شد.

جدول ۱: خواص فیزیکی و شیمیایی کاتولن مصرفی

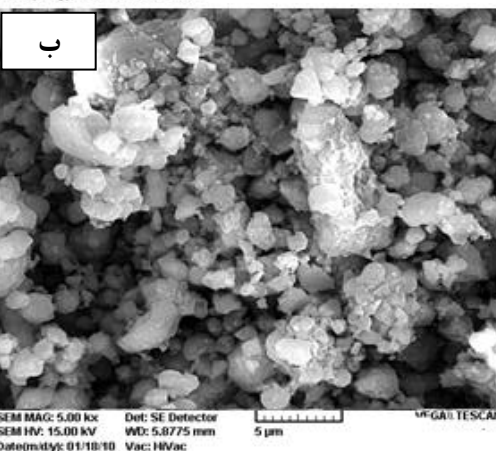
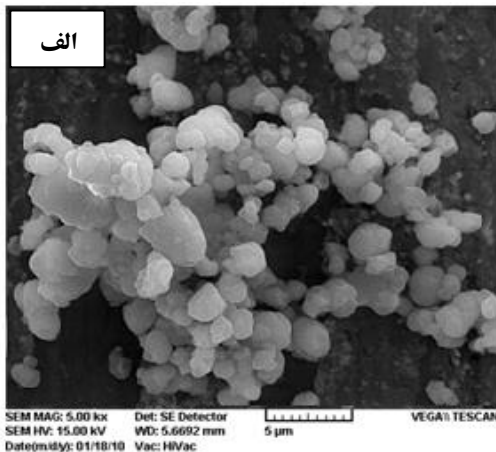
ترکیب شیمیایی		خواص فیزیکی		
ترکیب	wt%	واحد	مقدار	مشخصه
SiO ₂	۵۱/۸	μm	۱/۲۵	اندازه متوسط

مناسب با کارایی حذف و انتخابگری بالا، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی و فیزیکی بالا و ارزان می باشد. گروههای متفاوتی از کاتالیزورها مانند اکسید فلزات واسطه، فلزات نجیب و مخلوط اکسیدهای فلزی در فرآیند کاهش کاتالیزوری انتخابی تست شده است، اما تلاش پژوهشگران برای یافتن کاتالیزور مناسب با راندمان بالا و قیمت پایین همچنان ادامه دارد (۳).

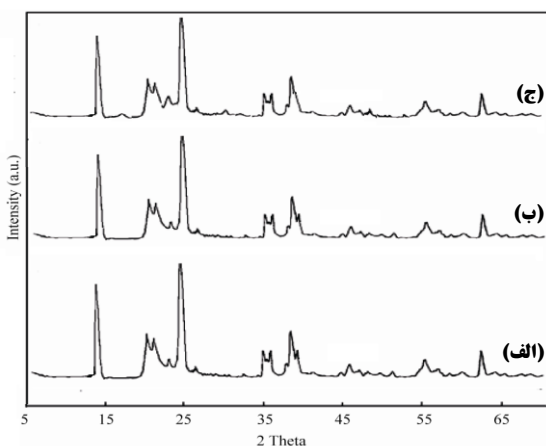
اکسیدهای فلزی با توجه به خواص اسید- باز و قابلیت اکسایش-کاهش بالا، فعالیت کاتالیزوری و انتخابگری بالایی در فرآیند های اکسایش و کاهش آلاینده های زیست محیطی دارند. جهت بهبود خواص و کاهش هزینه های عملیاتی، میتوان ذرات کاتالیزورها را بر روی یک پایه ی ارزان قیمت بارگذاری کرد.

کاتولینیت با فرمول شیمیایی $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ همان کاتولن می باشد که معادن زیادی در اطراف شهرهای آباده، قزوین، ساوه، تکاب، دماوند، قم، مرند، ایلام، ابرقو، سمنان، نظنز، زنجان، سمیرم، بیرجند و ناحیه خراسان وجود دارد. بیشترین مصارف کاتولن به عنوان پر کننده و پوشش دهنده با جلای خاص و سفید، سخت کننده در صنایع پتروشیمی، به عنوان کاتالیزور و جاذب در صنایع مختلف می باشد. از بعنوان کاتالیزور در فرآیند FCC صنایع نفت و همچنین ساخت زئولیت های مصنوعی استفاده می شود. میزان مصرف کاتولن در صنایع کاتالیزور در سال ۲۰۱۰ بالغ بر ۲۰۰ هزار تن بوده است.

با توجه به ساختار ساختار شیمیایی سیلیکا-آلومینا، پایداری فیزیکی و مکانیکی بالا، ارزان قیمت بودن و در دسترس بودن کاتولن، انتظار می رود گزینه مناسبی به عنوان پایه کاتالیزور در فرآیند کاهش کاتالیزوری آلاینده اکسیدهای نیتروژن باشد. بنابراین در مقاله پژوهشی حاضر، کاتالیزورهای فلزات واسطه مس و منگنز بارگذاری شده به روش تلقیح بر روی پایه های کاتولن پیش تیمار شده تهیه و شناسایی شده است و عملکرد آنها در حذف آلاینده های آگروز مطالعه شد. تاثیر غلظت های مختلف اسیدسولفوریک در پیش تیمار کاتولن بررسی شد. همچنین میزان لودینگ و نوع فلز در کارایی کاتالیزور بر پایه کاتولن مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۱- تصاویر SEM (الف) کاتولن، (ب) کاتولن پس از لود کردن منگنز



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس: (الف) کاتولن، (ب) کاتولن پیش تیمار شده در اسید سولفوریک ۵ مولار، (ج) ۵ wt% منگنز- کاتولن پیش تیمار شده

Al ₂ O ₃	۴۵/۵	g/L	۲۹۵	چگالی حجمی
TiO ₂	۰/۹	g/cm ₃	۲/۶	وزن مخصوص
Fe ₂ O ₃	۰/۳۵	--	۶/۵	pH
MgO	۰/۰۲۹	wt %	۰/۵	درصد رطوبت
CaO	۰/۰۱۶	--	سفید	رنگ
K ₂ O	۰/۰۶۳	تمام مشخصات توسط روش های استاندارد اندازه گیری شده است.		
Na ₂ O	۰/۳			

به منظور بررسی عملکرد کاتالیزور های تهیه شده در حذف آلاینده های آگروز، یک سامانه آزمایشگاهی برای فرایند حذف کاتالیزوری آلاینده های اکسید نیتروژن طراحی و ساخته شد. در هر آزمایش ۰/۲ گرم کاتالیزور پودری تهیه شده در لابلای پشم شیشه پخش شده، سپس مخلوط خوراک گازی شامل اکسید نیتروژن با غلظت 1000 ppm، آمونیاک با غلظت 1000 ppm، اکسیژن با غلظت ۵٪ و آرگون بعنوان گاز حامل پس از مخلوط شدن در محفظه پیش مخلوط کن با دبی 200 ml/min وارد راکتور بستر ثابت حاوی کاتالیزور مورد نظر می شود. عملکرد کاتالیزور در گستره دمایی ۱۰۰ C^o تا 400 ارزیابی شد.

نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی کاتولن پیش تیمار شده در شرایط ۵ مولار اسید سولفوریک، قبل و پس از لود کردن ۷ wt% منگنز در شکل ۱ نشان شده است. مطابق الگو های SEM، مشاهده می شود مورفولوژی اصلی کاتولن در اثر لود کردن فلز منگنز تغییر نکرده است. تشکیل نانو ذرات فلز به عنوان سایت فعال کاتالیزوری با پراکندگی وسیع بر سطح پایه کاتالیزور باعث افزایش کارایی و فعالیت آن می شود. تصاویر SEM تایید کننده ساختار نانومتری کاتالیزورهای تهیه شده می باشد.

۷ wt% منگنز بر پایه کائولن اسیدشویی شده در غلظت ۵ مولار اسید سولفوریک بیشترین فعالیت را دارا بود، به گونه ای که در شرایط عملیاتی مشخص، ($GHSV = 12000 \text{ h}^{-1}$)، بیش از ۷۵٪ اکسید نیتروژن را حذف نموده است. این افزایش فعالیت حذف NO را می توان اینگونه تفسیر کرد که، تشکیل سایت های اسیدی بر سطح کائولن در اثر اسید شویی میزان جذب سطحی مولکول های NO افزایش می دهد. مولکول های NO جذب شده سپس به سایت های فلزی که محل انجام واکنش های اکسایش - کاهش می باشند انتقال یافته و کاهیده می شوند. با افزایش غلظت اسید، تعداد سایت های اسیدی تشکیل شده افزایش یافته در نتیجه فعالیت افزایش یافت.

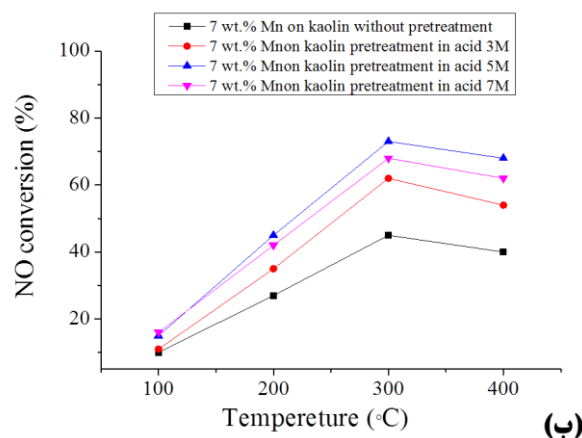
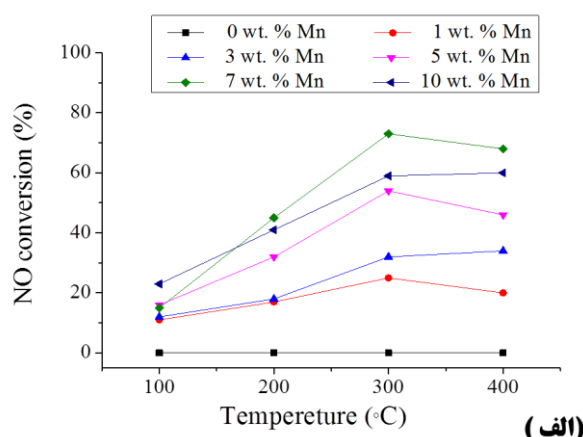
نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش غلظت اسید در فرآیند پیش تیمار فعالیت کاتالیزور افزایش می یابد، به گونه ای که بیشترین فعالیت برای کائولن اسیدشویی شده در غلظت ۵ مولار اسید سولفوریک حاصل شد. همچنین نقش حضور سایت فلزی و نوع فلز (مس و منگنز) در عملکرد کاتالیزورها مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج بدست آمده حذف NO بر روی کاتالیزور منگنز-کائولن بیشتر از کاتالیزور مس-کائولن بود. بیش از ۷۵٪ اکسید نیتروژن بر روی کاتالیزور منگنز-کائولن در دمای ۳۰۰ C° حذف شد.

منابع

- [1] Mousavi, S.M., Niaei, A., Salari, D., Panahi, P.N., Samandari, M., 2013. "Modelling and optimization of Mn/activate carbon nanocatalysts for NO reduction: comparison of RSM and ANN techniques". *Environmental Technology*, 34, pp.1377-1384.
- [2] Mousavi, S.M., Niaei, A., Illán Gómez, M.J., Salari, D., Nakhostin Panahi, P., Abaladejo-Fuentes, V., 2014. "Characterization and activity of alkaline earth metals loaded CeO₂-MO_x (M = Mn, Fe) mixed oxides in catalytic reduction of NO". *Materials Chemistry and Physics*, 143, pp. 921-928.
- [3] Taylor, K. C., Schlatter, J. C., 1980. "Selective reduction of nitric oxide over noble metals". *J Catal*, 63 (4), pp. 53-71.

طیف XRD کائولن مصرفی در این تحقیق تمامی پیک های مربوط به ساختار کائولینیت را دارا می باشد. طیف XRD کائولن پس از اسید شویی مشابه کائولن اولیه است، تنها شدت پیک ها اندکی کاهش یافته است. مطابق این نتایج، ساختار فازی کائولن در اثر اسیدشویی تغییر نکرده است، اما میزان کریستالینته آن اندکی کاهش یافته است.



شکل ۳: عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده در حذف NO : (الف) بدون تیمار غلظت اسید، (ب) تاثیر حضور فلز

عملکرد کاتالیزورهای منگنز لود شده بر پایه کائولن پیش تیمار شده در غلظت های مختلف اسید سولفوریک در حذف آلاینده NO به صورت درصد تبدیل NO در دماهای مختلف در شکل ۳ (الف) مقایسه شده است. کاتالیزور منگنز بر پایه کائولن بدون پیش تیمار فعالیت پایینی در تبدیل NO از خود نشان داده است. اما با انجام پیش تیمار و افزایش غلظت اسید سولفوریک عملکرد آن به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. کاتالیزور

Study of the structure and Catalytic Performance of modified kaolin with some intermediate metals

Seyed Mahdi Mousavi*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, university of Kashan, Kashan

Abstract:

A series of modified kaolin with some transition metals (Mn and Cu) were prepared by impregnation method then characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The catalytic activity of these materials was evaluated for catalytic reduction of NO with NH₃. The effect of pretreatment by sulfuric acid with different concentration (3, 5, 7 molar) was studied. Increasing of acid concentration resulted the increasing of catalytic activity, as pretreated kaolin in 5 M acid had the best NO reduction. The results revealed that the Mn-kaolin was more active than the Cu-kaolin, giving 75% NO conversion at 300 °C.

Keywords: kaolin; impregnation; transition metals; exhaust pollution

*Corresponding author: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

شبیه سازی دینامیک مولکولی جداسازی یون پرکلرات از آب توسط غشای گرافن

اکسید عاملدار شده

پریسا انصاری^{*}، علیرضا ختائی^۱، جعفر عظمت^۱

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

چکیده: جداسازی یون های پرکلرات به عنوان آلاینده از محلول آبی، توسط غشاء گرافن اکسید عاملدار شده با فلوئور با روش شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام شد. بدین منظور غشاء گرافن اکسید در محلول آبی شامل سدیم پرکلرات قرار گرفت. به منظور جداسازی یون ها از آب، فشار خارجی به سیستم اعمال شد و در اثر آن مولکول های آب از حفره تعبیه شده در غشاء عبور کردند. همچنین مشاهده شد که با افزایش شدت فشار اعمالی به سیستم، تعداد آب های عبوری از غشاء افزایش یافت. به منظور بررسی سیستم، دانسیته ی مولکول های آب در قسمت های مختلف جعبه شبیه سازی، تابع توزیع شعاعی، تعداد آب های عبوری از غشاء و پروفایل دانسیته آب مورد بررسی قرار گرفت.

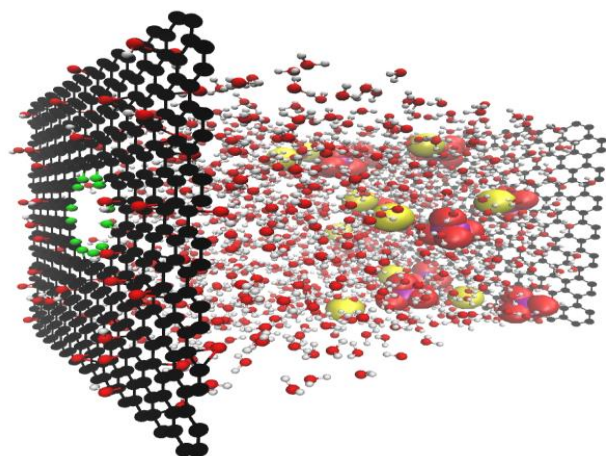
واژه های کلیدی: غشاء گرافن اکسید، یون پرکلرات، شبیه سازی دینامیک مولکولی

مقدمه

پرکلرات یک اکسیدانت الکتروشیمیایی قوی قابل انفجار در حالت جامد می باشد. بسیار محلول و تغییر پذیر و پایدار در آب است و به دو صورت طبیعی و مصنوعی یافت می شود [۱]. پرکلرات می تواند اثر بهداشتی زیادی در انسان ایجاد کند. مهمترین اثر نامطلوب بهداشتی پرکلرات در دوزهای پایین با شکستن تعادل هورمون تیروئید ظاهر می شود. این اثرات مشابه اثراتی هستند که به وسیله کمبود ید ایجاد می شوند. در دوزهای بالا باعث اثرات نامطلوب بهداشتی دیگر مثل اختلال در سیستم گردش خون می شود. ورود پرکلرات به بدن باعث به هم زدن نظم متابولیسمی در بزرگسالان می شود، گرچه مشکلات و مسایل رفتاری آن برای کودکان و نوزادان بیشتر است. این ترکیب به صورت گسترده در سفره های آب آشامیدنی وجود دارد و باعث ایجاد سمیت می شود. آلودگی آب های زیرزمینی

به پرکلرات اهمیت بیشتری نسبت به آلودگی خاک و دیگر منابع دارد به دلیل اینکه پرکلرات بسیار محلول در آب می باشد. بنابراین استفاده از روش هایی که بتواند غلظت آن را در آب و مواد غذایی در حد میکروگرم تعیین کند ضروری است [۲]. اکسید گرافن می تواند به عنوان غشاء برای تصفیه آب استفاده شود به طوری که عملکرد آن بسیار بهتر از روش های رایج خواهد بود. محققان استرالیایی با استفاده از اکسید گرافن فیلتری ساختند که آب را با سرعت ۹ برابر بیشتر از روش های رایج تصفیه می کند [۳]. پیش از این محققان از گرافیت برای این کار استفاده کرده بودند که به دلیل ضخیم بودن اثر بخشی اندکی داشته است [۴-۶]. این در حالی است که اکسید گرافن بسیار نازکتر از گرافیت است، بنابراین اثر بخشی آن بیشتر است، فلذا مولکول های آب به سادگی از میان اکسید گرافن عبور می کنند، درحالی که آلاینده های آب مانند پرکلرات ها در میان

شیشه سازی ها در سه مرحله انجام شد: در مرحله ی اول سیستم در دمای صفر درجه به تعادل رسید، در مرحله ی دوم افزایش دمای سیستم تا ۲۹۸ درجه کلون صورت گرفت و در مرحله ی سوم شیشه سازی دینامیک مولکولی برای مدت زمان ۵ نانوثانیه در دمای ۲۹۸ درجه کلون تحت اعمال نیروی الکتریکی صورت گرفت. در طول مراحل دوم و سوم از ترموستات Langevin برای کنترل دمای سیستم استفاده شد. برای مطالعه سیستم مورد نظر از شرایط پرپودیک در طول شیشه سازی استفاد شد. همچنین از روش PME [۹] برای محاسبه برهمکنش های الکترواستاتیکی استفاده شد و فاصله قطع برای برهمکنش های واندروالسی ۱۲ آنگستروم در نظر گرفته شد.

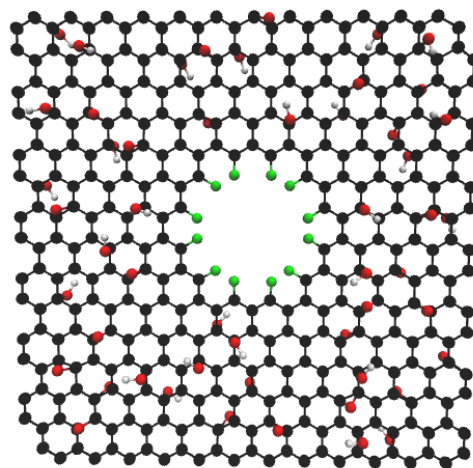


شکل ۲- شمای کلی سیستم شیشه سازی شده (کربن: سیاه، فلورنور: سبز، اکسیژن: قرمز، هیدروژن: سفید، سدیم: زرد، کلر: بنفش)

این غشاء به دام می افتند. در روش شیشه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از میانگین زمانی، کمیت هایی که با دینامیک مولکولی سیستم مرتبط اند را می توان محاسبه کند. بنابراین در این مطالعه سعی بر آن شد که با استفاده از این روش توانایی جداسازی یون های پرکلرات از آب را مورد مطالعه قرار دهیم.

مراحل انجام شیشه سازی

ابتدا غشاء گرافن اکسید با یک حفره عاملدار شده توسط فلورنور در وسط آن با استفاده از نرم افزارهای جانبی با طول مناسب ایجاد شد و سپس ساختار هندسی آن با استفاده از روش تئوری تابع چگالی بهینه شد (شکل ۱).



شکل ۱- غشاء گرافن اکسید عاملدار شده با فلورنور

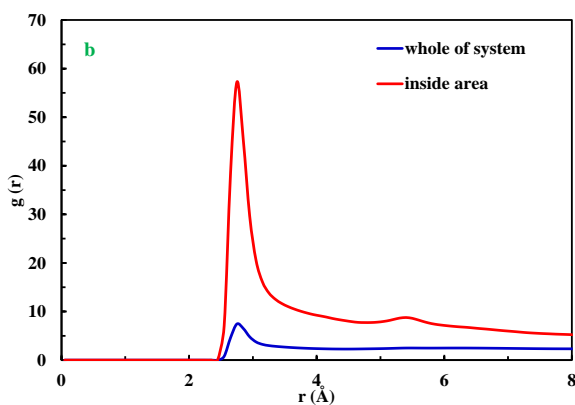
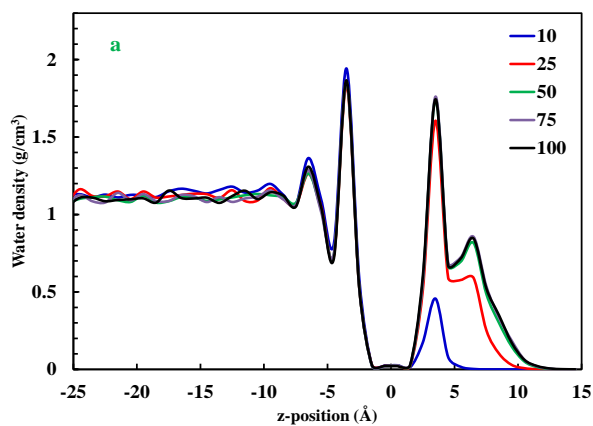
نتایج و بحث

در این مطالعه، از روش شیشه سازی دینامیک مولکولی برای جداسازی یون های پرکلرات از آب توسط غشاء نانو ساختار گرافن اکسید عامل دار شده با فلورنور استفاده شد. به منظور جداسازی یون ها از عامل فشار به عنوان یک نیروی خارجی استفاده شد. برای بررسی سیستم، دانسیته ی مولکول های آب در نواحی مختلف جعبه شیشه سازی و نیز تعداد آب های عبوری در طول شیشه سازی تحت اثر فشارهای خارجی مختلف، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان

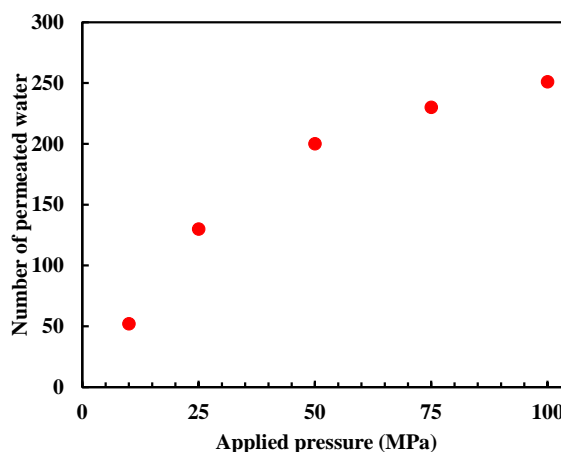
در بخش شیشه سازی دینامیک مولکولی از نرم افزار NAMD2.11 [۷] جهت انجام شیشه سازی ها بهره گرفته شد و برای آنالیز داده های شیشه سازی نرم افزار VMD1.9.3 [۸] مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نهایی سیستم شامل جعبه ای به اندازه $80 \times 30 \times 30 \text{ \AA}^3$ است که شامل یک صفحه گرافنی در انتهای جعبه و یک غشاء گرافن اکسیدی که در وسط جعبه مورد نظر است و یون ها و مولکول های آب در یک طرف غشاء حضور دارند. شمای کلی سیستم در شکل ۲ قابل مشاهده است.

کرد که نمایانگر چگالی محلی مولکول ها در تعادل و در فاصله r از مولکول مرکزی است.

شکل ۴ (ب) نشان دهنده ی تابع توزیع شعاعی بین اتم های اکسیژن آب در کل جعبه شبیه سازی (نمودار آبی) و در ناحیه نزدیک غشاء گرافن اکسید (قرمز) است. همانطور که قبلاً اشاره شد، مولکول های آب در ناحیه نزدیک غشاء دارای تجمع غیر طبیعی هستند که به دلیل برهمکنش های واندروالسی بین مولکول های آب و اتم های غشاء می باشد. این رفتار مولکول های آب با استفاده از پارامتر تابع توزیع شعاعی نیز قابل مشاهده است، به طوری که در تابع توزیع شعاعی در نواحی نزدیک غشاء، یک پیک تیز قابل رویت می باشد که نشانگر تجمع مولکول های آب در این ناحیه از سیستم است. این پیک در تابع توزیع شعاعی مربوط به کل سیستم، دارای شدت به مراتب کمتری است.



داده شده است با افزایش شدت فشار اعمالی به سیستم، تعداد مولکول های آب عبوری از حفره تعبیه شده در مرکز غشاء گرافن اکسید افزایش یافته است و در عین حال به دلیل ممانعت فضایی هیچ یون پرکلراتی از حفره عبور نمی کند.



شکل ۳- تعداد مولکول های آب عبوری از طریق حفره تحت فشارهای مختلف

نحوه پراکندگی مولکول های آب در قسمت های

مختلف جعبه شبیه سازی تحت فشارهای مختلف برای کل زمان شبیه سازی در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، مولکول های آب در هر دو طرف غشاء گرافن اکسید در فاصله $\pm 3/5 \text{ \AA}$ از آن تجمع یافته اند. دو پیک تیز در نزدیکی غشاء گرافن اکسید نشانگر این موضوع است. در ضمن همان طور که در پیک های سمت چپ این شکل مشاهده می شود، در فشار کم عبور مولکول های آب از حفره کم بوده (نمودار آبی) و با افزایش فشار اعمالی به سیستم، تعداد عبور مولکول های آب به تدریج افزایش می یابد (نمودار سیاه)، که متعاقب آن، پیک سمت راست تیزتر می شود.

پارامتر دیگری که مبین این خاصیت مولکول های آب در سیستم هست، پارامتر تابع توزیع شعاعی است. این تابع بیانگر احتمال یافتن یک مولکول در فاصله r خاص از یک مولکول مرکزی اختیاری است که با $g(r)$ نمایش داده می شود که r فاصله ی بین مولکولی است. در عمل می توان چنین بیان

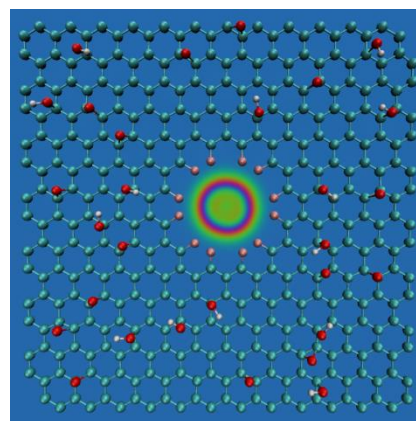
نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز بدلیل حمایت‌های انجام گرفته اعلام می‌دارند.

شکل ۴-الف) دانسیته مولکول‌های آب تحت فشارهای مختلف در قسمت‌های مختلف جعبه شبیه‌سازی (ب) تابع توزیع شعاعی مولکول‌های آب در کل جعبه شبیه‌سازی (آبی) و در ناحیه نزدیک غشاء (قرمز)

منابع

- [1] Nzungung, V. A.; Wang, C., "Perchlorate-contaminated water". *Perchlorate in the Environment* **2012**, 57, 219.
- [2] Kannan, K.; Praamsma, M. L.; Oldi, J. F.; Kunisue, T.; Sinha, R. K., Occurrence of perchlorate in drinking water, groundwater, surface water and human saliva from India. *Chemosphere* **2009**, 76, 22-26.
- [3] Wei, N.; Peng, X.; Xu, Z., Understanding water permeation in graphene oxide membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 5877-5883.
- [4] Zhang, D.; Yan, T.; Shi, L.; Peng, Z.; Wen, X.; Zhang, J., Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14696-14704.
- [5] Wang, Y.; He, Z.; Gupta, K. M.; Shi, Q.; Lu, R., Molecular dynamics study on water desalination through functionalized nanoporous graphene. *Carbon* **2017**, 116, 120-127.
- [6] Celebi, K.; Buchheim, J.; Wyss, R. M.; Droudian, A.; Gasser, P.; Shorubalko, I.; Kye, J.-I.; Lee, C.; Park, H. G., Ultimate permeation across atomically thin porous graphene. *Science* **2014**, 344, 289-292.
- [7] Phillips, J. C.; Braun, R.; Wang, W.; Gumbart, J.; Tajkhorshid, E.; Villa, E.; Chipot, C.; Skeel, R. D.; Kale, L.; Schulten, K., Scalable molecular dynamics with NAMD. *J. Comput. Chem.* **2005**, 26, 1781-1802.
- [8] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics* **1996**, 14, 33-38.
- [9] Darden, T.; York, D.; Pedersen, L., Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 10089-10092.

شکل ۵ پروفایل دانسیته مولکول‌های آب بر روی سطح مقطع عرضی حفره را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، مولکول‌های آب به صورت گروهی از حفره غشاء عبور می‌کنند و نه به صورت رشته‌ای. این نحوه عبور مولکول‌های آب باعث می‌شود تا جریان آب عبوری از این حفره در مقایسه با حفره‌های موجود در سایر غشاهای نانوساختار، بیشتر باشد.



شکل ۵- پروفایل دانسیته آب

نتیجه‌گیری

در این مطالعه جداسازی یون‌های پرکلرات از آب توسط غشاء نانو ساختار گرافن اکسید عامل‌دار شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که می‌توان از این غشاء برای جداسازی یون‌های پرکلرات از آب استفاده کرد. نتایج نشان داد که با افزایش شدت فشار اعمالی به سیستم، تعداد آب‌های عبوری افزایش می‌یابد و در عین حال هیچ یون پرکلراتی از حفره عبور نمی‌کند. بنابراین غشاء استفاده شده در این کار می‌تواند برای جداسازی یون‌های پرکلرات از آب استفاده شود.

تقدیر و تشکر

Molecular dynamics simulation of perchlorate separation from water using functionalized graphene oxide membrane

Parisa Ansari^{a*}, **Alireza Khataee**^a, **Jafar Azamat**^a

^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

Molecular dynamics simulation were performed to investigate perchlorate separation as contaminant from aqueous solution by fluorine functionalized graphene oxide membrane. For this purpose, the graphene oxide membrane placed in an aqueous solution of NaClO₄. In order to separate the ions from water, the external pressure was applied to the system and water molecules passed through the pore embedded in the membrane. It was also observed that, by increasing the applied pressure to the system, the number of water passing through the pore of membrane increased. Also, we calculated the density of water molecules in different parts of the simulation box, radial distribution function, number of water permeation through the pore of membrane and water density map.

Keywords: Graphene oxide membrane; perchlorate ion; MD simulation

*Corresponding author: Ansari_parisa72@yahoo.com

بررسی تعادل مایع-مایع سیستم های دوفازی آبی متشکل از نمک های سدیم و الکل های آبدوست

رضا کیانی^{۱*}، غلام خیاطی^۲، سیده سیما پارسا^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.
- ۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.
- ۳- مربی گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: با توجه به اهمیت جداسازی در فرایندهای شیمیایی، انتخاب روش مناسب که علاوه بر بازده مناسب، جنبه های اقتصادی و زیست محیطی را نیز در نظر داشته باشد، بسیار مهم است. به همین علت سیستم های دوفازی آبی طی سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش تشکیل سیستم های دوفازی آبی متشکل از نمک های تری سدیم سترات و سدیم استات با الکل های ۱-بوتانول و ۱-پروپانول مورد مطالعه قرار گرفت و اثرات نمک ها و الکل ها بر روی تشکیل سیستم دوفازی در دمای ۲۹۶ کلوین بررسی شد. سیستم های حاوی نمک تری سدیم سترات در مقایسه با نمک سدیم استات و همچنین سیستم های حاوی الکل ۱-بوتانول در مقایسه با الکل ۱-پروپانول نواحی دوفازی بیشتر و عملکرد مطلوب تری از خود نشان دادند. نتایج حاصل از داده های حلالیت با استفاده از معادلات انتخابی و توسط برنامه (cftool) نرم افزار متلب برازش شده و صحت داده ها بر اساس ضریب همبستگی مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: سیستم دوفازی آبی، نمک های سدیم، الکل های آب دوست، تعادل مایع-مایع

مقدمه

شده اند. سیستم های دوفازی آبی [ATPSs] هنگامی تشکیل می شوند که محلول های دو ماده هیدروفیل با هم ترکیب شده و غلظت آن ها از میزان مشخصی فراتر رود. سیستم های دوفازی آبی بر اساس اجزا تشکیل دهنده ی فازهایشان در پنج دسته اصلی به شرح زیر طبقه بندی می شوند. (۱) پلیمر-پلیمر (۲) پلیمر-نمک (۳) مواد فعال سطحی (۴) مواد یونی-نمک (۵) الکل-نمک که موارد ۳ تا ۵ به عنوان نوآوری در سیستم های دوفازی آبی مطرح شده اند این سیستم ها طی سال های اخیر در تخلیص و

امروزه بشر با گسترش صنایع مختلف، با بحران آلودگی منابع آبی ناشی از پساب این صنایع روبه رو می باشد. وجود مواد سمی در منابع آبی سلامتی انسان، محیط زیست و بهداشت عمومی را می تواند به شدت تحت تاثیر قرار دهد. با توجه به این مسئله، حذف آلاینده ها طی فرآیندهای جداسازی اهمیت می یابد. [1] امروزه سیستم های دوفازی آبی به عنوان یک روش ارزشمند جهت خالص سازی و جداسازی مطرح

درصدهای وزنی متفاوت ساخته شدند و این بار توسط محلول های نمک همانند روش قبل تیترا شدند.

نتایج و بحث

الف) داده های منحنی حلالیت و همبستگی آن ها :

از معادله های (۱) تا (۳) که پیش از این در پژوهش های دیگر استفاده شده بود [2] برای برازش داده های منحنی حلالیت استفاده شد.

$$w_2 = \exp(a + bw_1^{0.5} + cw_1 + d) \quad (1)$$

$$w_2 = a + bw_1^{0.5} + cw_1 \quad (2)$$

$$w_2 = aw_1^3 + bw_1^2 + cw_1 + d \quad (3)$$

که w_1 جز وزنی نمک و w_2 جز وزنی پلیمر و ضرایب a, b, c, d پارامترهای برازش می باشند. پارامترهای برازش و ضریب همبستگی (R^2) از طریق نرم افزار متلب محاسبه شد و بهترین نتایج مربوط به هر یک از سیستم های نمک و پلیمر همان طور که در جدول (۱) مشاهده می شود، به دست آمدند. مقادیر داده های تعادلی نیز در جدول (۲) قابل مشاهده هستند.

ب) تاثیر نمک ها:

شکل های (۱) و (۲) تاثیر نوع نمک های سدیم با پایه الکل ثابت را در تشکیل سیستم های دو فاز آبی نشان می دهد. ناحیه دو فاز تشکیل شده به این صورت بود :

$C_2H_5NaO_2 < Na_3C_6H_5O_7$ در واقع در نمک های با پایه کاتیون مساوی هر چه قدر انرژی آزاد گیس آبیون منفی تر باشد، نیروی محرکه دوفازی شدن (salting out) آن نمک بیشتر است [3].

انرژی آزاد گیس برای $C_2H_5O_2$ و $C_6H_5O_7$ به ترتیب 365 KJ.mol^{-1} و 465 KJ.mol^{-1} می باشند

ج) تاثیر الکل ها:

شکل های (۳) و (۴) تاثیر نوع الکل با پایه نمک ثابت را در تشکیل سیستم های دو فاز آبی نشان می دهند. با توجه به آن ها مشاهده می شود که نواحی دوفازی مربوط به ۱-بوتانول

جداسازی بسیاری از محصولات بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته اند، چرا که دارای مزایایی از جمله انطباق پذیری زیست محیطی، قابلیت استفاده در مقیاس وسیع و همچنین هزینه پایین تر و قابلیت سمی کمتر هستند. از جمله کاربردهای این سیستم ها می توان به جداسازی پروتئین ها، یون های فلزی، مولکول های رنگی، سلول های آنزیم و آنتی بیوتیک ها اشاره کرد. سیستم های دو فاز آبی و الکل نسبت به سایر سیستم های دو فاز آبی ارزان تر است، همچنین با استفاده از این سیستم ها می توان به غلظت و خلوص دلخواه محصول طی یک مرحله رسید سیستمی که در این پژوهش از آن استفاده شد شامل نمک و الکل بود. این سیستم به دوفاز جداگانه یکی از الکل (فاز بالا) و دیگری غنی از نمک (فاز پایین) تقسیم می شود. در این تحقیق داده های منحنی حلالیت سیستم های دوفازی آبی شامل نمک های تری سدیم سترات و سدیم استات به همراه الکل های ۱-بوتانول و ۱-پروپانول مورد بررسی و به وسیله نرم افزار متلب مورد برازش قرار گرفتند.

بخش تجربی

برای تهیه سیستم های دوفازی در این پژوهش از نمک های تری سدیم سترات، سدیم استات و الکل های ۱-پروپانول، ۱-بوتانول استفاده شد همچنین در تمامی مراحل آزمایش از آب مقطر دوبار تقطیر^۱ استفاده شد.

برای به دست آوردن نقاط حلالیت مربوط به منحنی فاز از روش نقطه ابری استفاده شد. در این روش محلول های آب و نمک با درصدهای وزنی متفاوت و مشخص ساخته شدند سپس وزن مشخصی از یک محلول نمکی با درصد وزنی مشخص از محلول پلیمری تیترا شد (تا یک مخلوط کدر پایدار تشکیل گردد). با استفاده از ترازوی دیجیتال وزن محلول پلیمری اضافه شده اندازه گیری شد. در حالت دوم محلول های پلیمری با

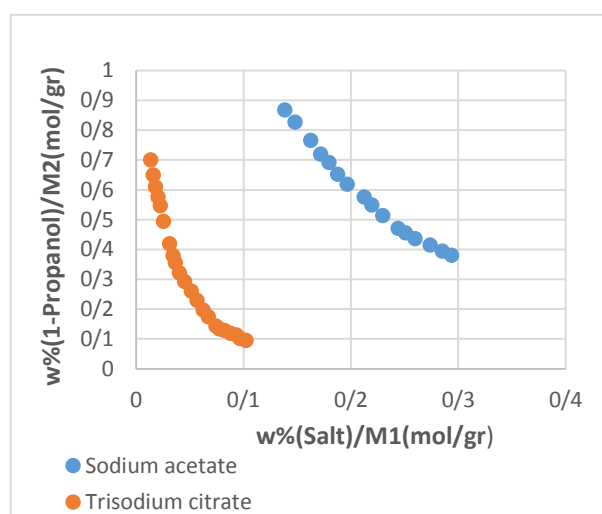
^۱ Double Distilled Deionized Water

جدول ۱: مقادیر پارامترهای معادلات (۱) تا (۳) برای سیستم های دوفازی

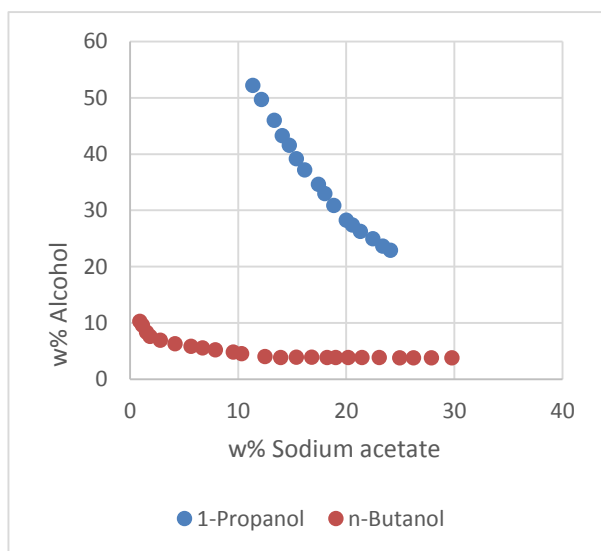
نوع محلول	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
شماره معادله	2	3	3	2
a	89.62	-0.0003	0.0020	12.85
b	-30.61	0.0311	-0.0030	-3.905
c	2.783	-0.7877	-4.172	0.4187
d	-	10.37	97.09	-
R^2	0.9991	0.9965	0.9994	0.9895

نسبت به ۱-پروپانول بیشتر می باشد همچنین ۱-پروپانول برای تشکیل سیستم دوفازی به میزان بیشتری از محلول نمک نیاز دارد.

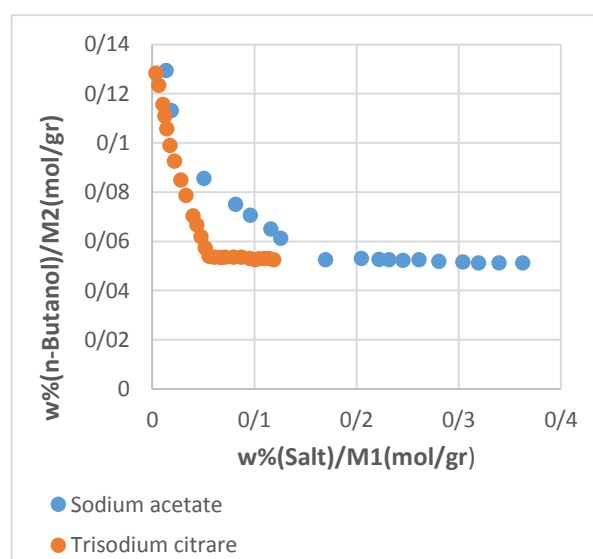
شکل ۱: تاثیر نوع نمک بر روی سیستم های دوفازی آبی با پایه الکل (1-Propanol)



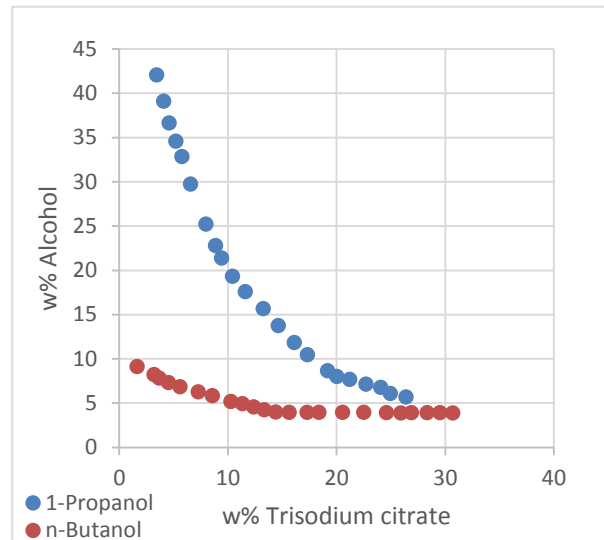
شکل ۳: تاثیر نوع الکل بر روی سیستم های دوفازی آبی با پایه نمک ثابت $W - (\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2)$ جز وزنی



شکل ۲: تاثیر نوع نمک بر روی سیستم های دوفازی آبی با پایه الکل (1-Butanol)



شکل ۴: تاثیر نوع الکل بر روی سیستم های دوفازی آبی با پایه نمک ثابت $W - (\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ جز وزنی



نتیجه گیری

از یافته های این پژوهش مشاهده شد که توانایی ایجاد نیروی محرکه دو فازی شدن (salting out) در آنیون ارتباط مستقیمی با انرژی آزاد گیبس در آن ها دارد و هرچقدر مقدار این انرژی منفی تر باشد فرآیند دوفازی شدن تسریع می یابد.

منابع

- [1] R. E. Treybal, Mass transfer Operation, Liquid-liquid Extraction. Mc Graw-Hill Company, Inc. New York, (1951).
- [2] X.H. Zhao, X.Q. Xie, Y.S. Yan, "Liquid-liquid equilibrium of a aqueous two-phase systems containing poly(propylene glycol) and salt ((NH₄)₂)SO₄, MgSO₄, KCL, and KAc) : experiment and correlation", Thermochim. Acta, No. 516, pp. 46-51, 2011.
- [3] Y. Marcus, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (18) (1991) 2995-2999.

Liquid–Liquid Equilibrium of Hydrophilic Alcohols with Two Different Salts of Sodium: Experiment and Correlation

Gholam Khayati^a, Reza Kiani^{b*}, Seyede Sima Parsa^c

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Iran

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Iran

^c Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Iran

Abstract:

Binary liquid–liquid phase equilibria were investigated at 298.15 K for hydrophilic alcohols (1-butanol/1-propanol) + different salts of sodium ($C_2H_3NaO_2$ / $Na_3C_6H_5O_7$) water systems. The phase-forming and salting-out capabilities of the mentioned salts were discussed by determination of both excluded effective volume and salting-out coefficient. The results showed that the salting-out capabilities of the studied salts are as follows: $C_2H_3NaO_2 < Na_3C_6H_5O_7$. The phase-forming capability of the investigated hydrophilic alcohols was discussed by using the dielectric constant and the boiling point of the alcohols, also The three-parameter equation was used to fit the binodal curves data

Keywords: Liquid–liquid equilibrium; Aqueous two-phase systems; Hydrophilic alcohols

*RezaKiani: rezakiani525@yahoo.com

جذب سطحی استیک اسید از محیط آبی توسط کربن فعال

سیدعلی امیرجوانبخت^{۱*}، حسین قنادزاده گیلانی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت.

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

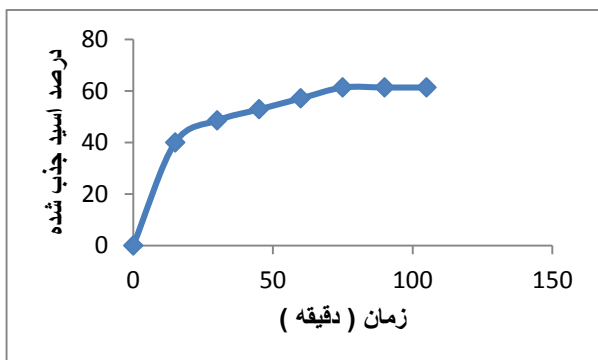
چکیده: هدف از این پژوهش بررسی امکان استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب برای حذف استیک اسید از محیط های آبی در سیستم ناپیوسته است و اثر پارامتر های مهم نظیر زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه اسید مورد بررسی قرار گرفت. زمان تعادل برای کربن فعال ۷۵ دقیقه تعیین گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دما و افزایش غلظت اولیه اسید، درصد حذف کاهش یافته و با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف افزایش یافته و مقدار بهینه جاذب ۱٫۸ گرم برای ۶۱٫۴۶ درصد جذب استیک اسید (برای ۴۰ میلی لیتر از محلول) به دست آمد. مدل های همدمای تمکین و فروندلیچ جهت آنالیز داده های تعادلی به کار گرفته شدند که همدمای فروندلیچ بیشترین انطباق را داشت. برای توصیف سینتیک جذب، مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم انتخاب شدند.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، استیک اسید، هم دماهای تعادلی.

مقدمه

آلی نیازمندانند که عموماً سمی و سرطان زا هستند. اما در حال حاضر تکنولوژی جذب به صورت گسترده برای حذف آلاینده های آلی و معدنی از فاز آبی استفاده می شود، چرا که علاوه بر مقرون به صرفه بودن، طراحی آسان، کارایی بیشتری دارد [2-3]. در این روش ذرات جذب شونده در سطح منافذ جاذب هایی غیر قابل حل در حلال، جذب سطحی می شوند. امروزه جاذب هایی نظیر کربن فعال، سیلیکاژل، زئولیت و ضایعات کشاورزی نظیر سوس برنج، خاک اره و غیره، به دلیل مزایایی مانند در دسترس بودن، ارزانی، قابلیت احیا و استفاده مجدد، جذب سریع و ظرفیت

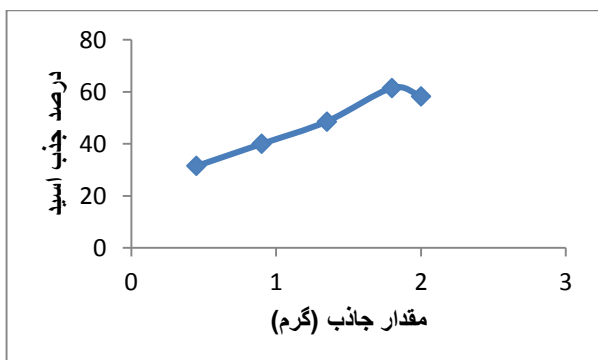
یکی از مهم ترین آلاینده ها و ترکیباتی که در نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی در صنایع مختلف با آب ترکیب می شود، ترکیبات آلی اسید های کربوکسیلیک می باشد که از طریق پساب های مختلف وارد صنعت می شوند [1]. کربوکسیلیک اسید ها را می توان با روش های مختلفی از جمله تقطیر، استخراج مایع-مایع، جذب سطحی، و فرآیند های غشایی جداسازی کرد. هریک از روش ها به نوبه خود دارای مزایا و معایبی می باشند. اغلب این روش ها مراحل دشوار دارند و به مقدار زیادی آب و حلال های



شکل ۱: بررسی اثر تماس روی جذب استیک اسید توسط کربن فعال (غلظت استیک اسید: ۳ گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۱٫۸ گرم، سرعت همزن، ۴۵۰ دور بر دقیقه و دمای محیط ۲۹۸ درجه کلوین)

ب) بررسی اثر مقدار جاذب

برای مقادیر مختلف ۰٫۴۵-۲٫۲۵ گرم از جاذب و غلظت اولیه ۳ گرم بر لیتر درصد حذف، استیک اسید بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۲ نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش جایگاه ها و مراکز فعال جاذب، میزان جذب استیک اسید افزایش می یابد تا این که رفته رفته از شدت آن کاسته می شوند. اما با افزایش بیش از حد مقدار جاذب، تجمع ذرات سبب تداخل و خالی ماندن جایگاه های فعال شده که سبب ثابت شدن میزان جذب می شود.



شکل ۲: اثر مقدار جاذب روی استیک اسید (غلظت استیک اسید: ۳ گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۱۵ دقیقه، سرعت همزن، ۴۵۰ دور بر دقیقه و دمای محیط ۲۹۸ درجه کلوین)

ج) بررسی غلظت اولیه استیک اسید

بالای جذب و امکان اصلاح جاذب ها به منظور افزایش ظرفیت جذب، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [4-5]. با این پیش زمینه، در پژوهش حاضر، جذب سطحی استیک اسید از محیط آبی با استفاده از کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته است. روش انجام آزمایش ها ناپیوسته بوده و اثرات غلظت اولیه اسید، زمان تماس، مقدار جاذب و دمای فرآیند جذب بررسی می شود. در پایان هم مدل های لانگمویر و فروندلیچ، همچنین مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بدست می آیند.

بخش تجربی

در این پژوهش آزمایش های جذب به روش تیتراسیون با سود ۰٫۱ مولار انجام گرفت و از غلظت های 3g/L, 5.3g/L, 7.6g/L, 9.9g/L برای آزمایش ها استفاده شد. همچنین از کربن فعال گرانونولی با قطر ۱٫۵ میلی متر نیز استفاده شد.

نتایج و بحث

الف) بررسی اثر زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس در هر مرحله مقدار ۱٫۸ گرم کربن فعال در ۴۰ میلی لیتر محلول استیک اسید با غلظت ۳ گرم بر لیتر اضافه شد و نمونه ها برای زمان های مختلف توسط دستگاه همزن مغناطیسی هم زده شدند. نتایج بدست آمده در شکل ۱ نشان می دهد که از زمان ۷۵ دقیقه تا ۱۱۵ دقیقه تغییری در ظرفیت جذب استیک اسید مشاهده نمی شود. پس زمان کافی برای رسیدن به تعادل را می توان ۱۱۵ دقیقه در نظر گرفت. در زمان های ابتدایی به دلیل خالی بودن مراکز فعال جاذب، نرخ جذب بسیار سریع می باشد اما رفته رفته با کاهش مراکز جذب فعال، کاهش می یابد و در نهایت ثابت می شود [6-7].

غلظت استیک اسید: ۳ گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۱۵ دقیقه، سرعت همزن، ۴۵۰ دور بر دقیقه و مقدار جاذب: ۳٫۸ گرم

ه) بررسی همدمای جذب

ه-۱) همدمای فروندلیچ

مدل همدمای فروندلیچ به بررسی جذب به صورت چند لایه می پردازد و برای توصیف جذب روی سطوح ناهمگن به کار می رود. در این مدل فرض بر این است که سطح جاذب دارای مراکز جذب با میزان تمایلات متفاوت است و در ابتدا مراکز جذب مستحکم تر پر شده و بقیه به ترتیب استحکامشان پر می شوند- [8]

$$q_e = K_f C_e^n \quad (1)$$

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right) \log(C_e) \quad (2)$$

که در آن ها K_f ثابت فروندلیچ با واحد $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$ و n ثابت بدون بعد فروندلیچ است.

با رسم $\log(q_e)$ بر حسب $\log(C_e)$ خطی راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدا $\log K_f$ به دست می آید. نتایج به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است.

پارامترهای همدمای فروندلیچ برای جذب سطحی استیک اسید توسط کربن فعال در دمای ۲۹۸ کلوین

$T_s(\text{K})$	$K_f, (\text{mg/g})(\text{L/mg})$	n	R^2
298	39.6569	3.422	0.8432

ه-۲) همدمای تمکین

این همدمای یک همدمای دو پارامتری است که برای جذب تک جزئی از آن استفاده می شود. این همدمای دارای فاکتوری است که به صورت صریح به برهمکنش میان جاذب و جذب شونده اشاره می کند.

$$q_e = (RT)/(b_T) \ln(A_T C_e) \quad (3)$$

$$q_e = (RT)/(b_T) \ln A_T + (RT)/(b_T) \ln C_e \quad (4)$$

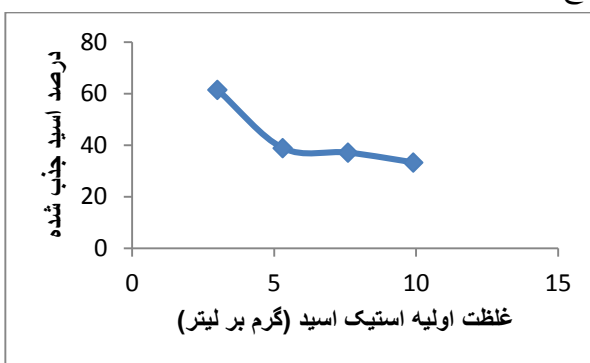
در این روابط R ثابت جهانی گازها 8.314 J/molK ، T_s دمای مطلق بر حسب کلوین و A_T بر حسب (L/g) و b_T ثوابت همدمای تمکین می باشند. با رسم q_e بر حسب $\ln C_e$ نموداری خطی به دست می آید. [10]

پارامترهای همدمای تمکین برای جذب سطحی استیک اسید

توسط کربن فعال در دمای ۲۹۸ کلوین

$T_s(\text{K})$	$(RT)/(b_T)$	A_T	R^2
-----------------	--------------	-------	-------

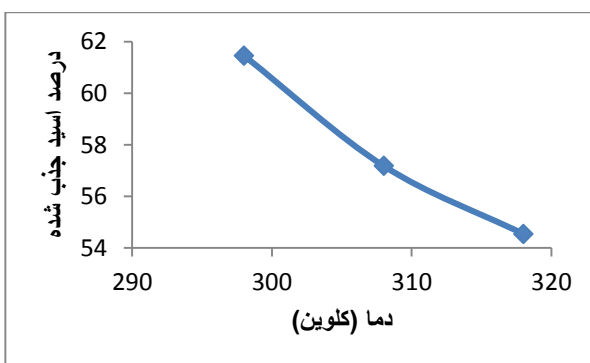
در این پژوهش اثر غلظت های ۳، ۵، ۶، ۷، ۹، ۹٫۹ گرم بر لیتر بر میزان جذب استیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن در شکل ۳ نشان می دهد که به افزایش غلظت اولیه استیک اسید، درصد حذف آن کاهش یافته است زیرا با افزایش غلظت اسید در محلول مکان های جذبی فعال روی سطح جاذب با مقادیر زیاد جذب شونده احاطه می شوند، پس با کاهش دسترسی به این مکان های فعال مواجه می شوند و درصد حذف استیک اسید از محلول به تدریج کاهش می یابد.



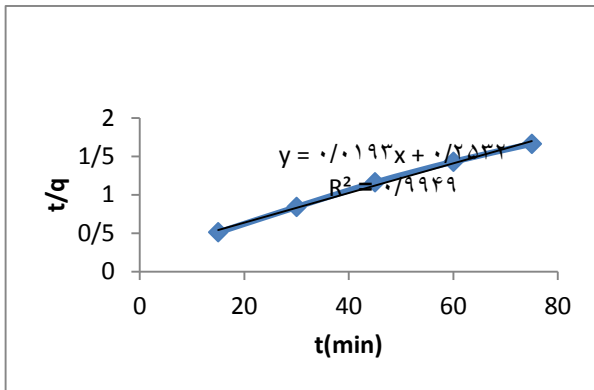
اثر غلظت اولیه استیک اسید روی درصد جذب استیک اسید (مقدار جاذب: ۳٫۸ گرم، زمان تماس: ۱۱۵ دقیقه، سرعت همزن، ۴۵۰ دور بر دقیقه و دمای محیط ۲۹۸ درجه کلوین)

د) بررسی اثر دما روی جذب استیک اسید

به منظور بررسی اثر دما روی فرآیند جذب سطحی، دما در محدوده ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸ درجه کلوین تغییر داده شده. نتایج این بررسی در شکل ۴ نشان می دهد که با افزایش دما، درصد حذف اسید کاهش می یابد که نشانگر گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی است.



شکل ۴: اثر دما روی درصد جذب استیک اسید



شکل ۷: نمودار خطی مدل شبه مرتبه اول برای کربن فعال در غلظت اولیه ۳ گرم بر لیتر استیک اسید (سرعت همزن: ۴۵۰ دور بر دقیقه، مقدار جاذب ۱٫۸ گرم، دما: ۲۹۸ کلون)

نتیجه گیری

۱. در بررسی اثر زمان تماس، ۱۱۵ دقیقه زمان تماس برای کربن فعال تعیین گردید.
۲. در بررسی اثر مقدار جاذب در محدوده ۰٫۴۵ تا ۱٫۸ گرم به دلیل افزایش سطح تماس، شاهد افزایش درصد جذب بوده ایم.
۳. با تغییر غلظت اولیه استیک اسید در محدوده ۳ تا ۹٫۹ گرم بر لیتر، مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه اسید، درصد جذب اسید به دلیل اشباع شدن مکان های جاذب، کاهش می یابد.
۴. با انجام آزمایش های جذب در سه دمای مختلف مشخص گردید که با افزایش دما درصد جذب استیک اسید به دلیل مرحله گرمایی اتصال جز جذب شونده به سطح جاذب، کاهش یافته است که نشان دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب است.
۵. با بررسی مدل های مختلف همدمای جذب مشخص گردید که مدل همدمای فروندلیچ بیشترین تطابق را با داده های تجربی دارد.
۶. در بررسی مدل های سینتیکی جذب مشخص گردید که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشترین انطباق را با داده های تجربی دارد و می تواند در پیش بینی میزان جذب با تغییر زمان مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

و) بررسی سینتیکی جذب استیک اسید

و-۱) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

رابطه ۵ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول را نشان می دهد.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

که در آن q_e : با واحد ظرفیت جذب در زمان t و

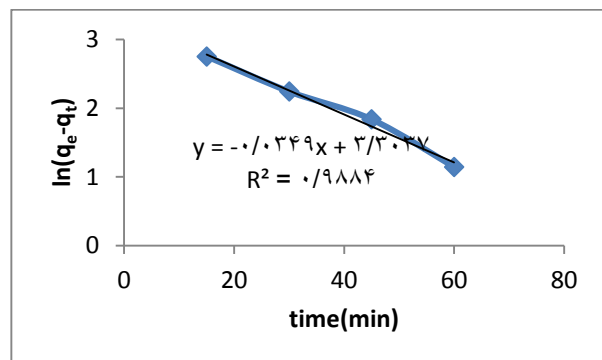
k_1 : با واحد (min^{-1}) ثابت سرعت شبه مرتبه اول و q_e با واحد

(mg/g) ظرفیت جذب تعادلی می باشد.

با رسم $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t نموداری خطی با شیب k_1

و عرض از مبدا $\ln q_e$ به دست می آید. شکل ۵ برازش خطی این

مدل را برای کربن فعال نشان می دهد.



شکل ۵: نمودار خطی مدل شبه مرتبه اول برای کربن فعال

در غلظت اولیه ۳ گرم بر لیتر استیک اسید

(سرعت همزن: ۴۵۰ دور بر دقیقه، مقدار جاذب ۱٫۸ گرم، دما:

۲۹۸ کلون)

و-۲) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

رابطه ۶ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم را نشان می دهد.

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

که در آن K_2 با واحد $(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ ثابت سرعت شبه مرتبه دوم

است.

با رسم t/q_t بر حسب t نمودار خطی به دست می آید که شیب آن

$1/q_e$ و عرض از مبدا آن $1/K_2 q_e^2$ می باشد.

شکل ۷ برازش خطی این مدل را نشان می دهد.

calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A

new method for calculating the specific surface area." *Microporous and Mesoporous Materials* 111, no. 1 (2008): 517-522.

[9] Sheindorf, C. H., M. Rebhun, and M. Sheintuch. "A Freundlich-type multicomponent isotherm." *Journal of*

Colloid and Interface Science 79, no. 1 (1981): 136142.

[10] Bayazit, S.S., Inci, I., Uslu, H., (2011), "Adsorption of lactic acid from model fermentation broth onto activated carbon and amberlite IRA-67", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 56, pp 1751-1755.

با تشکر و قدردانی از استاد عزیزم پروفسور قناد زاده گیلانی که همچون پدری دلسوز مرا در انجام پژوهش‌ها یاری کردند و از هیچ کمکی دریغ نفرمودند.

منابع

[1] Treybal R,E "Mass transfer operations McGrawHill Book CO" (1981): 628-632

[2] Ahmaruzzaman, M., and S. Laxmi Gayatri. "Activated tea waste as a potential low-cost adsorbent for the removal of p-nitrophenol from wastewater." *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.11 (2010): 4614- 4623.

[3] صمدانی لنگرودی نرگس، طاهری فاطمه، مهرانی سپیده، " بررسی ترمودینامیک و سینتیک جذب سطحی اسید سیتریک توسط سبوس برنج " ۱۶۶-۱۷۵.

[4] Akrou, Hanène, Salah Jellali, and Latifa Bousselmi. "Enhancement of methylene blue removal by

oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust." *Comptes Rendus Chimie* 18.1

(2015): 110-120.

[5] Bailey, Susan E., Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, and D. Dean Adrian. "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals." *Water research* 33, no. 11 (1999): 2469-2479.

[6] Pimentel, P. M., M. A. F. Melo, D. M. A. Melo, A. L. C. Assunção, D. M. Henrique, C. N. Silva, and G.

González. "Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes." *Fuel processing technology* 89, no. 1 (2008): 62-67.

[7] Uslu, Hasan. "Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67:

Equilibrium, kinetics, thermodynamic." *Chemical Engineering Journal* 155, no. 1 (2009): 320-325.

[8] Passe-Coutrin, N., S. Altendor, D. Cossement, C. Jean-Marius, and S. Gaspard. "Comparison of parameters

INVESTIGATION OF ACETIC ACID ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBON

Seyed Ali Amirhavanbakht^a, Hossein Ghannadzadeh Gilani^{b*}

^a *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Iran*

^b *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Iran*

Abstract:

In this study, removal of acetic acid from aqueous solution was investigated by using activated carbon. The effect of some important parameters such as amount of absorbent and initial acid concentration were studied in the adsorption experiments. The maximum percentage of removed acetic acid was determined 61.46% for 1.8g of activated carbon at 298K. The most common isotherms such as Freundlich isotherm were applied for experimental data. Freundlich isotherm were provided the best results with R^2 values almost 0.85.

Keywords: Adsorption; Acetic Acid; activated carbon;

*Corresponding email: cyrus_humanrights@yahoo.com

تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن اکسید و بررسی کارایی آن در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی

سید رضا نبوی*، مهسا شمسی

۱- بابلسر، دانشگاه مازندران، گروه شیمی کاربردی

چکیده: گرافن اکسید و کامپوزیت‌های آن توجه گسترده‌ای را به عنوان یک جاذب جدید برای حذف انواع آلاینده‌های مختلف فلزات سنگین به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش، ابتدا نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید به روش پلیمریزاسیون در جای آنیلین در حضور نانو ورقه‌های گرافن اکسید تهیه شد. در ادامه کارایی آن در حذف کروم (VI) از محیط آبی، مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمون‌های طیف بین فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) جهت بررسی ساختار شیمیایی پلی آنیلین (PANI)، گرافن اکسید (GO) و نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید (PANI/GO) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) جهت بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت استفاده گردید. هدایت الکتریکی برای GO $0.380 S/m$ و برای PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO به ترتیب مقادیر $3.05 S/m$ و S/m $6/113$ بدست آمد. مطالعات اثر زمان تماس نشان داد که سنتتیک جذب در PANI/GO بسیار سریعتر از PANI خالص می‌باشد. به طوریکه نانوکامپوزیت PANI/GO قادر به حذف کروم (VI) تا $97/63$ درصد می‌باشد. مطالعات سنتتیک نشان داد که فرآیند حذف توسط نانوکامپوزیت PANI/GO، از مدل سنتتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی آنیلین، گرافن اکسید، کروم (VI)، جذب سطحی

(VI) یافت می‌شود. سازمان جهانی بهداشت سرطان‌زا بودن کروم (VI) را در انسان تایید کرده است. حداکثر مجاز توصیه شده برای این یون در آب آشامیدنی توسط موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، 0.1 میلی گرم در لیتر تعیین شده است. منابع صنعتی تولیدکننده کروم (VI) عمدتاً شامل کارخانجات آلایژی و ساخت فولاد، شستشوی فلزات، آبکاری، دباغی، چرم و سنتز رنگدانه و رنگرزی می‌باشد. کروم (VI) معمولاً در فاضلاب به فرم آنیون‌های کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) وجود داشته و به راحتی با استفاده از روش‌های معمولی رسوب نمی‌کند [۴۵].

۱- مقدمه

به دلیل رشد سریع صنعت، فلزات سنگین بیش از اندازه وارد محیط زیست شده‌اند که این امر تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است [۱]. فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های زیست محیطی هستند که مواجهه انسان با آنها از طریق آب و مواد غذایی، می‌تواند مسمومیت‌های مزمن و خطرناکی ایجاد کند. کروم (VI)، یکی از اکسیدان‌های سخت و جزء گروه مواد سرطان‌زا است [۲۳]. کروم از طریق نشت یا روش‌های دفع نادرست در محیط رها شده و به دو حالت اکسید شده‌ی کروم (III) و کروم

اولاد^۴ و نبوی^۵، بازده و ستیک حذف Cr(VI) را توسط فرم-های مختلف پلی آنیلین از جمله فیلم و پودر آن، در حالت‌های اکسیداسیون مختلف مورد مطالعه قرار دادند و بیان کردند که فرم پودر پلی آنیلین مؤثرتر است [۱۳]. ژانگ^۶ و همکارانش، پلی-آنیلین دوپه شده با سولفوریک اسید را سنتز و حداکثر میزان جذب کروم (VI) را ۹۵/۷۹ mg/g ارائه دادند [۱۴]. فرل^۷ و همکارانش، به بررسی فیلم پلی آنیلین به منظور احیای کروم (VI) پرداختند. نتایج نشان داد که فیلم پلی آنیلین عملکرد مطلوبی در احیای کروم دارد و ضخامت فیلم تأثیری بر راندمان آن ندارد [۱۵]. محققان با بررسی حذف سرب و آرسنیک با استفاده از نانوهیبریدهای گرافن اکسید و اکسید آهن منگنز، مشاهده کردند که گرافن اکسید کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارد [۱۶]. سی^۸ و همکاران، گرافن سولفون شده‌ای را سنتز کردند که در مقایسه با گرافن و گرافن اکسید، مکان‌های جذب بیشتری را برای جذب انواع مختلف فلزات سنگین نشان داده است [۱۷]. در این تحقیق، ابتدا نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید با پلیمریزاسیون آنیلین در حضور نانورقه‌های گرافن اکسید تهیه شد. سپس مشخصه‌یابی آن توسط روش‌های FTIR و TGA انجام شد، و در نهایت آزمایش حذف کروم (VI) توسط آن مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۱-۲ مواد اولیه

پودر گرافیت (شرکت مرک)، اسید سولفوریک غلیظ تجاری ۹۷-۹۵٪ (شرکت مرک)، اسید کلرید ۳۷٪ (شرکت مرک)، پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات (شرکت مرک)، آب دیونیزه، آب مقطر، آب اکسیژنه، آنیلین ۹۹٪ (شرکت آلد ریچ-تقطیر شده)، آمونیوم پراکسو دی سولفات (شرکت مرک)، متانول (شرکت مرک)، آمونیاک ۲۵٪ (شرکت مرک)

روش جذب سطحی به دلیل کارایی و کاربرد آسان، مقرون به صرفه بودن، قابلیت احیای جاذب و راندمان بالا، در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته و در مقایسه با سایر روش‌ها، روش مؤثرتری برای حذف کروم (VI) می‌باشد [۶ و ۷].

پلی آنیلین به علت هزینه‌ی کم، سنتز آسان، توانایی سنتز در مقیاس‌های بزرگ، پایداری محیطی بالا و شیمی اکسایش کاهش جالب توجه، یکی از گسترده‌ترین پلیمرهای رسانای مورد مطالعه می‌باشد. پلی آنیلین به سه حالت اکسیداسیون پرنیگر آنیلین^۱ (فرم کاملا اکسید شده)، امرالدین^۲ (فرم نیمه اکسید شده) و لکوامرالدین^۳ (فرم کاملا کاهش یافته) وجود دارد، که تنها فرم امرالدین، هادی الکتریسته و مهم‌ترین حالت پلی آنیلین می‌باشد. پلی آنیلین توانایی کاهش کروم (VI) به کروم (III) را دارد، لذا ظرفیت حذف بالایی را برای کروم از خود نشان می‌دهد. به علاوه به علت داشتن گروه‌های آمینوایمید، مکان‌های فعال را برای جذب کروم (III) فراهم می‌کند [۸]. به منظور بهبود خواص جذبی پلی آنیلین از نانو مواد کربنی نظیر نانولوله‌های کربنی و گرافن، در بافت پلیمرها استفاده شده است [۹-۱۲].

این نانوموادهای کربنی خود به تنهایی نیز به علت مساحت سطح بالا و وجود گروه‌های عاملی، جاذب‌های قوی برای فلزات سنگین محسوب می‌شوند. گرافن آلوتروپ دویعدی کربن است و به علت خصوصیات منحصر به فرد نانو ساختارهای دویعدی خود از جمله: مساحت سطح ویژه بزرگ، رسانندگی بالا و پایداری عالی به طور گسترده‌ای به عنوان یک پرکننده عالی در بافت‌های پلیمری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هزینه تولید گرافن در مقایسه با سایر نانوموادهای کربنی کم است، بنابراین در جامعه علمی در بررسی جنبه‌های مختلف از جمله اصلاح سطح گرافن پیشرفت زیادی داشته‌اند. در بین جاذب‌ها، نانو صفحه‌های گرافن اکسید که یک گرافن اصلاح شده می‌باشد، به علت حضور چندین گروه عاملی در سطح خود برای جذب سطحی بسیار مفید و مؤثر عمل می‌کند [۷].

⁵ Nabavi

⁶ Zhang

⁷ Farrell

⁸ Si

¹ Pernigraniline base (PB)

² Emeraldine base (EB)

³ Leucoemeraldine base (LB)

⁴ Olad



شکل ۱- گرافن اکسید تهیه شده از روش هامر اصلاح شده

۲-۴ سنتز پلی آنیلین (PANI)

۲۰ ml آنیلین تقطیر شده با ۱۳/۱۳ ml هیدروکلرید اسید ۱/۷M مخلوط و به وسیله آب مقطر به حجم ۲۵۰ ml رسانده شد. برای ساخت محلول آغازگر نیز، ۴۵/۶g آمونیوم پروکسود دی سولفات با ۱۳/۱۳ ml هیدروکلرید اسید ۱/۷M مخلوط و به وسیله آب مقطر به حجم ۲۵۰ ml رسانده و در دمای زیر صفر نگه داشته شد. محلول آنیلین، درون ظرف مورد نظر ریخته شد و در حمام یخ و نمک قرار گرفت تا دمای آن به زیر صفر درجه سانتیگراد رسید. در این لحظه محلول آغازگر تهیه شده به آرامی و قطره‌ای همراه با همزدن به مدت ۳ ساعت به محلول اضافه گردید و رنگ محلول به سبز تیره تغییر پیدا کرد. پس از اتمام آغازگر، محلول به مدت نیم ساعت در دمای اتاق همزده شد و سپس توسط خلاء صاف و رسوب حاصل چندین بار با آب دیونیزه تا روشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو داده شد. رسوب جمع آوری و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردید [۱۹]. برای آندوپه کردن پلی آنیلین حاصل، ۱۰g از رسوبات خشک شده، به ۲۵۰ ml آمونیاک ۱/۷M اضافه گردید و برای بدست آوردن محصولی خنثی به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس محلول تحت شرایط خلاء صاف و رسوبات چندین بار با آب مقطر تا روشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو

۲-۲ دستگاه‌ها

دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico-4802، سانتریفیوژ مدل RST32، اولتراسونیک مدل DT31H با توان ۳۰/۲۴۰ W، pH متر مدل Knick-766، ترازوی دیجیتالی مدل CPA3235، همزن مکانیکی مدل KQPS.22، همزن مغناطیسی مدل RET B، دستگاه اندازه گیری هدایت الکتریکی روش چهار نقطه‌ای، FTIR مدل Vector22، آون مدل D91107، TGA مدل STA 504

۲-۳ سنتز گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید با استفاده از روش اصلاح شده هامر به صورت زیر تهیه گردید: ۳g پودر گرافیت به ۶۹ ml اسید سولفوریک غلیظ قرار گرفته در حمام یخ اضافه شد، سپس ۱/۵g سدیم نترات به محلول اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ همزده شد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه ۹g پتاسیم پرمنگنات همراه با همزدن به آرامی به محلول اضافه شد. در این مرحله رنگ محلول از سیاه به زرد-سبز لجنی تغییر پیدا کرد. محلول در دمای اتاق به مدت ۷ ساعت همزده شد. در این مرحله رنگ محلول به سیاه تغییر رنگ داد. در ادامه ۹g پتاسیم پرمنگنات اضافه طی یک ساعت به آرامی به محلول قرار گرفته در دمای اتاق اضافه و مخلوط غلیظ و چسبناکی ایجاد گردید. محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد و رنگ آن به قهوه‌ای روشن تغییر پیدا کرد. ۴۰۰ ml آب دیونیزه سرد شده به آرامی طی ۱ ساعت همراه با همزدن به محلول اضافه گردید. محلول از قهوه‌ای روشن به قرمز-قهوه‌ای تغییر رنگ داد. بعد از گذشت نیم ساعت ۶ ml آب اکسیژنه برای کاهش یون‌های MnO_4^- باقی مانده اضافه و ۲۴ ساعت همزده شد. محلول زرد رنگ بدست آمده، سانتریفیوژ گردید. سپس رسوب حاصل با آب دیونیزه برای رسیدن به pH خنثی شسته شد. در آخر رسوب بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت دمای ۴۰ درجه قرار گرفت تا کاملاً خشک و به صورت پودری درآمد (شکل ۱) [۱۸].

همراه با همزدن به مدت ۳ ساعت به محلول GO و آنیلین اضافه گردید، رنگ مخلوط به سبز تیره تغییر پیدا کرد. پس از اتمام آغازگر، محلول به مدت یک شب در دمای اتاق همزده شد. محلول حاصل سانتیفیوژ و با آب دیونیزه شستشو داده شد. رسوب حاصل جمع آوری و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

برای آندوپه کردن کامپوزیت، تمام رسوبات بدست آمده به ۲۵۰ ml آمونیاک ۱/۷M اضافه گردید و برای بدست آوردن محصولی خنثی به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس محلول تحت شرایط خلاء صاف و رسوبات چندین بار با آب مقطر تاروشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو داده شدند. رسوبات به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

برای دوپه کردن کامپوزیت تمام پودر حاصل از کامپوزیت آندوپه شده، به ۲۰۰ ml هیدروکلرید اسید ۱M اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس محلول همراه با خلاء صاف و رسوبات با متانول (۱۵۰ ml) شستشو داده شدند و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردیدند (شکل ۳).



شکل ۳- نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن اکسید

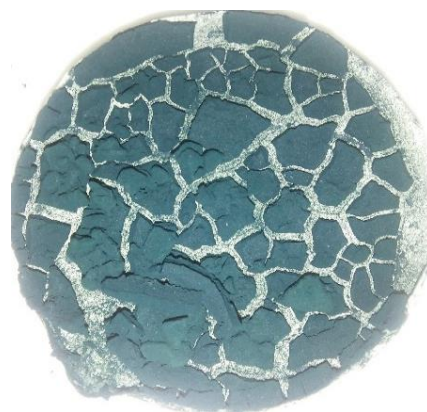
۳- نتایج و بحث

۳-۱ مطالعات FTIR

شکل ۳(a-c) به ترتیب طیف‌های FTIR مربوط به GO، PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO را نشان می‌دهد. فراوانی

و به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

برای دوپه کردن پلی آنیلین، مقدار ۲g از پودر پلی آنیلین آندوپه شده، به ۲۰۰ ml هیدروکلرید اسید ۱M اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس محلول همراه با خلاء صاف و رسوب حاصل با متانول (۱۵۰ ml) شستشو و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (شکل ۲).



شکل ۲- پلی آنیلین سنتزی

۵-۲ سنتز نانوکامپوزیت (PANI/GO)

مقدار ۰/۵g گرافن اکسید به ۱۵۰ ml هیدروکلرید اسید ۱M قرار گرفته در حمام اولتراسونیک، اضافه شد (افزایش GO به منظور پخش شدن مؤثر ۱۵ دقیقه به طول انجامید). محلول به مدت ۴۵ دقیقه دیگر به طور متناوب در حمام اولتراسونیک قرار گرفت، سپس محلول را از حمام در آورده و ۱g مونومر آنیلین (۰/۹۸ ml) به آن اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به شدت همزده شد.

محلول گرافن اکسید و آنیلین درون ظرف مورد نظر ریخته شد و در حمام یخ و نمک قرار گرفت تا دمای آن به زیر صفر درجه سانتی گراد رسید. وقتی که دمای محلول به زیر صفر درجه سانتی گراد رسید، محلول آغازگر تهیه شده به آرامی و قطره‌ای

۲-۳ مطالعات TGA

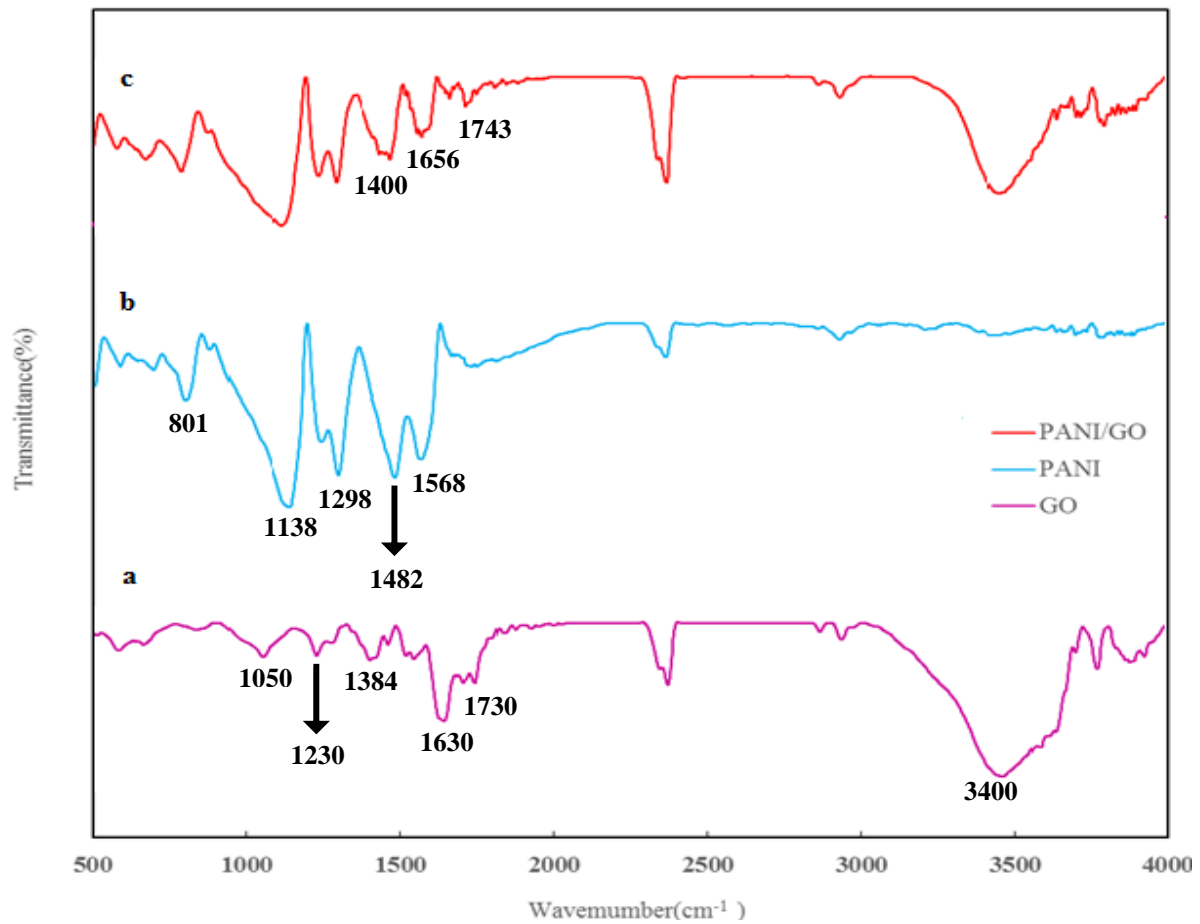
جهت بررسی خواص حرارتی نمونه‌های تهیه شده، از آنالیز TGA در بازه‌ی دمایی 0°C تا 600°C و با سرعت $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ استفاده شد. شکل ۵، نمودار TGA مربوط به نمونه‌های GO، PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO را نشان می‌دهد. کاهش وزن ابتدایی مشاهده شده برای GO در محدوده‌ی 0°C تا 150°C ، مربوط به تبخیر آب موجود در سطح و بین لایه‌های آن می‌باشد. در محدوده‌ی 0°C تا 300°C ، تغییرات مربوط به از دست دادن گروه‌های اپوکسید و در 0°C تا 500°C ، مربوط به از دست دادن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل می‌باشند. در بالای 0°C ، کاهش وزن در ارتباط با کربن ناپایدار باقی مانده در ساختار تجزیه گروه‌های عاملی اکسیژنداری همچون کتون در ساختار اصلی، برای تولید CO و CO_2 می‌باشد [۲۸-۲۶].

برای PANI خالص (b) ۵، کاهش وزن تدریجی تا محدوده‌ی دمایی 0°C تا 100°C به علت آیزدایی و پروتون زدایی آن رخ داده است. ناحیه 0°C تا 250°C ، پایداری حرارتی پلیمر را نشان می‌دهد و پس از آن کاهش وزن پیوسته در 0°C تا 600°C ، به علت تجزیه پلیمر رخ داده است [۳۰ و ۲۹].

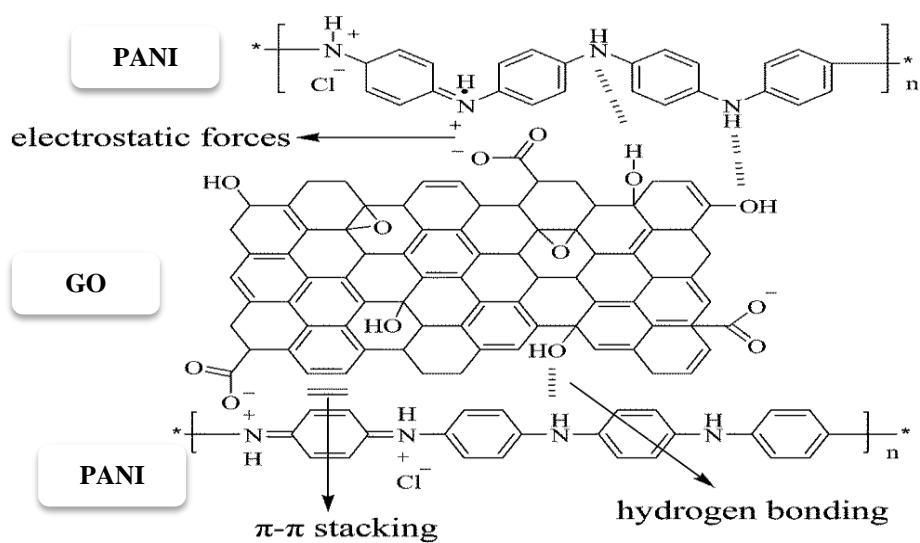
در نانوکامپوزیت PANI/GO (c) ۵، کاهش وزن تدریجی تا محدوده‌ی دمایی 0°C تا 100°C به علت از دست دادن رطوبت ایجاد شده است. سپس در 0°C تا 300°C ، گروه‌های عاملی اکسیژندار موجود در GO از ساختار نانوکامپوزیت کاهش می‌یابند و بعد از 0°C تا 300°C ، PANI در نانوکامپوزیت شروع به تجزیه می‌کند [۳۱-۳۳]. با توجه به شکل می‌توان گفت که نانوکامپوزیت پایداری حرارتی مناسبی دارد.

گروه‌های عاملی اکسیژندار از مشخصه GO است. پیک‌های موجود در اعداد موجی 1050 ، 1230 ، 1384 ، 1630 و 1730 cm^{-1} به ترتیب به C-O-C ارتعاشی کششی، C-OH کششی، O-H گروه C=O، C=C کششی و C=C کششی ارتعاشی از گروه -COOH مربوط می‌شوند. پیک پهن و شدید مربوط به O-H کششی ارتعاشی در 3400 cm^{-1} نشان می‌دهد که GO دارای مقدار زیادی مولکول‌های آب جذب شده در سطح می‌باشد. وجود این گروه‌های عاملی شامل اکسیژن، حتی گروه C=C تبدیل گرافیت به گرافن اکسید را تایید کرده‌اند [۲۳ و ۲۲]. برای PANI خالص پیک‌های جذب قوی مربوط به کشش حلقه کونونوئید (C=N) ظاهر شده در 1568 cm^{-1} و حلقه‌های بنزنوئیدی (C-C) ظاهر شده در 1482 cm^{-1} مشهود است. پیک ظاهر شده در 1298 cm^{-1} مربوط به C-N کششی آمین آروماتیک نوع دوم است. C-H خمشی آروماتیک در صفحه در محدوده‌ی 1138 cm^{-1} و C-H خمشی آروماتیک بیرون از صفحه در محدوده‌ی 801 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. با توجه به شکل ۳c، طیف FTIR نانوکامپوزیت PANI/GO تقریباً شبیه به طیف PANI (شکل ۳b) می‌باشد. پیک‌های جذبی گروه آمید برای نانوکامپوزیت در 1656 cm^{-1} مشاهده شده است، که این آمیداسیون بین گروه‌های اسیدی کربوکسیلیک GO و گروه‌های آمینو در آنیلین را نشان می‌دهد. همچنین پیک جذبی گروه‌های C=O از 1730 cm^{-1} به 1743 cm^{-1} انتقال قرمز^۱ داشته‌اند. پیک در 1568 cm^{-1} در PANI، به محدوده‌ی 1400 cm^{-1} در نانوکامپوزیت انتقال پیدا کرده است [۲۴ و ۵]. برهمکنش بین GO و PANI ترکیبی از برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های II-II می‌باشد [۲۵]. شکل ۴ شمایی از این برهمکنش‌ها را نشان می‌دهد.

¹ Red shift



شکل ۳- طیف‌های FTIR (a) GO, (b) PANI و نانو کامپوزیت (c) PANI/GO

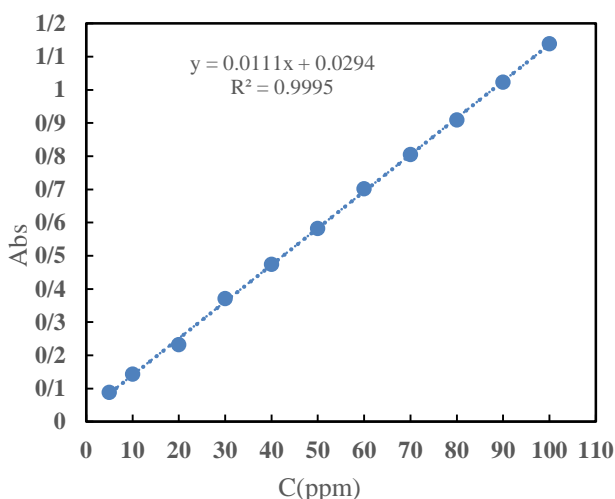


شکل ۴- حالت‌های پیشنهادی برای ترکیب شدن گرافن اکسید با پلی آنیلین برای تشکیل نانو کامپوزیت [۲۵]

صفحات GO چرخش ساختمان پلیمری را محدود می کند، که این نقش مهمی را در بهبود هدایت ایفا می کند [۳۴].

۳-۴ مطالعات جذب کروم (VI)

برای رسم نمودار کالیبراسیون، ابتدا محلول های استاندارد ۵-۱۰۰ ppm از محلول دی کرومات پتاسیم تهیه شدند و طول موج پیشینه ی آنها با استفاده از دستگاه UV-VIS، در ۳۵۰/۵ nm ثبت شد. شکل ۷ نمودار کالیبراسیون رسم شده با استفاده از محلول های استاندارد را نشان می دهد. با توجه به شکل، نمودار دارای ضریب همبستگی بالایی (۰/۹۹۹۵) است. بالا بودن این کمیت نشان دهنده ی رفتار خطی جذب-غلظت در محدوده ی ذکر شده است.

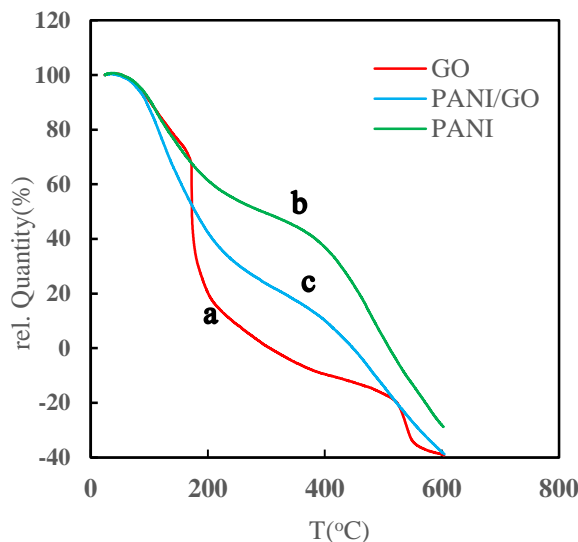


شکل ۷- نمودار کالیبراسیون دی کرومات پتاسیم در غلظت های مختلف

۳-۴-۱ اثر زمان تماس

جذب کروم (VI) وابسته به زمان برای PANI و PANI/GO، با افزایش ۵۰ mg در ۱۰۰ ml محلول ۱۰۰ ppm دی کرومات پتاسیم در pH=۳، در دمای محیط و زمان همزدن ۱۲۰-۰ min، با استفاده از معادله (۲) محاسبه و مورد مطالعه قرار گرفت.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (2)$$



شکل ۵- منحنی های TGA برای سه نمونه (a) GO، (b) PANI و (c) نانوکامپوزیت PANI/GO

۳-۳ مطالعات هدایت الکتریکی

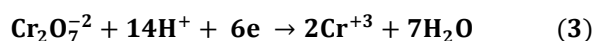
برای تعیین میزان هدایت الکتریکی هر یک از نمونه ها و مقایسه آنها باهم، هدایت آنها با استفاده از دستگاه هدایت سنج اندازه گیری و ثبت شد. به این صورت که نمونه های مورد نظر به صورت قرص تهیه شدند، سپس با اعمال جریان و ثبت ولتاژ خروجی، مقدار هدایت با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{3.14(d)} \cdot \frac{I}{V} \quad (1)$$

در این رابطه d قطر قرص برابر با ۱/۳ cm، I میزان جریان اعمالی به دستگاه بر حسب mA و V مقدار ولتاژ خوانده شده از دستگاه بر حسب mV می باشد.

برای GO، هدایت کم ۰/۳۸۰ S/m محاسبه شد و همچنین برای PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO به ترتیب مقادیر S/m ۳/۰۰۵ و ۶/۱۱۳ بدست آمد. این نتایج نشان دادند که هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت در مقایسه با GO و یا PANI افزایش یافته است. این افزایش قابل توجه در هدایت نانوکامپوزیت، ممکن است به انباشتگی $\Pi-\Pi$ بین ساختمان پلیمر با صفحات GO مرتبط باشد. علاوه بر این، پلیمریزاسیون روی سطح و منافذ

با توجه به حضور کروم (III) در محیط، مکانیسم حذف کروم توسط پلی آنیلین ترکیبی از جذب سطحی و احیای کروم می‌باشد. PANI بخشی از کروم (VI) را احیا کرده و به کروم (III) تبدیل نموده (رابطه ۳) و سپس کروم (III) و کروم (VI) احیا نشده جذب می‌شوند. جذب سطحی به دلیل وجود سایت‌های نیتروژن (-NH) در پلی آنیلین صورت می‌گیرد. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در مدار S^2P^3 می‌تواند با بار مثبت کروم (VI) و کروم (III) پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آنها را جذب کند [۱۳].



۲-۴-۳ مطالعات سنتیکی

جهت تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی مواد بر روی جاذب‌ها، دو مدل سنتیکی شبه درجه اول (رابطه ۴) و شبه درجه دوم (رابطه ۵) مورد مطالعه قرار گرفت، که به ترتیب از روابط زیر بیان می‌شوند [۳۶ و ۳۵]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

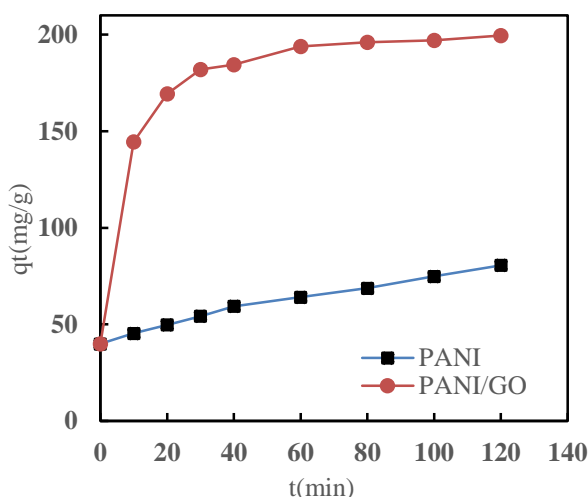
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

q_t (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان t (min)، q_e (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل، k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت شبه مرتبه اول و k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم می‌باشند. شکل‌های ۱۰ و ۱۱، به ترتیب مدل‌های سنتیکی بدست آمده‌ی شبه درجه اول و شبه درجه دوم را بررسی می‌کنند. همچنین پارامترهای بدست آمده از این معادلات در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

با توجه به داده‌های بدست آمده، می‌توان گفت که داده‌های تجربی به طور مناسب‌تری با مدل سنتیکی شبه درجه دوم تطبیق یافته‌اند.

در این معادله، q_t (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان t ، C_0 (mg/l) غلظت اولیه محلول کروم، C_t (mg/l) غلظت محلول کروم در هر لحظه، V (L) حجم اولیه محلول کروم و m (g) جرم جاذب می‌باشند.

همانطور که در نمودار شکل ۷ مشاهده می‌شود، سنتیک جذب در PANI/GO بسیار سریعتر از PANI خالص است و زودتر به تعادل رسیده است. هرچه زمان تعادل جذب کمتر باشد، جاذب عملکرد مطلوب‌تری خواهد داشت [۵]. نتایج تجربی هم به خوبی نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت عملکرد مطلوب‌تری دارد. زمان بهینه به منظور جداسازی کروم برای نانوکامپوزیت ۱۲۰ دقیقه می‌باشد، البته بخش قابل توجهی از کروم در چند دقیقه اول جدا می‌شود.



شکل ۷- نمودار ظرفیت جذب- زمان جذب برای یون کروم شش ظرفیتی توسط PANI و PANI/GO

در این راستا میزان حذف یون کروم (VI) از محلول دی کرومات پتاسیم، تحت شرایط ذکر شده در آزمایشات زمان تماس، توسط PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

PANI خالص بعد از گذشت ۱۲۰ min تنها قادر است یون کروم را ۲۴/۶ درصد حذف کند در حالی که نانوکامپوزیت PANI/GO، توانسته بعد از گذشت ۱۲۰ min یون کروم را به میزان ۹۷/۶۳ درصد حذف کند. این نتایج نشان دهنده‌ی حذف موفقیت آمیز کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت PANI/GO با استفاده از پلیمریزاسیون آنیلین در حضور GO تهیه شد و به منظور حذف کروم (VI) از محیط آبی استفاده گردید. مطالعات FTIR نشان داد که برهمکنش‌های بین گروه‌های عاملی GO و PANI در ساختار نانوکامپوزیت وجود دارد. مطالعات TGA نشان داد که نانوکامپوزیت از پایداری حرارتی مناسبی برخوردار است. حضور نانورقه‌های GO، سبب افزایش هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت PANI/GO شده به طوری که هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به PANI دارد. همچنین مطالعات حذف کروم (VI) نشان داد که نانوکامپوزیت قابلیت حذف ۹۷/۶۳ درصد از کروم (VI) از محیط آبی را دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب قوی در فرآیندهای تصفیه فاضلاب مدنظر قرار گیرد.

منابع

[1] Ngah, W. W., & Hanafiah, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresource technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.

[2] Shahmohammadi Heydari Z., Moazed H., Jafarzadeh Haghighifard NE., Haghighat Jou P., Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk. *Water and Wastewater*, 2008, 19(3):27-33.

[۳] Wang, P., & Lo, I. M., Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr (VI) removal from contaminated water, *Water research*, 2009, 43(15), 3727-3734.

[۴] Rahmani, A., Norozi, R., Samadi, M. T., & Afkhami, A., Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles, *Iranian Journal of Health and Environment*, 2009, (2): 67-74.

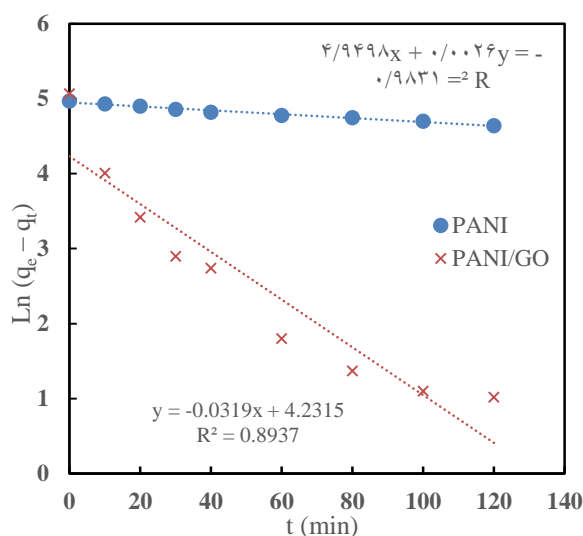
[5] Harijan, D. K., & Chandra, V., Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3): 3006-3012.

[6] Malkoc, E., & Nuhoglu, Y., Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory

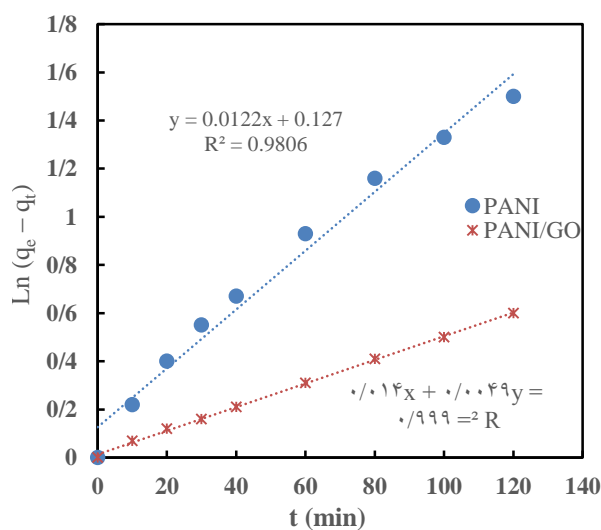
جدول ۱ - مطالعات سنتیکی برای جذب کروم شش ظرفیتی توسط

PANI و PANI/GO

	سنتیک شبه مرتبه اول			سنتیک شبه مرتبه دوم		
	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²
PANI	۱۴۱/۱۴	۰/۰۰۲۶	۰/۹۸۳۱	۸۱/۹۶	۱/۱۷× ۱۰ ^{-۳}	۰/۹۸۰۶
PANI/GO	۶۸/۸۲	۰/۰۳۱۹	۰/۸۹۳۷	۲۰۴/۰۸	۲/۴۰× ۱۰ ^{-۳}	۰/۹۹۹



شکل ۸- مدل سنتیکی شبه درجه اول



شکل ۹- مدل سنتیکی شبه درجه دوم

- [17] Si, Y., & Samulski, E. T., Synthesis of water soluble grapheme, *Nano letters*, 2008, 8(6): 1679-1682.
- [18] Yang, A., Li, J., Zhang, C., Zhang, W., & Ma, N., One-step amine modification of graphene oxide to get a green trifunctional metal-free catalyst. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 443-450.
- [19] Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in polymer science*, 2009, 34(8): 783-810.
- [20] Kanwal, F., Gul, A., & Jamil, T., Synthesis of acid doped conducting polyaniline, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2007, 29(6): 553-557.
- [21] Elnaggar, E. M., Kabel, K. I., Farag, A. A., & Al-Gamal, A. G., Comparative study on doping of polyaniline with graphene and multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2017, 7(1): 75.
- [22] Manivel, P., Dhakshnamoorthy, M., Balamurugan, A., Ponpandian, N., Mangalaraj, D., & Viswanathan, C., Conducting polyaniline-graphene oxide fibrous nanocomposites: preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Rsc Advances*, 2013, 3(34): 14428-14437.
- [23] Song, J., Wang, X., & Chang, C. T., Preparation and characterization of graphene oxide, *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [24] Zheng, J., Ma, X., He, X., Gao, M., & Li, G., Praparation, characterizations, and its potential applications of PANi/graphene oxide nanocomposite, *Procedia Engineering*, 2012, 27: 1478-1487.
- [25] Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X., Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline, *ACS applied materials & interfaces*, 2010, 2(3): 821-828.
- [26] Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanapratvat, P., Boonchompoo, W., & Buasri, A., Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
- [27] Najafi, F., & Rajabi, M., Thermal gravity analysis for the study of stability of graphene oxide-glycine nanocomposites, *International Nano Letters*, 2015, 5(4): 187.
- [7] Sheshmani, S. H., Arab F. M., & Amini, R., Iron (III) hydroxide/grapheme oxide nano composite and investigation of lead adsorption, *Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC)*, 2013, 6(4):17-23.
- [8] Najim, T. S., & Salim, A. J., Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr (VI) and phosphate ions removal from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.
- [9] Liu Y., Chen L., Li Y., Wang P., Dong Y, Synthesis of magnetic polyaniline/graphene oxide composites and their application in the efficient removal of Cu (II) from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 825-834.
- [10] Moayeri A., Ajji A., Fabrication of polyaniline/poly (ethylene oxide)/non-covalently functionalized graphene nanofibers via electrospinning, *Synthetic Metals*, 2015, 200: 7-15.
- [11] Harijan D., Chandra V., Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4 (3): 3006-3012.
- [12] Liu L., Yang J., Jiang Y., Huang Y., Meng Q., The structure characteristic and electrochemical performance of grapheme/polyaniline composites. *Synthetic Metals*, 2013, 170: 57-62.
- [13] Olad, A., & Nabavi, R., Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr (VI) in water, *Journal of hazardous materials*, 2007, 147(3): 845-851.
- [14] Zhang, R., Ma, H., & Wang, B., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using polyaniline doped with sulfuric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(20): 9998-10004.
- [15] Farrell, S. T., & Breslin, C. B., Reduction of Cr (VI) at a polyaniline film: influence of film thickness and oxidation state, *Environmental science & technology*, 2004, 8(17): 4671-4676.
- [16] Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M. A. R., & Sood, A. K., Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water, *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(20): 17426-17436.

- [28] Song, J., Wang, X., & Chang, C. T., Preparation and characterization of graphene oxide, *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [29] Bedre, M. D., Basavaraja, S., Salwe, B. D., Shivakumar, V., Arunkumar, L., & Venkataraman, A., Preparation and characterization of Pani and Pani-Ag nanocomposites via interfacial polymerization, *Polymer Composites*, 2009 30(11): 1668-1677.
- [30] Baniasadi, H., SA, A. R., Mashayekhan, S., & Ghaderinezhad, F., Preparation of conductive polyaniline/graphene nanocomposites via in situ emulsion polymerization and product characterization. *Synthetic, Metals*, 2014, 196: 199-205.
- [31] Riaz, A., Usman, A., Faheem, M., Hussain, Z., Khan, A. N., & Soomro, S., Effect of Polymerization of Aniline on Thermal Stability, Electrical Conductivity and Band Gap of Graphene Oxide/PolyanilineNanocomposites, *Int. J. Electrochem. Sci*, 2017, 12: 1785-1796.
- [32] Imran, S. M., Kim, Y., Shao, G. N., Hussain, M., Choa, Y. H., & Kim, H. T., Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization, *Journal of materials science*, 2014, 49(3).
- [33] Kumar, N. A., Choi, H. J., Shin, Y. R., Chang, D. W., Dai, L., & Baek, J. B., Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors, *ACS nano*, 2012, 6(2): 1715-1723.
- [34] Konwer, S., Guha, A. K., & Dolui, S. K., Graphene oxide-filled conducting polyaniline composites as methanol-sensing materials, *Journal of Materials Science*, 2012, 1-11.
- [35] Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Research*, 2001, 35(3): 613-618.
- [36] Ho, Y. S., Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of hazardous materials*, 2006, 136(3): 681-689.

Preparation and Characterization of Polyaniline/Graphene Oxide Nanocomposite and Assessment of its Efficiency Removal of Chromium (VI) from Aqueous Media

Seyyed Reza Nabavi ^{a*}, Mahsa Shamsi

^a Department of Applied Chemistry, University of Mazandaran, Babolsa, Iran

Abstract:

Graphene oxide (GO) and its composites have attracted widespread attention as a new absorbent to remove various pollutants of heavy metals from aqueous media. In this research, Polyaniline/Graphene Oxide (PANI/GO) was prepared by in situ polymerization of aniline in presence of GO nanosheets. Then the efficiency of prepared nanocomposite was assessed for removal of chromium (VI). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to investigate the chemical structure of PANI, GO and PANI/GO and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) was applied to study the thermal properties of prepared materials. The electrical conductivity was measured for GO, PANI and PANI/GO nanocomposite. The corresponding values were 0/380 S/m, 3/005 S/m and 6/113 S/m for GO, PANI and PANI/GO respectively. effects of contact time showed that the kinetic absorption in PANI/GO is much faster than pure PANI. As the PANI/GO nanocomposite is able to remove chromium (VI) up to 97.63%. Kinetic studies showed that removal of Cr (VI) by PANI/GO nanocomposite follows pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: Nanocomposites, polyaniline, graphene oxide, chromium (VI), Adsorption

*Corresponding author: srnabavi@umz.ac.ir

استفاده از گرد و غبار کوره القایی به عنوان جاذب برای حذف داروی سیپروفلوکساسین از آب‌های آلوده

آرزو مهدیخانی*^۱ عباسعلی زمانی^۱، عبدالحسین پری زنگنه^۱، زهرا شمس^۲

۱- گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان.
۲- گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز.

چکیده. حضور آلاینده‌های دارویی در آب‌های سطحی به علت پایداری و سمی بودن آن‌ها خطر جدی برای محیط زیست ایجاد کرده است. آنتی بیوتیک‌ها به دلیل ورود مداوم و پایداریشان در اکوسیستم‌های آبی حتی در غلظت‌های بسیار پایین به عنوان آلاینده‌های در حال ظهور در نظر گرفته شده‌اند. سیپروفلوکساسین برای عفونت‌های ادراری، دستگاه تنفسی، پوستی، استخوان و مفصل مورد استفاده قرار می‌گیرد. در کار حاضر از گرد و غبار کوره‌های القایی به عنوان جاذب برای حذف داروی سیپروفلوکساسین استفاده شده است. تأثیر پراسنجه‌های مختلف مانند pH، غلظت اولیه دارو، مقدار جاذب و زمان بر کارآیی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل شرایط بهینه حذف با ۵ گرم جاذب، غلظت اولیه ۱۰ ppm، pH برابر ۶ و زمان ۱۵ دقیقه با حدود ۹۴ درصد حذف داروی سیپروفلوکساسین از آب‌های آلوده بدست آمد. نتایج نشان می‌دهد که گردوغبار حاصل از کوره با اندکی اصلاح pH آن جاذب کارآمد و مناسبی برای حذف سیپروفلوکساسین از آب‌های آلوده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: حذف، سیپروفلوکساسین، جاذب، گرد و غبار کوره‌های القایی

مقدمه

آنتی بیوتیک‌ها به دلیل ورود مداوم و پایداریشان در اکوسیستم‌های آبی حتی در غلظت‌های بسیار پایین به عنوان آلاینده‌های در حال ظهور در نظر گرفته شده‌اند [۳]. در عین حال، سوء استفاده از آنتی بیوتیک‌ها و مقادیر زیادشان در پساب‌ها منجر به ایجاد مقاومت در برابر باکتری‌ها، در اکوسیستم‌های طبیعی می‌شود. مطالعات اخیر نشان داده است که ۶۸ نوع آنتی بیوتیک مختلف در آب‌های سطحی چین کشف شده است [۴].

اصلاح پساب‌های آنتی بیوتیکی به عنوان یک نگرانی جهانی در بهداشت عمومی و محیط زیست تبدیل شده است. بنابراین، طیف

آب مهم‌ترین و ضروری‌ترین جزء اکوسیستم زمین است و نقش حیاتی در عملکرد مناسب گیاهان و جانوران بازی می‌کند. اما منابع آب به طور مداوم آلوده می‌شوند. کل جهان ممکن است در چند دهه آبی با کمبود آب مواجه باشد [۱]. در طول سال‌های اخیر آنتی بیوتیک‌ها یکی از آلاینده‌های جدید شناخته شده می‌باشند که اثرات نامطلوبی بر آب و زندگی آبزیان دارند [۲].

*arezoo.mhdkh@gmail.com

۵ گرم از گردوغبار با ترازو (Electronic balance Fx400) وزن گردید و به ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی دارو با غلظت ۱۰ ppm اضافه گردید. سپس به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر (IKA ks 260 (BASIC هم خورد. پس از پایان آزمایش برای جداسازی جاذب از محلول از سانتریفیوژ (Universal 320) استفاده شد. برای اندازه گیری غلظت محلول قیل و بعد از دستگاه جذب (FAAS, varian 220) در طول موج ۲۷۰ نانومتر استفاده شد. درصد حذف توسط معادله زیر بدست آمد:

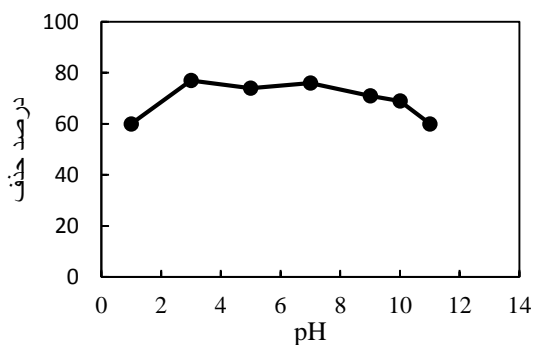
$$\%R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

R درصد جذب، C_1 غلظت اولیه محلول، C_2 غلظت ثانویه محلول

نتایج و بحث

تأثیر pH

برای تعیین pH بهینه جهت دستیابی به بالاترین میزان حذف، آزمایش‌هایی با سیروفلوکساسین با غلظت ۱۰ ppm و مقدار جاذب ۵ گرم در مدت زمان ۳۰ دقیقه در pH ۱ تا ۱۱ انجام شد. با توجه به نتایج حاصل، همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود pH بهینه برای حذف سیروفلوکساسین بین ۸-۶ می‌باشد. این پدیده را می‌توان چنان توجیه کرد که در $8 < \text{pH} < 6$ کاهش در شکل کاتیونی سیروفلوکساسین، اثر دفع الکترواستاتیک را کاهش می‌دهد، که منجر به افزایش ظرفیت جذب در این محدود می‌گردد [۱۱].



شکل ۱- تأثیر pH در حذف سیروفلوکساسین شرایط آزمایش: غلظت اولیه ۱۰ ppm، ۵ گرم جاذب، زمان ۳۰ دقیقه

گسترده‌ای از روش‌های شیمیایی و فیزیکی برای اصلاح پساب‌های حاوی آنتی‌بیوتیک با حذف ترکیبات مختلف آلی مانند اکسیداسیون شیمیایی [۵]، تجزیه زیستی [۶]، جذب [۷]، استخراج مایع [۸] و روش‌های غشایی [۹] توسعه داده شده است. در میان این روش‌ها، فرآیند جذب به عنوان یک روش امیدوار کننده برای حذف ترکیب‌های میکرو به دلیل طراحی ساده، کم‌هزینه، راندمان بالا و تولید کمتر از واسطه‌های سمی است. بنابراین توسعه انواع جدیدتر از جاذب‌های کارآمد امری مهم برای انواع داروهای شناخته شده و آنتی‌بیوتیک‌ها است. از آنجا که مصرف سیروفلوکساسین به دلیل استفاده وسیع و تولید انبوه آن، توجه بیشتری را به خود جلب می‌کند. از این رو، سیروفلوکساسین به عنوان یک هدف آلی انتخاب شده است [۱۰]. سیروفلوکساسین برای عفونت‌های ادراری، عفونت مثانه، روستاتیت، باکتریایی مزمن، عفونت‌های دستگاه تنفسی، عفونت‌های پوستی، عفونت‌های استخوان و مفصل مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از جاذب‌های در دسترس و ارزان قیمت امری مهم و ضروری است. استفاده از گردوغبار کوره قوس الکتریکی که به عنوان ضایعات تولید فولاد است به دلیل عملکرد بالا و ظرفیت بالای جذب می‌تواند به عنوان جاذبی رایگان و جدید مورد توجه قرار گیرد.

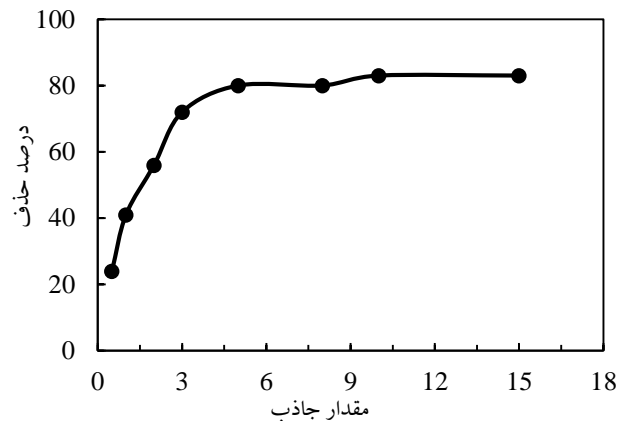
بخش تجربی

مواد و روش‌ها

در ابتدا گردوغبار کوره قوس الکتریکی چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. برای آماده سازی جاذب، pH گردوغبار کوره قوس الکتریکی با استفاده از کلریدریک اسید (مرک) در سطح عدد ۷ (خنثی) تنظیم شد سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. برای تنظیم pH محلول از دستگاه pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ استفاده شد. برای تنظیم pH از محلول‌های رقیق شده کلریدریک اسید (مرک) و سدیم هیدروکسید (مرک) استفاده شد. در ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ ppm از آنتی‌بیوتیک سیروفلوکساسین تهیه شد، سپس از این محلول، محلول‌های مورد نیاز ساخته شد. برای انجام آزمایش‌های حذف،

تأثیر مقدار جاذب

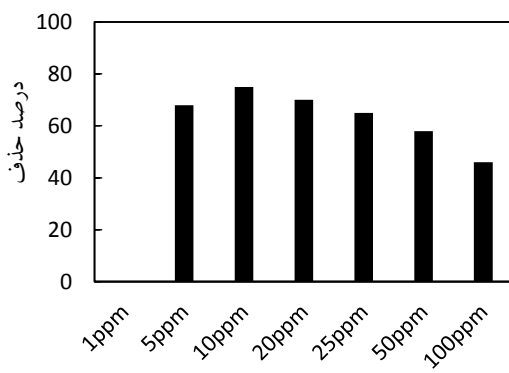
برای بررسی تاثیر مقدار جاذب در حذف دارو از آب‌های آلوده مقادیر متفاوتی از جاذب بین ۵/ گرم تا ۱۵ گرم در pH ۷ و غلظت اولیه ۱۰ ppm دارو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۲ قابل مشاهده می‌باشد. مقدار حذف سیپروفلاکساسین، با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد.



شکل ۲- تاثیر مقدار جاذب در حذف سیپروفلاکساسین شرایط آزمایش: غلظت اولیه ۱۰ ppm، pH = ۶، زمان ۳۰ دقیقه

تأثیر غلظت اولیه

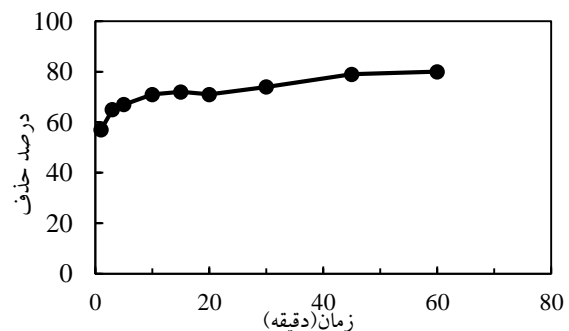
برای بررسی اثر غلظت اولیه دارو بر مقدار حذف، با غلظت اولیه دارو از ۱۰ تا ۱۰۰ ppm در شرایط آزمایشی ۵ گرم جاذب، pH برابر ۶ و زمان ۳۰ دقیقه صورت گرفت. نتایج در شکل ۴ بیانگر این است که غلظت اولیه ۱۰ ppm، بیشترین حذف را داشته است.



شکل ۴- اثر غلظت اولیه دارو در حذف سیپروفلاکساسین شرایط آزمایش: pH = ۶، جاذب ۵ گرم، زمان ۳۰ دقیقه

تأثیر زمان

اثر زمان بر روی کارایی حذف سیپروفلاکساسین در محدوده زمانی ۱ تا ۶۰ دقیقه و شرایط آزمایش با مقدار جاذب ۵ گرم، غلظت اولیه دارو ۱۰ ppm، pH برابر ۶ انجام شد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود که میزان حذف با افزایش زمان تا ۱۵ دقیقه افزایش یافته و در زمان‌های بعد از آن مقدار حذف ثابت شده است.



شکل ۳- تاثیر زمان در حذف سیپروفلاکساسین شرایط آزمایش: غلظت اولیه ۱۰ ppm، pH = ۶، ۵ گرم جاذب

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، استفاده از گرد و غبار کوره‌های القایی به عنوان جاذب مورد مطالعه قرار گرفت که توانایی قابل توجهی در حذف داروی سیپروفلاکساسین از آب‌های آلوده را دارد. شرایط بهینه برای حذف داروی سیپروفلاکساسین از محیط آبی آلوده شامل غلظت اولیه ۱۰ ppm، مقدار جاذب ۵ گرم و مدت زمان ۱۵ دقیقه و pH برابر ۶-۸ بدست آمد. بنابراین با توجه به سهولت، اقتصادی بودن و راندمان حذف بالای این جاذب در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلاکساسین توسط فرآیند جذب، می‌توان از این جاذب به منظور پاکسازی آب‌های آلوده حاوی آنتی بیوتیک استفاده کرد.

منابع

[1] Imran A., Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level, Separation & Purification Reviews, 2014, 43: 175-225.

by Porous Graphene Hydrogel., Journal of Nanomaterials., 2015, 5.

[2] Michael I., Rizzo L., McArdeall C.S., Manaia C.M., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D., Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, water Research., 2013, 47: 957-995.

[3] Kummerer K., Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. Chemosphere., 2009, 75: 417-434.

[4] Baquero, F., Martinez, J. L., Canton, R., Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. Curr. Opin. Biotechnol., 2008, 19: 260-265.

[5] Wang, D., Pharmaceutical and personal care products in the surface water of China: A review. Chinese Science Bulletin (Chinese Version)., 2014, 59: 743.

[6] Arslan-Alaton, I., Dogruel S., Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. J. Hazard.Mater., 2004, 112: 105-113.

[7] Chelliapan, S., Wilby, T., Sallis, P. J., Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. Water Res., 2006, 40: 507-516.

[8] Chen, W. R., Huang, C. H., Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. Chemosphere., 2010, 79: 779-85.

[9] Choi, K. J., Son, H. J., Kim, S. H., Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. Sci. Total Environ., 2007, 387: 247-56.

[10] Koyuncu, I., Arikan, O. A., Wiesner, M. R., Rice, C., Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. J Membrane Sci., 2008, 309: 94-101.

[11] Jie M., Mingxuan Y., Fei Y., Jie Zh., Water enhanced Removal of ciprofloxacin from Water

Application of Induction Furnace Dust as an Absorbent for Removal of Ciprofloxacin From Contaminated Water

A. MEHDIKHANI^{a*}, A. A. ZAMANI^a, A. H. PARIZANGANEH^a, Z. SHAMSI^b

^a *Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran., P. O. Box 45371-38791*

^b *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, P.O. Box 53714-161, Iran*

Abstract:

Various kinds of organic and inorganic pollutants, including drugs, personal care products, organic dyes and heavy metals are routinely discharged into water. Drugs that are produced and used in large quantities can cause widespread contamination, which presents serious environmental problems. Contamination by drugs, especially antibiotics, can have highly adverse effects on living organisms. Antibiotic contamination allows microorganisms to develop resistance to antimicrobials, hindering the treatment of illnesses using known antibiotics. This study is concerned with the removal performance of the antibiotic ciprofloxacin (CIP) from synthetic solutions by Electric Arc Furnace Dust (EAFD). The batch experiments by absorption were used to study the effect of initial sulfamethoxazole concentrations (1-100 mg/l), pH of solution (1-11) and amount of adsorbent (0.5-15g). The results showed that the best conditions for the removal of ciprofloxacin from the aqueous solution, initial concentration 10ppm, pH= 6 with the yield of $94\% \pm 1$, was achieved by using 5 g of EAFD sorbent. The results obtained from this research suggest that application of EAFD can be effective for removal of antibiotics from contaminated water.

Keywords: Removal; Ciprofloxacin; EAFD; Contaminate

arezoo.mhdkh@gmail.com

مطالعه ی برهمکنش دوده، آنتی اکسیدان و نانوکلی در پایداری حرارتی کامپوزیت های پلی اتیلن سنگین

آلاله واقف کوهی^{۱*}، احمد دادوند کوهی^۲

- ۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.
۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

چکیده: در این پژوهش پایداری حرارتی پلی اتیلن سنگین (HDPE)، با افزودن افزودنی هایی از قبیل دوده (Carbon black N- ۵۵۰)، آنتی اکسیدان فنلی استتار شده نوع اول (Irganox1010) و نانورُس (Closite15A) توسط دستگاه (DSC Differential Scanning Calorimetry) و آزمون زمان القای اکسایش (Oxidation induction time, OIT) در حضور جریان نیتروژن و اکسیژن، بررسی گردید. تعداد ۲۰ آزمایش و ترکیب درصد نمونه ها با استفاده از نرم افزار Design Expert ۷ و با استفاده از روش مکعب مرکزی (Central composite design, CCD) طراحی شد و تاثیر پارامترهای اصلی و برهم کنش این سه افزودنی به منظور دستیابی به بهترین ترکیب درصد، مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج آزمون پراکنندگی (ANOVA) نشان داد که پارامترهای آنتی اکسیدان، کربن بلک، نانورُس و برهم کنشهای آنتی اکسیدان-نانورس و آنتی اکسیدان-کربن بلک در مقادیر پایداری حرارتی به صورت معناداری تاثیر گذارند. در نهایت بهترین ترکیب درصد به منظور رسیدن به پایداری حرارتی ۶۰ دقیقه برای آنتی اکسیدان، دوده، و نانورس به ترتیب ۰٫۲۶٪، ۲٫۲۱٪، ۴٫۶۹٪ بدست آمد.

واژه های کلیدی: پایداری حرارتی، نانوکامپوزیت، پلی اتیلن، دوده، آنتی اکسیدان، نانورُس

مقدمه

پلی اتیلنی امروزی برای استفاده در شرایط کاری سخت تر، از جمله لوله های تحت فشار آب و گاز، محفظه های دفن زباله، تانکرهای سوخت خودرو و سایر کاربردهای مورد نیاز به خوبی طراحی شده اند [1].

غالباً پلیمرها به تنهایی مصرفی ندارند و جهت بهبود خواص پلیمرها و ازدیاد طول عمر مواد مختلفی به آن ها افزوده می شوند. این مواد را افزودنی ها می گویند و هر کدام خواص ویژه ای دارند که بدون این مواد، کاربرد پلیمرها عملی نخواهد بود. انتخاب هر افزودنی، با توجه به ساختمان شیمیایی و فیزیکی

استفاده از پلی اتیلن از زمان کشف آن در سال ۱۹۳۳ تاکنون در حال افزایش بوده و این ماده به یکی از پرکاربردترین و شناخته شده ترین مواد خام گرمانرم بدل شده است. این ماده پلاستیکی منحصر به فرد کاربرد وسیعی دارد که بیانگر انطباق پذیری آن با شرایط کاری مختلف است. کاربرد اولیه پلی اتیلن به عنوان جایگزینی برای لاستیک در عایق های الکتریکی، در طی جنگ جهانی دوم بود. از آن زمان، پلی اتیلن به یکی از پر کاربردترین گرمانرم های جهان تبدیل شده است. رزین های

* Email: alalehvaghef22@gmail.com

مورد آزمایش برای محافظت پلی اتیلن از ماورابنفش اضافه کردند. آنها یافتند که کربن بلک با آنتی اکسیدان بر همکنش دارد و برهمکنش آنها ممکن است به صورت هم افزایی و یا رقابت آمیز باشد [۸].

بنابراین با توجه به تاثیرات مهمی که افزودنی های آنتی اکسیدان، کربن بلک و نانورس در پایداری حرارتی کامپوزیت های پلی اتیلن و همینطور خواص رئولوژیکی و مکانیکی آن ها دارند؛ مطالعه و بررسی این افزودنی ها و انتخاب بهترین ترکیب درصد آنها، برای حصول کیفیت مطلوب تر در محصولات نهایی دارای اهمیت است.

بخش تجربی

در این پژوهش از پلی اتیلن سنگین (HDPE)، EX5، پتروشیمی مارون، ایران؛ آنتی اکسیدان Irganox® 1010 شرکت Ciba استرالیا؛ دوده صنعتی N-550 شرکت پارس ایران؛ نانورس مونت موری لونیت Cloisite®15A شرکت Southern Clay products آمریکا و از پلی اتیلن مالئیکه Fusabond® شرکت DuPont کانادا نیز برای اختلاط بهتر نانورس و پلی اتیلن استفاده شد.

طراحی آزمایشات با نرم افزار Design Expert7 و با استفاده از روش CCD انجام گرفت. بازه های آنتی اکسیدان، کربن بلک و نانورس به ترتیب ۰،۵٪، ۰،۴٪، ۰،۶٪-۰ استفاده شد. بر اساس روش مذکور ۲۰ آزمایش طراحی شد که جدول ۱ ترکیب درصد ۲۰ آزمایش و مقادیر تست پایداری حرارتی آن ها را نشان می دهد. لازم به ذکر است که نقاط مرکزی ۶ بار مورد آزمایش قرار گرفت.

برای ساخت نمونه ها از روش ذوب استفاده شد. نمونه ها با استفاده از دستگاه Internal Mixer، شرکت Brabender آلمان، ساخته شدند. در ابتدا آنتی اکسیدان و پلی اتیلن در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد، و دور موتور 70rpm به مدت ۳ دقیقه مخلوط شدند و سپس بقیه ی مواد از قبیل دوده، نانورس و پلی اتیلن مالئیکه به مخلوط اولیه افزوده شد و به مدت ۱۷ دقیقه ی دیگر اختلاط انجام گرفت.

پلیمر و حیطة کاربرد آن پلیمر، متفاوت خواهد بود [2].

نانورس، یکی از این افزودنی های مورد استفاده در صنعت کامپوزیتهای پلیمری است. اولین بار از نانورس به عنوان پرکننده در سال ۱۹۹۳ استفاده شد و بعد از آن از نانورس به عنوان یک پرکننده رایج در پلیمرها به عنوان بهبود دهنده ی خواص مکانیکی گرمایی و خواص ممانعتی استفاده شد. بسیاری از پژوهش های حاضر در نانوکامپوزیت های پلیمری بر روی مورفولوژی مشخصه های ساختاری و عملکرد مکانیکی آن ها تمرکز کرده است. بنابراین با توجه به گسترش روزافزون نانوکامپوزیت ها، مطالعه ی رفتار حرارتی آن ها، برای ساخت محصولات بهتر، مورد توجه قرار گرفته است [۳].

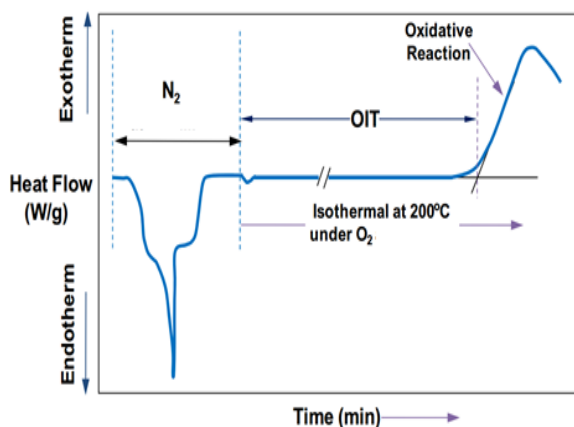
اولنیک و همکاران، تاثیر خاک رس معدنی بر روی تخریب حرارتی پلی الفین ها (پلی اتیلن و پلی پروپیلن) را بررسی کردند. آن ها نشان دادند که پایداری حرارتی نانوکامپوزیت های پلی اتیلن و پلی پروپیلن با بارگذاری ۵٪ نانوخاک رس بهبود می یابد [۴]. چنگ و همکاران، تاثیر جهت گیری نانورس بر پایداری حرارتی کامپوزیت های نانورس/پلی اتیلن بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که حضور ۴٪ نانوکلی در سطح نمونه ها، سبب تسریع عملکرد آنتی اکسیدان می شود [۵].

فیز و همکاران نیز آزمایش های (۱) زمان القای اکسایش با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی و (۲) آنالیز پایداری با کروماتوگرافی مایع بر روی پلی اتیلن نیمه سنگین، با مقادیر مختلف Irganox1010 و Irgafos168 و کربن بلک را انجام دادند. آن ها یافتند که افزودن دوده به پلی اتیلن نیمه سنگین پایداری را افزایش داده و سبب کاهش تغییرات OIT می شود [۹].

وانگ و همکاران رفتار تخلیه دو نوع آنتی اکسیدان فنلی استار شده Irganox1010 و Irganox1076 را در کامپوزیت پلی اتیلن با دانسیته متوسط (MDPE) و نانورس با قرار دادن نمونه ها در یک اتمسفر اجباری در ۸۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار دادند. حضور ۴٪ نانورس، تخلیه ی هر دو نوع آنتی اکسیدان، به خصوص در سطحشان را تسریع کرد [۷]. همینطور وانگ و هواسون کربن بلک (CB) را به نمونه ی

جدول ۱- فرمولاسیون نمونه ها و جواب تست های OIT (min)

شماره نمونه	آنتی اکسیدان (%)	کربن بلک (%)	نانورس (%)	پایداری حرارتی (min)
	A	B	C	OIT
1	1/0	81/0	1/22	3
2	25/0	0	3	31
3	4/0	81/0	1/22	70
4	4/0	19/3	4/78	135
5	0	2	3	5
6	25/0	2	3	48
7	1/0	81/0	4/78	5
8	4/0	81/0	4/78	120
9	1/0	19/3	4/78	6
10	25/0	2	0	20
11	4/0	3/19	1/22	92
12	1/0	3/19	1/22	4
13	25/0	2	6	62
14	5/0	2	3	150
15	25/0	4	3	35
16	25/0	2	3	40
17	25/0	2	3	39
18	25/0	2	3	42
19	25/0	2	3	45
20	25/0	2	3	42



شکل ۱- گراف اندازه گیری پایداری حرارتی با استفاده از تست پایداری حرارتی [7]

پایداری حرارتی یک فرمولاسیون پلیمری با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی برای اندازه گیری زمان القای اکسایش وقتی که تخریب حرارتی در مذاب رخ می دهد اندازه گیری می شود. شکل ۱ گراف نمودار OIT را نشان می دهد. این آزمون در دمای 200°C و در جریان نیتروژن و اکسیژن 50 ml/min انجام می گیرد. در ابتدا نمونه حاوی 0.15 mg پلی اتیلن تحت جریان نیتروژن تا دمای 200°C قرار گرفت و سپس با باز شدن جریان اکسیژن، آزمون تا هنگام اکسید شدن نمونه، ادامه پیدا کرد. نقاط مابین باز شدن جریان اکسیژن و اکسید شدن نمونه، مدت زمان پایداری حرارتی در مقابل اکسیژن را نشان می دهد [۱۱].

$$OIT = 42.56 + 47.07A + 3.35B + 12.27C + 4.38AB + 11.13AC - 0.87BC + 13.03A^2 - 2.70B^2 + 0.13C^2 \quad (1)$$

که در آن A نشانگر پارامتر آنتی اکسیدان، B نشانگر کربن بلک، C نشانگر نانورس، AB بر همکنش آنتی اکسیدان و کربن بلک، AC نشانگر برهمکنش آنتی اکسیدان و نانورس، BC نشانگر برهمکنش نانورس و کربن بلک، و هر کدام از A²، B² و C² اثر مجذور هر پارامتر (اثر سهمی وار هر پارامتر) است.

نتایج و بحث

جدول آنالیز پراکندگی (Analysis of Variance) که نرم افزار Design Expert7 طراحی کرده است در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، مقدار p-value مدل از اهمیت بالایی برخوردار بوده و از سوی دیگر مقدار P برای فقدان تناسب (lack of fit) دارای اهمیت نمی باشد که این موضوع درستی مدل بدست آمده از آزمون طراحی

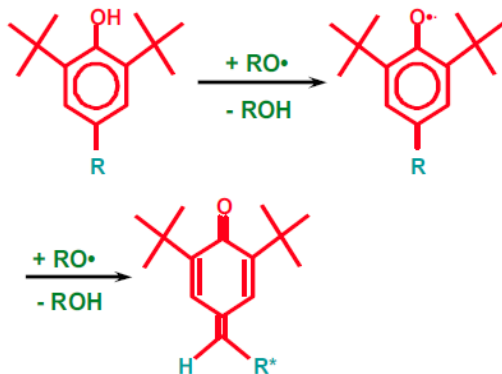
جدول ۲- آنالیز پراکندگی آزمایشهای انجام شده بر اساس روش CCD

	Sum of square	df	Mean square	F value	p-value	
Model	66711/36310	9	518568/4034	136.5168	0001/< 0	significant
A	91669/30260	1	91669/30260	1023.9441	0001/< 0	
B	1080408/153	1	1080408/153	5/1807445	0461/0	
C	691538/2057	1	691538/2057	69/626482	0001/< 0	
AB	125/153	1	125/153	5/1813184	0461/0	
AC	125/990	1	125/990	33/503039	0002/0	
BC	125/6	1	125/6	0/2072527	6587/0	
A ²	846905/2447	1	846905/2447	82/828240	0001/< 0	
B ²	0767629/105	1	0767629/105	3/5555015	0887/0	
C ²	236816058/0	1	236816058/0	0/0080131	0/9304	
Residual	5328872/295	10	55328872/29			Not significant
Lack of Fit	1995539/240	5	03991078/48	4/3409557	0/0665	
Pure Error	33333333/55	5	06666667/11			
Cor Total	2/36606	19				

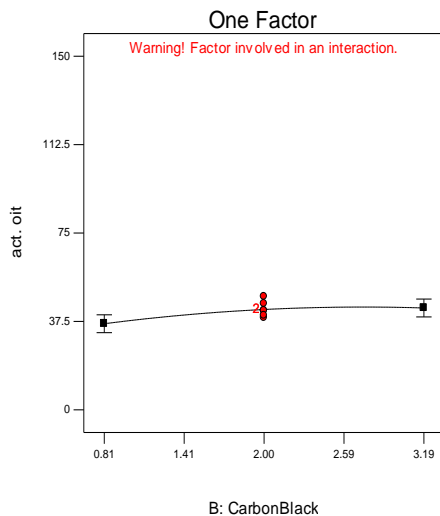
ضرایب و علامت ضرایب این معادله تأثیر تک پارامتری ها و دو پارامتری ها را بر روی مقادیر OIT نشان میدهد. در شکل 2 اثر آنتی اکسیدان بر روی پایداری حرارتی نشان داده شده است. افزودن یک آنتی اکسیدان به پلیمر، تخریب حرارتی آن را مهار می کند. اگر غلظت آنتی اکسیدان افزایش پیدا کند، شروع اکسیداسیون به تأخیر می افتد. باید توجه شود که بازده یک پایدار کننده به خواص شیمیایی آن بستگی دارد و بنابراین مقادیر OIT به نوع آنتی اکسیدانی که استفاده می شود بستگی دارد [۹].

آزمایش را نشان می دهد. در ستون p-value؛ هر یک از مقادیر کوچک تر از ۰/۰۵ اثرات موثر شناخته شده اند، در نتیجه در پارامترهای تکی، هر سه پارامتر آنتی اکسیدان، کربن بلک و نانورس موثر بوده، که اثرات آن ها با هم متفاوت می باشد و به ترتیب اثر آنتی اکسیدان، نانورس و سپس دوده بیشتر است. در مورد برهمکنشهای دو پارامتری نیز، آنتی اکسیدان-دوده و آنتی اکسیدان-نانورس موثر می باشند. همینطور معادله زیر بر اساس برازش داده های آزمایشگاهی و بر اساس مقادیر کد شده حاصل شد:

پیوندهای عرضی با زنجیره های الاستومتری، اکثر الاستومترها را تقویت می کنند [۲].

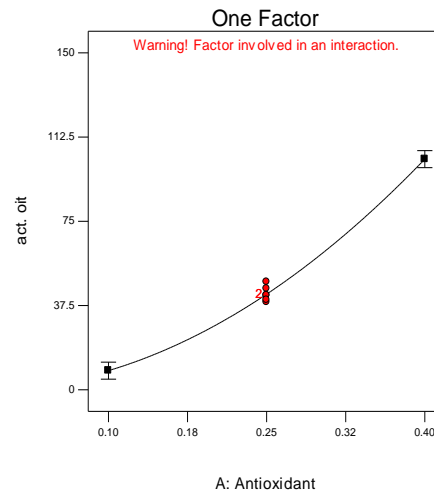


شکل ۳- نحوه عملکرد یک آنتی اکسیدان فنلی نوع اول بر پلی اتیلن [17].



شکل ۴- اثر کربن بلک بر پایداری حرارتی (B)

در شکل ۵ اثر حضور نانو رس بر روی پایداری حرارتی OIT نشان داده شده است. افزودن خیلی کمی از نانورس به ساختار پلیمر سبب بهبود خواص فیزیکی مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت ها می شود. نکته ی کلیدی در شکل گیری نانوکامپوزیت ها، پراکندگی اجزای نانو خاک رس در ماتریکس پلیمر است [۴].



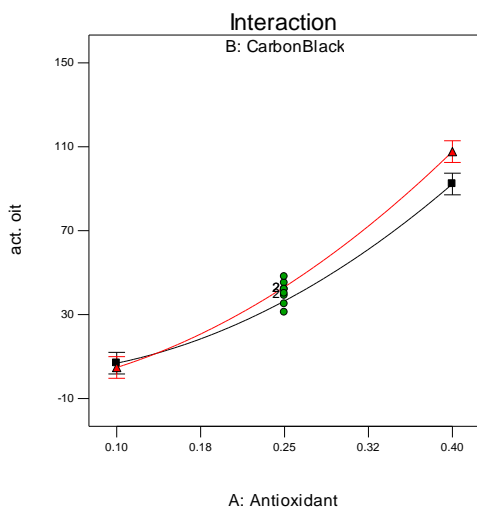
شکل ۲- اثر آنتی اکسیدان بر پایداری حرارتی (A)

آنتی اکسیدان ها بازدارنده های موثری هستند که از اکسیداسیون با اکسیژن مولکولی جلوگیری می کنند و در واقع موادی هستند که پلیمرها را در مقابل واکنش با اکسیداسیون جوی محافظت می کنند [۲]. به طور کلی ضد اکسنده ها به دو دسته اصلی تقسیم می شوند: ۱) ضد اکسنده های ختم کننده ی زنجیره یا آنتی اکسیدان های اولیه که فنل های ممانعت شده و آریل آمین های نوع دوم از این نوعند؛ ۲) آنتی اکسیدان های ثانویه. آنتی اکسیدان های نوع اول هیدروژن فعال خود را ($O-H$ و $N-H$) به رادیکال آزاد پلیمر می دهند و از اکسیداسیون آن جلوگیری می کنند. شکل ۳، عملکرد یک ضد اکسنده ی تک فنلی بر روی یک ساختار پلیمری را نشان می دهد [۲].

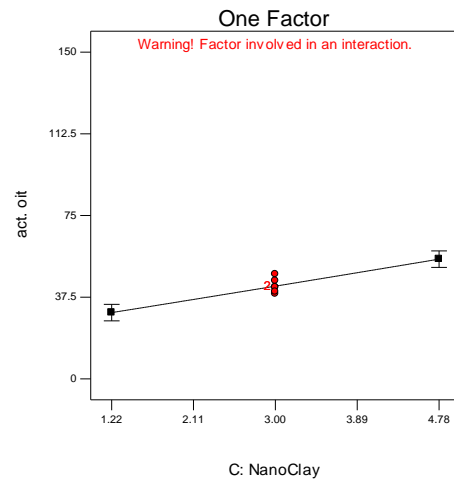
شکل ۴ اثر دوده بر روی پایداری حرارتی پلی اتیلن را نشان می دهد. با افزودن دوده پایداری حرارتی پلی اتیلن افزایش یافته است. دوده یک افزودنی پایدار کننده و تثبیت کننده در پلی الفین ها و دیگر پلیمرهاست. دوده به عنوان یک عملگر فیزیکی ساده و به عنوان جاذب UV، و یک گیرنده ی رادیکال و نابودگر زنجیره های رادیکال آزاد که واکنش اکسیداسیون از آن طریق انجام می گیرد، به کار می رود. بعضی از پرکننده ها با پلیمر پیوند شیمیایی تشکیل میدهند. دوده ها در اثر تشکیل

پایدار کننده ماورابنفش (دوده) نتیجه مهاجرت مولکول های آنتی اکسیدان از نواحی داخلی به سطح است. برهمکنش بین جایگاه فعال دوده و آنتی اکسیدان به این علت است که کربن بلک، آنتی اکسیدان را در سطح خودش جذب می کند و باعث کاهش تحرک آنتی اکسیدان شده و باعث می شود آنتی اکسیدان تاثیرگذاری کمتری داشته باشد که البته این موضوع به ساختار دوده نیز وابسته است [۹].

شکل ۷ اثر آنتی اکسیدان و نانوکلی (AC) را بر روی پایداری حرارتی نشان می دهد. برهمکنش آنتی اکسیدان-نانو رس در مقایسه با آنتی اکسیدان-کربن بلک، هم افزایی بیشتری بر روی پایداری حرارتی دارد. با مقایسه وجود نانورس به تنهایی و وجود آنتی اکسیدان-نانورس در می یابیم که نانو رس به تنهایی تاثیر گذار تر است زیرا در سیستم دوتایی آنتی اکسیدان-نانو رس به علت وجود رادیکال های آزاد موجود در نانورس سرعت اکسیداسیون افزایش یافته و به عبارتی این موضوع سبب تسریع رهايش آنتی اکسیدان شده که باعث می شود پایداری حرارتی در مقایسه با وقتی که در سیستم فقط عامل نانورس داریم؛ کاهش پیدا کند [۷]. این موضوع که هر کدام از پارامترهای B و C به تنهایی اثر مثبت بیشتری بر روی پایداری حرارتی در مقایسه با برهمکنش های دوتایی AB و یا AC دارند؛ در معادله (۱) به خوبی مشهود است.



شکل ۶- اثر آنتی اکسیدان و کربن بلک بر پایداری حرارتی (AB)



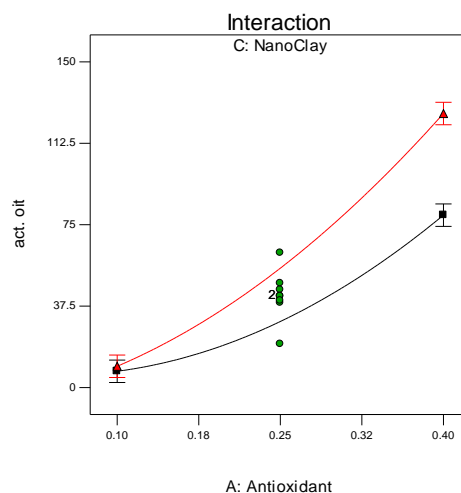
شکل ۵- اثر کربن بلک بر پایداری حرارتی (C)

افزودن خاک رس، پراکنش و بلورینگی را در کامپوزیت افزایش می دهد. نتایج رئولوژیکی نشان می دهد که با افزودن نانورس، ویسکوزیته نیز افزایش می یابد. تست های XRD هم نشان داده اند که پایدار کننده نانورس نقش مهمی را در لایه ای شدن رس در ماتریس پلی اتیلن ایفا می کند [۱۵]. مونت موری لونیت بسیار عریض و شدیداً یونی است. عریض بودن مونت موری لونیت به این معناست که هر ذره، مساحت بسیار بالایی دارد و باعث برهم کنش قوی تر ذره با ماتریس پلی اتیلن می شود [16].

مونت موری لونیت در یک شبکه یونی محصور شده است. ترکیبات قطبی، مانند مونت موری لونیت، آسان تر و با شدت نسبتاً بالایی با مواد قطبی دیگر آمیخته می شود [۱۵]. در ساختار مونت موری لونیت بارهای منفی درون لایه های بلوری و کاتیون های مثبتی مانند Na^+ ، K^+ ، و... در فواصل بین لایه ها قرار دارند. به طور کلی وجود کاتیون ها امکان انجام فرایند تعویض کاتیون را موجب می شود. فرایند تعویض کاتیون برای مونت موری لونیت به راحتی قابل انجام است و همین امر باعث شده که نقش مهمی در تهیه نانو کامپوزیت های پلیمری داشته باشد [۱۶].

شکل 6 اثر آنتی اکسیدان و کربن بلک (AB)؛ را بر روی پایداری حرارتی نشان می دهد. سینرژی بین آنتی اکسیدان و

اکسیدان کامپوزیت پلی اتیلن دارای پایداری حرارتی کافی نمی باشد. علاوه بر این نتیجه گرفته شد که وجود آنتی اکسیدان ثانویه Iragafos 168 (که پلی اتیلن EX5 از ابتدا حاوی آن بود) به تنهایی در پایداری حرارتی موثر نیست؛ و باید در کامپوزیت مورد نظر ترکیب درصدی از Irganox 1010 که یک آنتی اکسیدان فنلی نوع اول است، نیز وجود داشته باشد. در نهایت با بهینه سازی نمونه های مورد آزمایش با استفاده از نرم افزار Design Expert 7 به منظور رسیدن به پایداری حرارتی ۶۰ دقیقه؛ ترکیب درصدهای ۰٫۲۶٪، ۲٫۲۱٪، ۴٫۶۹٪ برای آنتی اکسیدان، کربن بلک، و نانورس انتخاب شد.



شکل ۷- اثر آنتی اکسیدان و نانوکلی بر پایداری حرارتی (AC)

منابع

- [1] رادوزسکی تونی، آوند پلاست کرمان (۱۳۹۳)، راهنمای جامع لوله های پلی اتیلن، انتشارات دریچه نو، تهران.
- [2] رفیعی فنود محمد حسین (۱۳۷۶)، تکنولوژی پلیمرها، نشر نی، تهران.
- [3] حدادی اصل وحید (۱۳۸۹)، مقدمه ای بر کاربرد نانو فناوری در پلیمرها، نشر پژوهشگاه صنعت نفت، تهران.
- [4] Olewnik, E., Garman, K., Czerwinski, W., (2010), "Thermal properties of new composites based on nanoclay, polyethylene and polypropylene", J Therm Anal Calorim, 101, pp 323-329.
- [5] Cheng, S., Cairncross, R., Hsuan, Y., Y. Li, C., (2013), "Clay orientation effect on the thermal stability of polyethylene nanoclay nanocomposites" Polymer, 54, pp 5016-5023.
- [6] Al-Juhani, A., (2015), "Rheology, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Maleated Polyethylene Filled with Nanoclays", Journal of Nano materials, pp1-11.
- [7] Wong, W., Cheng, S., Y.Li, C., Iftexhar, A., Cairncross, R., Hsuan, Y., (2012), "Depletion mechanism of antioxidants in MDPE-clay nanocomposites under thermal aging", Polymer Degradation and Stability, 97, pp 192-199.
- [8] Wong, W., Hsuan, Y., (2014), "Interaction of antioxidants with carbon black in polyethylene using oxidative induction time methods", Geotextiles and Geomembranes, 42, pp 641-647.
- [9] Phease, T.L., Billingham, N.C., Bigger, S.W., (2000), "The effect of carbon black on the oxidative induction time of medium-density polyethylene", polymer, 41, pp 9123-9130.

بهینه سازی با استفاده از نرم افزار Design Exper7 و روش CCD برای ۲۰ نمونه ی موجود به منظور دستیابی به پایداری حرارتی ۶۰ دقیقه انجام شد. در نهایت نتیجه گرفته شد که ترکیب درصد ۰٫۲۶٪، ۲٫۲۱٪، ۴٫۶۹٪ به ترتیب برای آنتی اکسیدان، کربن بلک، و نانورس بهینه ترین حالت ممکن برای پایداری حرارتی را نتیجه می دهد.

نتیجه گیری

در این پژوهش پایداری حرارتی ۲۰ نمونه با ترکیب درصد های مختلف آنتی اکسیدان، کربن بلک و نانورس که با استفاده از نرم افزار Design Expert 7 و روش CCD طراحی شده و با دستگاه مخلوط کن داخلی Brabender ساخته شده بودند، با استفاده از آزمون OIT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون پراکندگی نشان داد که هر کدام از افزودنی های اصلی به صورت معناداری بر روی پایداری حرارتی موثرند، اما تاثیر هر پارامتر از دیگری متفاوت می باشد. همینطور در بر هم کنش های دوتایی، تاثیر آنتی اکسیدان و نانورس (AC) بیشتر از آنتی اکسیدان و دوده (AB) بوده و کربن بلک و نانورس (BC) فاقد اثر گذاری است. همینطور مشخص شد که کربن بلک و نانورس اگرچه در پایداری حرارتی موثرند؛ اما بدون وجود آنتی

[10] Khederlou, Kh., Bagherib, R., Shojaei, A., (2014), "A mathematical method for XRD pattern interpretation in clay containing nanocomposites", Applied Surface Science, 318, pp 90-94.

[11] ISIRI 7186-6.

[12] صمدی مسعود، مقدم نوید، مختاری حسینی زهرا (مهر) (۱۳۹۱)، "نانو مونت موری لونیت، خواص و کاربردها"، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، صص ۱-۱۱.

[13] دادفر سید محمدرضا، رضانی سعادت آبادی احمد (۱۳۸۶)، "ساخت و بررسی خواص نفوذ ناپذیری فیلم های نانوکامپوزیتی اتیلن ونیل-استاتلی اتیلن سنگین-نانورس"، دومین همایش دانشجویی فناوری نانو، دانشگاه کاشان، صص ۱-۵.

[14] Vishnu, V., R.S.Rajeev, M.A.Joseph (2015), "Effect of Nanoclay on the Structure and Properties of High Density Polyethylene", Composite, 2(3), pp 6-11.

[15] عباسی علی، نانوکامپوزیت ها؛ انواع، کاربردها و بازار (۱۳۹۰)، شرکت توسعه فناوری مهر ویژن، ستاد ویژه فناور نانو.

[16] Jordens, K., (1999), "Hybrid inorganic-organic materials", Ph.D Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg.

[17] Gugumus, F., (1990), "Plastic Additives", Chapter 1:3rd Ed., Hanser Publisher, New York.

[18] Tupý, M., Tesaříková-Svobodová, A., Měřínská, D., Petránek, V., (2014), International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 8(11), pp .1234-1237.

Study on interaction of carbon black, antioxidant and nanoclay in thermal stability of high density polyethylene composites

Alaleh Vaghef Koodehi^a, Ahmad Dadvand Koochi^{b*}

^aChemical engineering groupe, Faculty of Engineering, university Of Guilan, Rasht, Iran.

^b Assistant Professor of chemical engineering groupe, Faculty of Engineering, University Of Guilan, Rasht, Iran.

Abstract:

in this study; thermal stability of high density polyethylene(HDPE) with additives such as carbon black(N-550), primary hindered phenolic antioxidant (Irganox1010) and nanoclay (closite 15A) by DSC instrument (differential scanning calorimetry) and OIT test (Oxidation Induction Time) in flow of oxygen and nitrogen was investigated. 20 experiments and their percent composition were designed with central composite design (CCD) method by Design expert software, and the effect of these 3 main parameters and their interactions were analyzed to achieve the best composition. Analysis of variance (ANOVA) determined that antioxidant, carbon black, nanoclay and in tow-term interactions; antioxidant-nanoclay and antioxidant-carbon black are significant effects on thermal stability. Finally, it was found that the best percent composition to achieve 60 minutes thermal stability is 0.26%, 2.21%, 4.69% for antioxidant, carbon black and nanoclay, respectively.

Keywords: thermal stability, nanocomposite, polyethylene, carbon black, antioxidant, nanoclay

*Corresponding author: alalehvaghef22@gmail.com

جذب سطحی رنگ قرمز اسیدی ۸۸ از محیط آبی توسط پسماند دانه کنجد طلایی

ایرانی

محمود زارعی*^۱، ابوالفضل احمدی صومعه^۱، سخاء پژهان فر^۱

۱- آزمایشگاه پژوهشی پالایش محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز.

چکیده: پیشرفت ها و توسعه جوامع انسانی همزمان با افزایش نیاز انسان به صنایع مختلف، باعث آلودگی محیط زیست و مخصوصاً محیط های آبی شده است. گروهی از این آلاینده ها رنگهای آلی می باشند. جذب سطحی یکی از فرایندهای مهم در حذف رنگ از پساب ها می باشد. در این تحقیق توانایی جذب سطحی رنگ پر کاربرد قرمز اسیدی ۸۸ از محیط آبی توسط پسماند دانه کنجد طلایی ایرانی پس از روغن گیری، در شرایط مختلف اعم از تغییر در مقادیر pH اولیه محلول، جرم اولیه جاذب، غلظت اولیه محلول رنگ و مدت زمان تماس جاذب و رنگ در دمای آزمایشگاه مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می دهد که با افزایش جرم جاذب و کاهش غلظت اولیه رنگ، مقدار بازده جذب افزایش می یابد. همچنین مشاهده گردید که در pH های نسبتاً اسیدی راندمان جذب افزایش می یابد. افزایش زمان تماس جاذب و رنگ نیز سبب افزایش بازده جذب می گردد. در نهایت نتیجه کلی این آزمایش نشان دهنده ی حذف رنگ قرمز اسیدی ۸۸ از محلول آبی توسط پسماند دانه کنجد طلایی ایرانی با بازده بالای ۹۰ درصد می باشد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، قرمز اسیدی ۸۸، پسماند کنجد طلایی ایرانی، تصفیه پساب، حذف رنگ

مقدمه

دسترس هستند که سالانه متجاوز از یک میلیون تن از آنها تولید و به نقاط مختلف دنیا ارسال میگردند [۱]. وجود رنگ در آب باعث کاهش نفوذ نور خورشید به داخل آن می شود که باعث کاهش میزان فتوسنتز و ایجاد مشکلات فراوان برای رشد موجودات آبی میگردد. همچنین رنگهای آلی بعد از ورود به محیط آبی با یونهای فلزی موجود در آن تشکیل ترکیبات شلاته می دهند که برای ماهیان و آبزیان بسیار خطرناک می باشد [۲]. رنگهای آلی اغلب جهش زا و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی و تجزیه نوری می باشند و میتوانند تحت شرایط بی هوازی تخریب شده و تبدیل به آمین های آروماتیک سرطانزا گردند [۳و۴]. ورود این رنگها به بدن باعث بروز علائمی مانند

آلودگی آب یکی از مهمترین مشکلات زیست محیطی است که زندگی بشر و موجودات زنده دیگر را تهدید می کند. آلاینده های مختلف از طرق متفاوت و بویژه از طریق ضایعات و پساب های صنایع، همه روزه به پیکره آبهای سطحی و زیر زمینی وارد می شوند.

از بارزترین مصادیق آلودگی آبها، آلودگی به مواد رنگی است که از مهمترین رنگها 'رنگهای آلی می باشند که مصرف گسترده ای در صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی 'چرم' کاغذ ' داروسازی ' آرایشی بهداشتی ' پلاستیک و ... دارند. حدود صد هزار عدد از رنگهای آلی سنتزی بصورت تجاری در

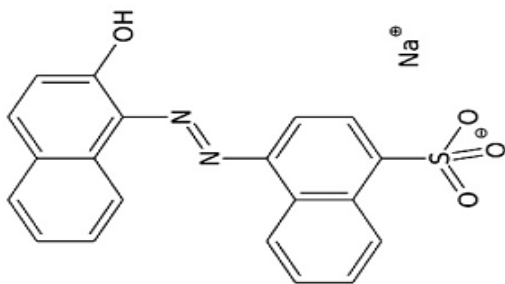
بخش تجربی

پسماند دانه کنجد طلایی ایرانی از مراکز روغن گیری در سطح شهر تبریز جمع آوری شد و پس از سه مرتبه جوشاندن در آب و یک مرحله اسید شویی، در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد بمدت ۴۸ ساعت خشک گردید و سپس کاملاً ساییده شده و برای انجام آزمایشات با ترازوی حساس توزین گردید. رنگ قرمز اسیدی، $C_{20}H_{13}N_2NaO_4S$, molar mass 400.38 g/mol، با ساختار مولکولی ارائه شده در شکل ۱. تهیه گردید و طول موج جذب بیشینه ی آن با دستگاه اسپکتروفتومتر،

UV.Vis, spectrophotometer, Jinan, Hanon, instrument

برابر ۵۰۷ nm تعیین شد. مقدار ۲۵۰ mL محلول مادر ۱۰۰۰

mg/L تهیه گردید و محلولهای بعدی با رقیق سازی و طبق رابطه ی هم ارزی از این محلول ساخته شد.



شکل ۱. ساختار مولکولی رنگ قرمز اسیدی ۸۸

آزمایش ها در دمای آزمایشگاه با دو استوانه مدرج به حجم ۴۰۰ mL که تا خط ۳۰۰ ml با محلول رنگ پر گردید و مقدار معینی از جاذب به مجموعه اضافه گردید، انجام شد. از دو همزن مغناطیسی با دور ۶۰۰ rpm جهت هم زدن محلول حاوی جاذب استفاده شد. نمونه برداری با فاصله زمانی معین و بعد از ته نشین شدن ذرات جاذب، از هر دو استوانه انجام گرفت و سپس با استفاده از سانتریفوژ، Shimifan.CE.148 محلول رنگ کاملاً از ذرات معلق جاذب جدا شده و با معدل گیری از نتیجه طیف جذبی، بازده جذب نمونه در زمانهای مختلف محاسبه گردید. pH محلولها با استفاده از محلولهای سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید ۰.۱ mol/l با pH متر، pH meter Metrohm, Switzerland تنظیم شد.

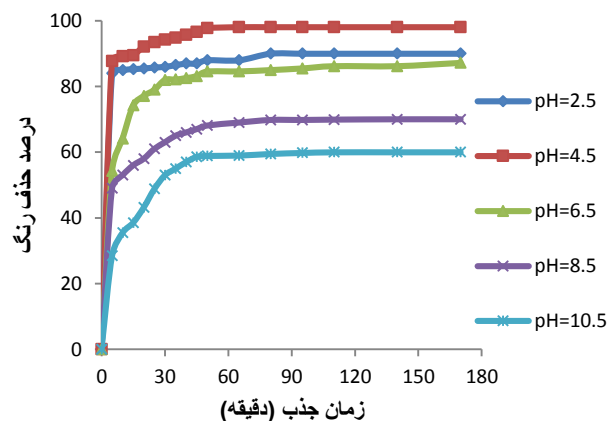
سردردهای شدید، تهوع، آسیب به کلیه، اسهال حاد، حساسیت و حتی از دست دادن مغز استخوان میگردد [۵]. تحقیقات نشان داده است که ۱۲٪ از رنگ مصرفی در صنایع نساجی به شکل پساب وارد فاضلاب کارخانه می گردد که ۲۰٪ آن حتی بعد از تصفیه به طبیعت وارد می شود [۶]. به دلیل اثرات بیماری زایی پسابهای آلوده به رنگ، حذف آنها از محیط آبی یکی از ضروریات داشتن محیط زیستی سالم بشمار می رود. البته روشهای مختلفی برای حذف رنگهای آلی از محیط آبی وجود دارد که استفاده از نانو کاتالیزورهای نوری 'فتوفتون' اوزوناسیون' صاف کردن' جذب با کربن فعال و تصفیه بیولوژیکی از روشهای معمول تصفیه این نوع پسابها می باشند [۷]. در سال های اخیر استفاده از جاذبهای ترکیب شده با مواد مغناطیسی، کاربرد گسترده ای یافته است که سرعت جذب رنگ آلی را افزایش داده و به آسانی قابل جداسازی از محیط آبی می باشد [۵]. البته برخی از روشهای مذکور، کارایی کمی دارند و یا از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند. جذب سطحی فرایندی است که در اثر نامتعادل بودن نیروهای سطحی در سطح مواد جاذب اتفاق می افتد. این فرایند توسط نیروهای فیزیکی مانند نیروی واندروالسی و همچنین پیوند های شیمیایی بوجود می آید. پسماند های گیاهی بدلیل فراوانی، ارزان و در دسترس بودن می توانند برای جذب سطحی رنگ از محیط های آبی در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرند. در این پژوهش توانایی پسماند دانه کنجد برای حذف رنگ قرمز اسیدی ۸۸ از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. کنجد گیاهی است علفی که بصورت گسترده در مناطق استوایی و مدیترانه ای به دلیل دانه خوراکی آن کشت میگردد. هرساله در جهان میلیونها تن دانه کنجد به دلیل خواص غذایی و دارویی آن تولید می شود. سرانه تولید کنجد در ایران دو برابر تولید جهانی و معادل ۱۱۰۰ کیلوگرم بر هکتار می باشد [۸]. به دلایل مذکور استفاده از پسماند دانه کنجد طلایی به دلیل فراوانی و ارزان بودن و توان بالای جذب رنگ قرمز اسیدی ۸۸، یک پیشنهاد مناسب برای حذف این رنگ از محیط های آبی می باشد.

نتایج و بحث

این پژوهش در دمای آزمایشگاه اثر تغییرات ۴ پارامتر غلظت اولیه رنگ، جرم جاذب، مدت زمان آزمایش و pH محلول را در بازه جذب بطور جداگانه مورد بررسی قرار می دهد.

تأثیر pH اولیه

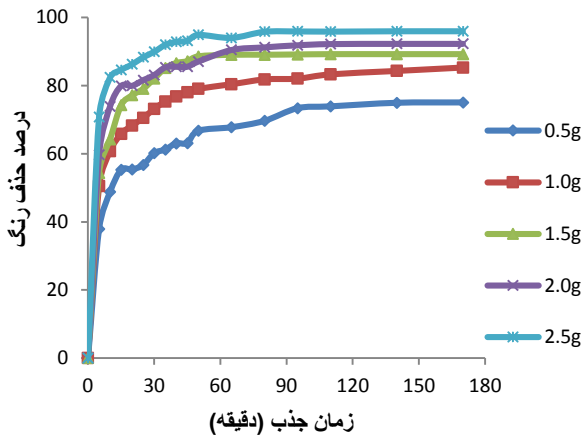
تحقیقات زیادی تأثیر pH اولیه را بر جذب سطحی تأیید کرده است. در این تحقیق محلولهای رنگی با غلظت اولیه ۵۰ mg/l در pH های ۲,۵، ۴,۵، ۶,۵، ۸,۵ و ۱۰,۵ تهیه گردید و جرم برابری از جاذب معادل با ۱,۵ گرم در محلولها وارد شد و با مطالعه طیف جذبی در زمانهای معین، همانگونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، در pH های اسیدی بازده جذب افزایش یافته و در pH ۴,۵ بیشترین بازده جذب مشاهده گردید.



شکل ۲. تأثیر pH اولیه در بازده جذب قرمز اسیدی ۸۸ با پسماند دانه کنجد طلایی

تأثیر جرم اولیه جاذب

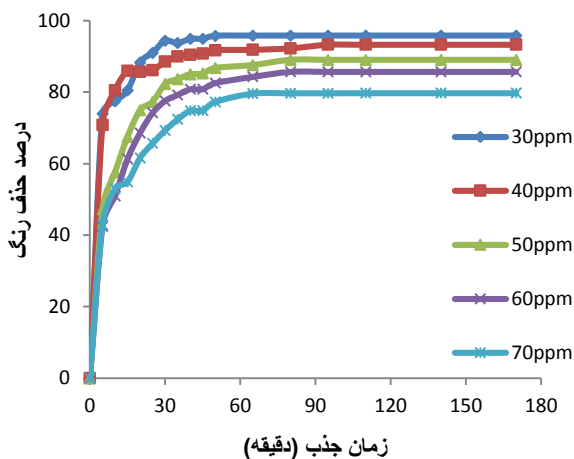
برای بررسی تأثیر تغییر جرم اولیه جاذب مقادیر متفاوتی از جاذب را در غلظت برابر از محلول رنگ معادل با ۵۰ mg/l در ۵ استوانه مجزا در pH برابر و معادل با ۶,۶ تهیه و مطابق بخش تجربی نمونه برداری انجام شد. نتایج نشان دهنده ی آن است که افزایش مقدار جاذب باعث افزایش بازده جذب می گردد که در شکل ۳ ارائه گردیده است.



شکل ۳. تأثیر جرم اولیه پسماند دانه کنجد طلایی در بازده جذب رنگ قرمز اسیدی ۸۸

تأثیر غلظت اولیه رنگ

برای کنترل تأثیر این پارامتر مقدار ۱,۵ گرم از جاذب در pH ۶,۶ در پنج استوانه مدرج و بصورت مجزا و حاوی غلظت های مختلف از محلول رنگ وارد و در فاصله زمانی معین، نمونه برداری انجام شد و بازده حذف رنگ محاسبه گردید. شکل ۴ بیانگر تأثیر غلظت رنگ در بازده حذف آن توسط جاذب می باشد. نتایج حاصل نشان می دهد که با کاهش غلظت رنگ بازده جذب آن توسط جاذب افزایش میابد.



شکل ۴. تأثیر غلظت رنگ قرمز اسیدی ۸۸ در بازده جذب با پسماند دانه کنجد طلایی

تأثیر مدت زمان آزمایش

برای بررسی تأثیر زمان در بازده جذب، پارامترهای جرم اولیه جاذب، ۱,۵ گرم و pH محلول ۶,۶ در نمودار ۴ و غلظت

reactive dye removal from aqueous solution. *J. of Desalination*, 261, 34-40. (2010)
[5]. Banerjee, S.S., Joshi, M.V., and Jayaram, R.V. (2006). "Effect of quaternary ammonium cations on dye sorption to fly ash from aqueous media." *J. of Colloid Interface Sci.*, 303, 477-483.

[۶]. ضیاپور، علیرضا؛ حمزه، یحیی؛ ابیض، علی؛ استفاده از پسماند سویا به عنوان جاذب رنگ اسید اورانژ ۷ از محلول آبی، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، ۱۳۹۱، (۲): ۲۹ تا ۳۸.

[7]. Ncibi M. C., Mhjob B., Seffen M., Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass *International. Envir. J. S. T.*, 2007, 4:433-440

[8]. Production of *sesamum indicum* in Iran

[Internet]. [updated 1396/4/10]. Available from:

<http://www.yjc.ir/fa/news/4648459>.

محلول، ۵۰ mg/l و pH محلول ۶٫۶ در شکل ۳ تثبیت شد. با بررسی این نمودارها معلوم می‌گردد که این جاذب در زمانهای طولانی‌تر مقدار بیشتری از رنگ قرمز اسیدی ۸۸ را جذب می‌کند و بازده حذف آن از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات، با افزایش جرم جاذب و کاهش غلظت اولیه رنگ، مقدار بازده جذب افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌گردد که در pH های نسبتاً اسیدی بازده جذب افزایش می‌یابد. افزایش زمان تماس جاذب و رنگ نیز سبب افزایش بازده جذب می‌گردد. این تحقیق نشان می‌دهد که پسماند دانه کنجد طلایی ایرانی می‌تواند بعنوان یک جاذب ارزان قیمت، سهل الوصول و کارآمد جهت حذف رنگ پر کاربرد قرمز اسیدی ۸۸ از پسابها و تصفیه آن به میزان بیش از ۹۰٪ استفاده گردد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و تشکر خود را از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

- [1]. Akar T. S., Usal R., Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies, *Chem. Engin. J.*, 2010, 162: 591-598.
- [2]. McKay G, Otterburn MS, Sweeney AG. The removal of colour from effluent using various adsorbents. III. Silica: rate process. *Water Res* 1980;14(1):15e20
- [3]. Noori Motlagh, Z., Darvishi, R., Shams Khoram Abadi, Gh., Ghodini, H., and Foroughi, M. (2012). "Study of the effective parameters on decolorization of methylene blue using UV radiation in the presence of immobilized catalyst." *Scientific J. of Ilam University of Medical Sciences*, 21, 36-46.
- [4]. Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., Chatsatapattayakul, N., Chairattananokorn, P., and Sananwai, N.. Alkaline treatment of biomass fly ash for

Adsorption of Acid Red 88 from aqueous solution on Iranian Golden Sesamum Indicum seed's waste

Mahmoud Zarei ^{a*}, Abolfazl Ahmadi Someh ^a, Sakha Pezhhanfar ^a

^aResearch Laboratory of Environmental Remediation, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

Concurrent with Human society development and increasing demands to various industries have led to environmental contamination and specially water contamination. An important group of these contaminants are organic dyes. Adsorption is an important process to remove dyes from waste water. In this study the ability of Sesamum Indicum seed's waste for adsorption of acid red 88 from contaminated waters was studied. The effect of different parameters like, pH, adsorption time, amount of adsorbent and dye concentration was checked. Dye removal efficiency increased as the amount of adsorbent and reaction time enhanced. Furthermore decreasing in initial dye concentration and pH caused increasing in adsorption efficiency. Finally the ability of Sesanun Indicum hull as an adsorption source was proved and the contaminated water was refined up to 90% by the mentioned adsorbent.

Keywords: Adsorption, Acid Red 88, Sesamum Indicum, waste water treatment □ Dye removal

*Corresponding author: mzarei@tabrizu.ac.ir

اکسایش تولوئن از فاز گازی بر روی نانو کاتالیزورهای اسپینلی

سپیده ناقل دانایی*، سید علی حسینی^۱، زهرا سلیمی

۱- دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده: تولوئن بعنوان یکی از مهم ترین آلاینده ها در صنایع مختلفی مانند پتروشیمی و رنگ مطرح می باشد. این ترکیب با تاثیر سمی بر سیستم تنفسی و عصبی شناخته شده است. از این رو یکی از تکنیکهای موثر در حذف ترکیبات آلی فرار هیدروکسیدهای کاتالیستی این ترکیبات می باشد. از مزایای مهم هیدروکسیدهای کاتالیستی در مقایسه با سایر روش ها می توان به انجام فرآیند در دمای پایین تر، مصرف انرژی کم تر و راندمان بالا اشاره کرد. در کار پژوهشی حاضر، که نانو ذرات BiFO/AGO به عنوان کاتالیست برای فرآیند اکسایش کاتالیستی تولوئن انتخاب و به روش هیدروترمال سنتز گردید. سپس ساختار نانو ذرات سنتزی با استفاده از تکنیک آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، جذب اشعه مادون قرمز (FT-IR)، پراکنش اشعه ایکس (XRD) جهت بررسی خواص کاتالیستی مورد ارزیابی قرار گرفتند. سپس به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-MS) آنالیز گردید. که اکسایش تولوئن با استفاده از این کاتالیست در محدوده دمایی ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی گراد و در شرایط ۲٪ وزنی کاتالیزور بازده ۸۸٪ را نشان می دهد. نانو کاتالیست BiFO/AGO ۱۰٪ نسبت به دیگر کاتالیست های مطالعه شده فعال تر است. برخلاف دما که تاثیر مثبتی در عملکرد کاتالیست دارد و بیشترین حذف تولوئن در بالاترین دمای مورد مطالعه مشاهده می شود

واژه های کلیدی: حذف ترکیبات آلی فرار-تولوئن- نانو کاتالیست- هیدروکسیدهای دولایه ای- گرافن اکسید

مقدمه

با اکسید های نیتروژن موجود در هوا در حضور تابش خورشید واکنش داده و تولید ازن می کنند. که طبق گزارشات آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، وجود آن در لایه های پایین تر بعثت تاثیر روی عملکرد ششها باعث ایجاد مشکلات تنفسی شده و سلامتی انسان را در معرض خطر قرار می دهد با توجه به مشکلاتی که ترکیبات آلی فرار بر روی محیط زیست و سلامتی انسان می گذارند، ضرورت دارد که از انتشار این ترکیبات به محیط زیست جلوگیری گردد [۱]. راه های کنترل ترکیبات آلی فرار: راه معمول برای کاهش اثرات تماس با این ترکیبات، رقیق

کاهش انتشار ترکیبات آلی فرار به هوا از ضروریات امروزی بشمار می رود، که ترکیبات آلی فرار (VOCs) هیدروکربن هایی هستند که در دما و فشار معمولی فشار بخار آنها بیشتر از ۱۰/۳ کیلو پاسکال می باشد و براحتی بخار می شوند. ترکیبات آلی فرار در اکثر حلال های مورد استفاده در صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی، حلالهای رقیق کننده، چربی زدا و پاک کننده، روان کننده و سوختهای مایع کاربرد دارند. این ترکیبات از آلاینده های مهم محیط زیست محسوب می شوند. برخی از ترکیبات آلی فرار

* نویسنده مسئول : sepidehdanayiii@gmail.com

برای اکسایش کاتالیستی (احتراق کاتالیستی و یا کاتالیستهای مورد استفاده در آگروز اتومبیلها) مورد استفاده قرار می گیرند زیرا این کاتالیست ها بیشتر باعث کاهش آلایندگی ها می شوند [۴]. اکسایش کاتالیستی ترکیبات آلی فرار (تولوئن) بر روی کاتالیستهای هیدروکسیدی دولایه دارای گرافن مطالعه شده است. نتایج مطالعات کاتالیستی نشان داده است که وارد شدن کاتالیست های هیدروکسیدی پروروی گرافن باعث افزایش فعالیت کاتالیستی کاتالیست جدید و افزایش انتخابگری کاتالیست نسبت به دی اکسید کربن شده است.

لذا ما نیز در این مطالعه از کاتالیست FiBO/RGO برای اکسایش تولوئن توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-MS) استفاده خواهیم نمود. و حذف بخار تولوئن از فاز گازی را مورد بررسی قرار می دهیم. [۴]

بخش تجربی

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه همچون تولوئن از شرکت مرک فراهم شد و نانو کاتالیست های هیدروکسیدی با توجه به مقالات مختلف مطالعه شده در آزمایشگاه تهیه گردید.

سنتز $\text{BiFeO}_3/\text{RGO}$ به روش هیدرترمال:

مواد مورد استفاده شامل نیترات آهن آبدار $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات بیسموت $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ و محلول آمونیاک (NH_4OH) برای تنظیم pH استفاده شد. (A) برای تهیه نانوذرات فریت بیسموت به روش هیدرترمال، مقادیر استوکیومتری از نیترات آهن و مواد مورد استفاده شامل نیترات آهن نیترات بیسموت به همراه ۵۰ گرم استون کرده اضافه و مخلوط را به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده و سپس گرافن تهیه شده را به محلول A می افزایم و برای کنترل فرایند رسوب شیمیایی، 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 را به ظرف منتقل

سازی آن ها با استفاده از سیستم تهویه می باشد. از جمله راه های مؤثر دیگر جهت کنترل VOC ها می توان به جذب سطحی، اکسیداسیون حرارتی یا کاتالیتیک، اکسیداسیون فتوکاتالیتیک و پلاسما اشاره کرد.

تولوئن و اتیل استات دو تا از مهم ترین حلالهای مورد استفاده در صنعت بوده و جز ترکیبات آلی فرار مهم بشمار می روند. این ترکیبات اغلب در صنایع رنگ، چاپ و صنایع دیگر کاربرد دارند. اتیل استات در جلادهنده ها، لاکها، خشکشویی ها، لک برها استفاده می شود. که توسط عوامل مختلف به محیط زیست وارد می شوند. اثرات این ترکیبات بر روی محیط زیست و سلامتی انسان باعث شده تا مقرراتی مبنی بر کاهش انتشار این ترکیبات به هوا اتخاذ شوند. بنابراین از روشهای تخریبی برای کاهش انتشار این ترکیبات به هوا استفاده می شود. که از بین روشهای تخریبی مورد استفاده، اکسایش کاتالیستی به علت دارا بودن یک سری از مزایا نسبت به سایر تکنیکهای آلی فرار مورد توجه قرار گرفته است و امروزه مطالعات گسترده ای در این مورد صورت می گیرد.

که در روش اکسایش کاتالیستی باید کاتالیست و مشخصات آن (ساختار، نوع سازنده ها، روش تهیه و غیره) در فرایند اکسایش کاتالیستی مهمترین نقش را روی راندمان کاتالیستی دارد.

کاتالیست های مورد استفاده در اکسایش کاتالیتیکی برای اکسایش ترکیبات آلی فرار عمدتاً به دو دسته تقسیم می شوند:

- فلزات نجیب تثبیت شده روی پایه مناسب [۲-۳]

- اکسید های فلزی فلزات واسطه نظیر کبالت، مس، آهن، نیکل

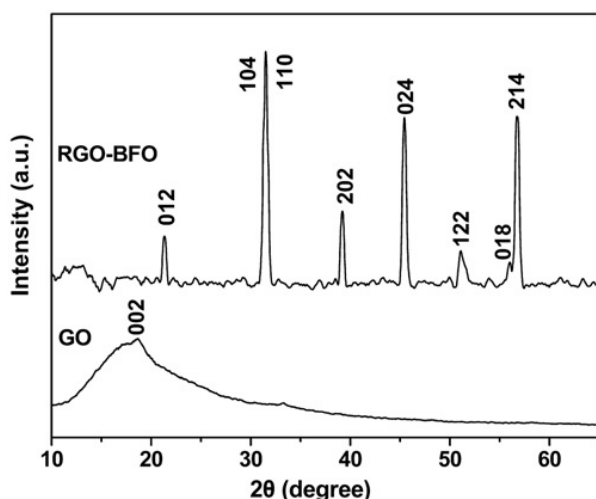
بطور کلی کاتالیست های فلزات نجیب نسبت به اکسید های فلزی و فلزات واسطه بسیار فعال تر می باشند. این کاتالیست ها نسبت به سایر کاتالیست ها ترکیبات آلی فرار را بطور کامل در دماهای پایین تری اکسید می کنند. از اینروست که غالباً از این کاتالیستها برای اکسایش کامل در دماهای پایین استفاده می شود. در واقع از بین فلزات نجیب، پلاتین و پالادیم بطور گسترده ای

که C_{in} غلظت آلاینده در ورودی به راکتور، C_{out} غلظت آلاینده در خروجی از راکتور می باشد.

نتایج و بحث

۱- آنالیز XRD

پراش اشعه ایکس (XRD) که از BFO-RGO تهیه شده است. که توسط شکل نشان داده شده اند. این کاملا واضح است که همه پیک های دارای پراکندگی RGO-BFO می تواند به یک منحنی تک فاز، که با پلی کریستالی از (110)/ (104), (012), (122), (024), (202) و (214)/ (018) است که پیک متعلق به پروسکایت های BFO منحرف شده از رهمویدرال می باشد. اگرچه هیچ الگوی معمولی از GO در منحنی RGO-BFO مشاهده نشده است. در GO ممکن است به این نکته اشاره شود که در زمان واکنش هیدروترمال به گرافن کاهش یافت، که ورق های GO کاهش یافته توسط مدل کریستال های نانو ذرات BFO پوشیده شده است. که منجر به ناپدید شدن پراکندگی قله پیک در قسمت GO پیک می شود.



شکل ۱- پراش اشعه ایکس در RGO-BFO و GO

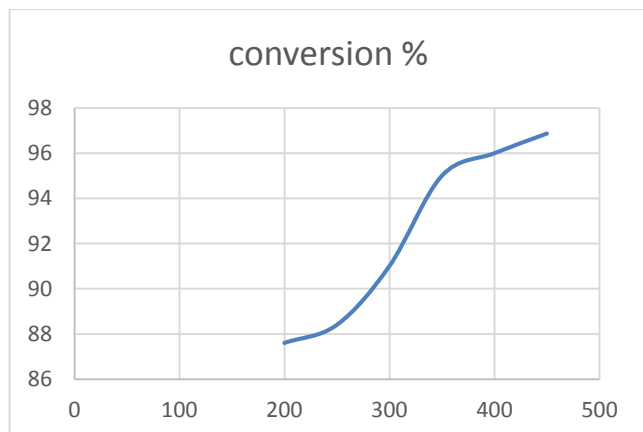
کرده و در ۴۰ میلی لیتر حل می کنیم. بعد از حل شدن توسط محلول NaOH قطره قطره به رسوب اضافه می کنیم تا PH به ۱۱ برسد و در نهایت محلول را به اتوکلاو منتقل کرده و در دمای ۱۴۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت در اون قرار داده و خشک می کنیم. فرایند اکسایش کاتالیتیکی به وسیله دستگاه کروماتوگرافی GC در بررسی فرایند اکسایش تولوئن که در داخل حمام یخ قرار دارد ریخته شد. گاز نیتروژن و با دبی معینی که مقدار آن توسط شیرهای سوزنی تنظیم گردید از داخل ترکیب آلی فرار توسط مولکولهای گازی نیتروژن حمل شده و وارد فاز گازی گردید. هوا نیز با دبی مشخص وارد محفظه اختلاط شده و در آنجا با گاز نیتروژن حامل ترکیب آلی فرار مخلوط شد. این مخلوط از روی مقدار معینی از کاتالیست پودر شکل که بصورت فیلم در داخل یک راکتور شیشه ای U شکل که در داخل یک کوره الکتریکی در دمای معینی قرار گرفته است عبور داده شد. لازم به ذکر است که در این مطالعه، مقدها= دار هر کاتالیست مورد استفاده برای هر بار اجرا ۰٫۲ گرم بود. و هر کاتالیست در دمایی بین ۲۰۰-۴۵۰ درجه سانتی گراد توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Shimadzu 2010 استفاده شد. برای این کار، در ابتدا ستون برای آنالیز ترکیبات مورد نظر تعیین شد. مناسبترین ستون از بین ستون های موجود، در دانشکده، که برای شناسایی ترکیبات مذکور تعیین شد، ستون CBP20 (id = 0.25mm , I = 25 m) می باشد. برنامه دمایی مناسب برای آنالیز ترکیبات مورد نظر داده شد. برای تزریق نمونه از سرنگ هامیلتون استفاده گردید و حجم نمونه تزریقی در هر بار تزریق ۰٫۲ میکرولیتر می باشد. جهت اندازه گیری دقیق از استاندارد داخلی استفاده گردید. نمونه های مربوطه آنالیز می گردد.

میزان تبدیل از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$X = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

۲- آنالیز TEM

کاتالیستی کاتالیست افزایش می یابد. میزان اثر مقدار BFO-RGO در دماهای پایین تر ۲۷۰ درجه سانتی گراد و دماهای بالاتر از ۴۷۰ تاثیر قابل توجهی روی میزان تبدیل تولوئن ندارد.



شکل ۳: تبدیل کاتالیستی تولوئن روی BFO-RGO در دماهای مختلف

نتیجه گیری

در این بخش به بررسی و ارزیابی نتایج حاصل از آنالیزهای کاتالیست و نتایج حاصل از آزمایش ها پرداخته می شود. تبدیل کاتالیستی تولوئن بر روی نانو ذرات هیدروکسید در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تبدیل کامل تولوئن بر روی این کاتالیست در دماهای حدود ۴۵۰ درجه سانتی گراد مشاهده گردید. همچنین نتایج بدست آمده در این مورد نیز افزایش میزان تبدیل تولوئن با افزایش دما مشاهده شد که مربوط به افزایش فعالیت کاتالیست با افزایش دما می باشد.

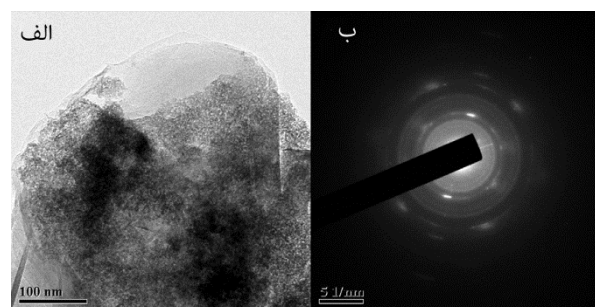
تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه ارومیه و تبریز بخاطر حمایت های مالی تقدیر و تشکر می کند.

منابع

[1] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, Study of correlation between activity and structural properties of Cu-(Cr, Mn and Co)₂ nano mixed oxides in VOC combustion, Ceram Int. 6157-6163, 40

میکروسکوپ الکترونی انتقال دهنده (TEM) و انتخاب نواحی مختلف الکترونی (SAED) طبق شکل بدست آمده، که نانو کامپوزیت های RGO-BFO طبق شکل ۲ نمایش داده می شود. همانطور که طبق شکل از سمت الف دیده می شود. ورق گرافن نزدیک به شفاف (روشن) می شوند و به طور کامل و آراسته شده و همگن با BFO نانو ذرات که دارای قطره های چند نانومتری هستند، و همچنین این SAED (شکل ب) گرفته شده از نانو ذرات BFO دارای ساختار بلورین است. از نانو کامپوزیت اکسید فلز- گرافن طبق مطالعات، مکانیزم تشکیل را نشان می دهد. بنابراین این مسیر تشکیل به وسیله نانو کامپوزیت های BFO را داخل سفتی قرار می دهیم. ورق های GO ممکن است به عنوان تداخل و جذب پیشنهاد داده شوند. بیسموت و یون های آهن به لایه ای از ورقه های گرافن پس از هسته زدایی و رشد بلورهای BFO، منجر به لایه برداری از ورقه های GO می شود. ورقه های گرافن می تواند واکنش های هیدروترمال را کاهش دهد. شکل RGO-BFO نانو کامپوزیت های را همانند شکل ۱ به عنوان نمونه نشان می دهند.



شکل ۲: (الف) TEM - (ب) SAED شکل RGO-BFO

۳- آنالیز به وسیله دستگاه GC-MS

فعالیت کاتالیستی کاتالیست های با درصد های مختلفی از BFO-RGO برای بررسی میزان تبدیل تولوئن در دماهای مختلف مطالعه شد. نتایج این بررسی در نمودار ۳ مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیست، میزان تبدیل کاتالیستی تولوئن و در نتیجه فعالیت

[2] A. Jodaei, A. Niaei, D. Salari, Performance of nanostructure Fe-Ag-ZSM-5 catalysts for the catalytic oxidation of volatile organic compounds: Process optimization using response surface methodology, Korean J. Chem. Eng., 1665-1671, 28 (2011).

[3] J. Zhu, Q. Gao, Mesoporous MCo_2O_4 ($M = Cu, Mn$ and Ni) spinels: Structural replication, characterization and catalytic application in CO oxidation, Micropor Mesopor Mater., 124, 144-152 (2009)

حذف فوتوکاتالیزی آلاینده های آب در حضور نور مرئی توسط La_2TiMO_6 (M=Mn, Co,) و بررسی پارامترهای تهیه کاتالیزور

پروانه نخستین پناهی*، محمدحسین رسولی فرد، فاطمه حکمتی، سارا بابایی

دانشگاه زنجان-دانشکده علوم-گروه شیمی

چکیده: نانو اکسیدهای فلزی مختلط بر پایه لاتان-فلز واسطه به روش سل-ژل با استفاده از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز تهیه شدند. خصلت فوتوکاتالیزوری اکسیدهای فلزی مختلط تهیه شده در فرایند حذف آلاینده قرمز بازی تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد فعالیت دابل پروسکیت ها بیشتر از سینگل پروسکیت ها است. در ادامه تاثیر پارامترهای تهیه کاتالیزور روی خصلت فوتوکاتالیزوری دابل پروسکیت در حذف آلاینده قرمز بازی بررسی شده و نتایج نشان داد کاتالیزور La_2TiMnO_6 با نسبت اسیدسیتریک ۱ و دمای کلسیناسیون $750^\circ C$ بیشترین خصلت فوتوکاتالیزوری را در حذف آلاینده قرمز بازی دارا می باشد.

واژه های کلیدی: فوتوکاتالیزور، دابل پروسکیت، آلاینده آب

مقدمه

این روش ها، فرآیندهای اکسایش پیشرفته می باشند. به طور کلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته در برگیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آنها با روش های مختلف، رادیکال های فعال هیدروکسیل ($OH\cdot$) تولید می گردد. از آنجا که رادیکال های هیدروکسیل قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند، با سرعت بالا باعث تجزیه کامل اکثر آلاینده ها می شوند [۳]. در اکثر فرآیندهای اکسایش پیشرفته از تابش فرابنفش که از لامپ های فرابنفش ساطع می شود به عنوان منبع نور استفاده می شود. از آنجا که تابش اشعه فرابنفش تنها ۴٪ از نور خورشیدی که به زمین می رسد را تشکیل می دهد، بنابراین لازم است از فوتوکاتالیزورهایی که در محدوده ی نور مرئی فعال می باشند، استفاده کرد. اکسیدهای مختلط با ساختار پروسکیت

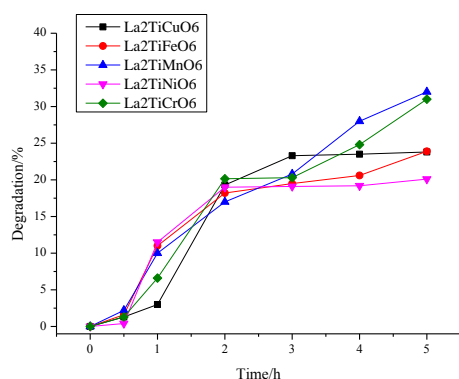
در دسترس بودن آب سالم و پاک یکی از مهم ترین مسائل پیش روی بشر می باشد. مواد رنگزای سنتزی به طور گسترده در بسیاری از صنایع استفاده می شود، به عنوان مثال در صنعت نساجی، چرم، تولید کاغذ، در صنعت مواد غذایی و همچنین در تولید مواد آرایشی کاربردهای فراوانی دارند. بسیاری از رنگ ها به دلیل داشتن ساختمان آروماتیکی، در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و همچنین می توانند میزان اکسیژن آب را کاهش دهند و موجب فعالیت باکتری های بی هوازی در آب گردند. بنابراین تصفیه پساب های رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط-زیست ضروری است [۲۱]. روش های تصفیه مختلفی برای حذف آلاینده ها از آب های آلوده گزارش شده است. از جمله

زده شد تا به تعادل برسد. سپس لامپ نور مرئی را روشن کرده تا نمونه تحت تابش نور مرئی قرار گیرد. در زمان‌های مختلف از سوسپانسیون مورد آزمایش توسط سرنگ نمونه برداری کرده و مقدار جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۳۱nm اندازه‌گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه بیرلامبرت و مقدار جذب اندازه‌گیری شده، غلظت باقیمانده قرمز بازی محاسبه گردید.

نتایج و بحث

بررسی فعالیت فوتوکاتالیزورها در حذف آلاینده

عملکرد دابل پروسکیت های تهیه شده در حذف آلاینده رنگی قرمز بازی تحت تابش نور مرئی در شکل ۱ نشان داده شده است. ملاحظه می شود دابل پروسکیت ها خصلت فوتوکاتالیزوری خوبی در نور مرئی از خود نشان می دهند و در بین دابل پروسکیت های لانتان-فلز واسطه، $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ بیشترین فعالیت را از خود نشان داد.



شکل ۱- تخریب فوتوکاتالیکی آلاینده قرمز بازی توسط دابل پروسکیت ها تحت تشعشع نور مرئی

برای مقایسه خصلت فوتوکاتالیزوری دابل پروسکیت با سینگل پروسکیت، سینگل پروسکیت های LaTiO_3 و LaMnO_3 نیز سنتز شده و خصلت فوتوکاتالیزوری آنها در حذف آلاینده قرمز بازی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.

(ABO_3) ، فوتوکاتالیزورهای فعال در نور مرئی می باشند و نتایج تحقیقات نشان داده است که کارایی فوتوکاتالیزوری دابل پروسکیت ها $(\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6)$ بخاطر سطح ویژه بالا، اندازه ذرات کوچک تر و مقدار بیشتر حفرات که بعنوان جاذب اکسیژن عمل می کنند، بیشتر از سینگل پروسکیت ها (ABO_3) می باشد [۴]. بنابراین در مقاله حاضر تلاش شده است که نانو اکسیدهای فلزی مختلط با ساختار دابل پروسکیت بر پایه لانتانیم - فلزات واسطه مانند تیتانیم، منگنز، آهن، و غیره $[\text{LaTiMO}_6 (\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \dots)]$ تهیه شوند و در مرحله بعد فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها جهت حذف ماده آلی رنگزا در حضور نور مرئی بررسی شده است.

بخش تجربی

تهیه نانوکاتالیزورها

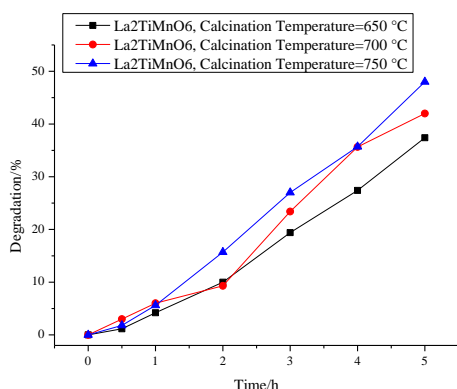
تمام مواد اولیه برای تهیه نانو کاتالیزورها با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد. نانو اکسیدهای فلزی مختلط بر پایه لانتانیم - فلز واسطه با ساختار دابل پروسکیت به روش سل - ژل نوع پچینی تهیه شدند. در این روش از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز و از اتیلن گلیکول به عنوان عامل واکنش استری شدن و پلیمریزاسیون استفاده می شود. پس از انحلال کامل مقدار معین نمک های فلزات در ۷۰ میلی لیتر آب مقطر، اسید سیتریک اضافه شده و در یک دمای مشخص توسط هم زن مغناطیسی هم زده می شود تا سوسپانسیون تغلیظ شده و پس از تشکیل ژل، عملیات خشک کردن، تجزیه ژل و کلسیناسیون ذرات جامد حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای 700°C انجام شد. [۵].

بررسی خصلت فوتوکاتالیزوری

خصلت فوتوکاتالیزوری دابل پروسکیت های تهیه شده در حذف آلاینده رنگی قرمز بازی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مقدار مورد نظر از دابل پروسکیت تهیه شده (300 ppm) به ظرف واکنش که حاوی محلول ماده رنگزای قرمزبازی با غلظت 15 ppm و حجم مشخص بود، منتقل شد و در حالی که لامپ خاموش است به مدت نیم ساعت به وسیله هم زن مغناطیسی هم

شکل ۳- تخریب فوتوکاتالیکی آلاینده قرمز بازی توسط کاتالیزور $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با نسبت های اسیدسیتریک متفاوت تحت تشعشع نور مرئی

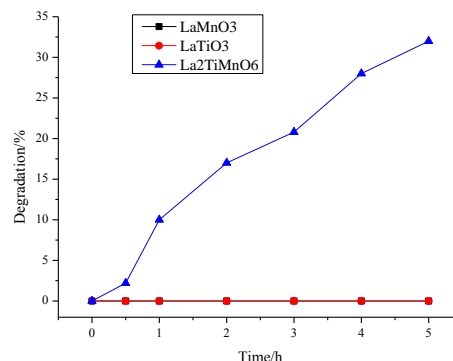
یکی از عواملی دیگری که می تواند بر روی فعالیت کاتالیزورها تاثیر گذار باشد، دمای کلسیناسیون می باشد. برای بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر خصلت فوتوکاتالیزوری، کاتالیزور $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با نسبت اسیدسیتریک ۱، در دماهای 650°C و 750°C کلسینه شد. شکل ۴ راندمان تخریب آلاینده قرمز بازی روی کاتالیزورهای $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با دماهای کلسیناسیون متفاوت را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دمای کلسیناسیون بخاطر افزایش درصد کریستالیت کاتالیزور، خصلت فوتوکاتالیزوری بهبود می یابد.



شکل ۴- تخریب فوتوکاتالیکی آلاینده قرمز بازی توسط کاتالیزور $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با دماهای کلسیناسیون متفاوت تحت تشعشع نور مرئی

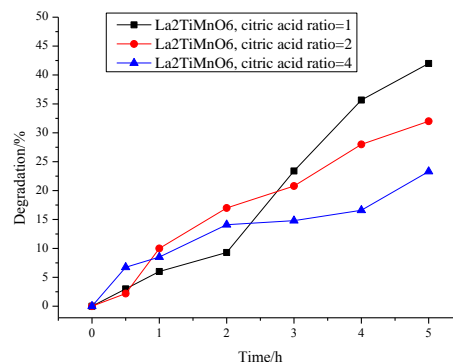
نتیجه گیری

نانو اکسیدهای فلزی مختلط (La_2TiMO_6 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \dots$) با روش سل-ژل تهیه شده و در فرایند حذف فوتوکاتالیکی آلاینده قرمز بازی تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که فعالیت دابل پروسکیت بیشتر از سینگل پروسکیت بوده و کاتالیزور $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ بیشترین خصلت فوتوکاتالیزوری را در حذف آلاینده قرمز بازی



شکل ۲- تخریب فوتوکاتالیکی آلاینده قرمز بازی توسط سینگل و دابل پروسکیت ها تحت تشعشع نور مرئی

مطابق شکل ۲، مشاهده می شود سینگل پروسکیت ها هیچ فعالیتی در حذف آلاینده قرمز بازی از خود نشان ندادند. در نهایت کاتالیزور $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ بعنوان کاتالیزور با بیشترین خصلت فوتو برای بررسی های بیشتر انتخاب شد. در مرحله بعد تاثیر برخی پارامترهای تهیه کاتالیزور مانند نسبت اسیدسیتریک به کل کاتیون ها و دمای کلسیناسیون روی خصلت فوتوکاتالیزوری بررسی شده است. شکل ۳ فعالیت فوتوکاتالیزوری $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با نسبت های اسیدسیتریک متفاوت را در تخریب آلاینده قرمز بازی نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود کاتالیزور $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با نسبت اسیدسیتریک ۱ بیشترین خصلت فوتوکاتالیزوری را از خود نشان داد.



از خود نشان داد. بررسی پارامترهای تهیه کاتالیزور نیز نشان داد که کاتالیزور $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با نسبت اسیدسیتریک ۱ و دمای کلسیناسیون ۷۵۰ بیشترین فعالیت را در حذف آلانده قرمز بازی دارا است (۴۷ درصد حذف طی ۵ ساعت).

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی این پروژه تشکر می کنند.

منابع

- [1] Matilainen, M. Sillanpa, H, Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Journal of Chemosphere*, **2010**, 80, 351-365.
- [2] chulska A,W, Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 36, 45-51.
- [3] Brillas, Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, J. Casado, Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**, 16,31-42.
- [4] Ruisheng H. Chun L. Xin W. Yan S. Haixia J, Haiquan S., Yulong Z. Photocatalytic activities of LaFeO_3 and $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ in p-chlorophenol degradation under visible light, *Catalysis Communications*, **2012**, 29, 35–39.
- [5] Mousavi, S, M., Niaei, A., Illán Gómez, M., Salari, D., Nakhostin Panahi, P., Abaladejo-Fuentes, V, Characterization and activity of alkaline earth metals loaded $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ (M = Mn, Fe) mixed oxides in catalytic reduction of NO. *Materials Chemistry and Physics* 143, **2014**, 921-928.

Photocatalytic degradation of water contaminants using La_2TiMO_6 (M=Mn, Co,) mixed oxides by visible light and study of catalyst preparation parameters

Parvaneh Nakhostin Panahi*, Mohammad Hosein Rasouli Fard, Fatemeh Hekmati, Sara Babayi
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract:

In this study, a series of photocatalysts La_2TiMO_6 (M=Mn, Co,) powders were successfully prepared using the sol-gel method. The photocatalytic activity of the prepared samples for degradation of basic red were tested by visible light. The photocatalytic results showed that double perovskite-type catalysts are more active than single perovskite-type. In addition, the impact of calcined temperature and citric acid ratio on the photocatalytic degradation of basic red were investigated. The best photocatalytic activity in the basic red degradation was found for the sample $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ with citric acid ratio one and calcined temperature 750 °C.

Keywords: Double perovskite; Photocatalytic degradation; basic red; visible light

*Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

سنتر و شناسایی نانوکاتالیست $\text{SiW}_{12}/\text{TiO}_2@CS$ و بررسی اثر کاتالیستی آن در گوگردزدایی اکسیداسیونی

محسن فریدونی^۱، زهرا شکری آغبلاغ^{۱*}، زهرا نوری^۱، پریسا افشاری^۲، محمد علی رضوانی^۱

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

چکیده: در این مقاله، پلی اکسومتالات $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW_{12}) بر سطح بسترهای تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) و کایتوسان (CS) به روش سل-ژل تثبیت شدند. کاتالیست سنتز شده $\text{SiW}_{12}/\text{TiO}_2@CS$ ($H_4SiW_{12}O_{40}/TiO_2@CS$) با استفاده از روش های مختلفی شامل طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه ($FT-IR$) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد شناسایی قرار گرفتند. فعالیت کاتالیستی $\text{SiW}_{12}/\text{TiO}_2@CS$ سنتز شده در گوگردزدایی از بنزین مورد بررسی قرار گرفت. پلی اکسومتالات ساپورت شده $H_4SiW_{12}O_{40}/TiO_2@CS$ بسیار فعالتر از پلی اکسومتالات ساپورت نشده می باشد. فرآیند گوگردزدایی با استفاده از کاتالیست $\text{SiW}_{12}/\text{TiO}_2@CS$ سنتز شده بسیار مقرون به صرفه بوده و دوستانه محیط زیست می باشد. بعلاوه مکانیسم احتمالی واکنش گوگردزدایی اکسایشی مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی، کاتالیست، پلی اکسومتالات.

مقدمه

این گازها با بخار آب داخل جو واکنش داده و به باران های اسیدی تبدیل می شوند که باعث اسیدی شدن خاک، و در نهایت منجر به از دست دادن جنگل و انواع دیگر آسیب های اکوسیستمی می شود [۴-۷]. همچنین دی اکسید گوگرد و دیگر آلاینده های احتراق مربوط به ترکیب های گوگرد دار حاوی سوخت منجر به نگرانی های زیست محیطی مانند مه دود، گرم شدن زمین و آب شده است [۸]. با توجه به مطالب ذکر شده، کاهش گوگرد در سوخت در صنعت نفت امری بسیار مهم می باشد. حذف ترکیب های حاوی گوگرد از نفت به منظور کاهش تولید گازهای گلخانه ای به طور کلی از وسایل نقلیه ای است که روز به روز در حال افزایش است. در صنعت جهت حذف گوگرد از روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) استفاده

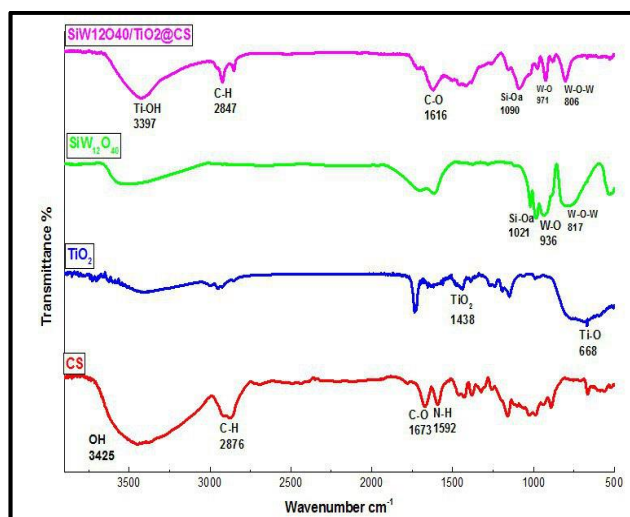
نفت خام، مخلوطی پیچیده از مایعات آلی است که بزرگترین منبع تولید انرژی بشمار می رود [۱]. بخش عمده ای از نفت خام، به عنوان سوخت (بنزین، دیزل و سوخت جت) در حمل و نقل استفاده می شود. نفت خام حاوی ترکیب های مختلف گوگردی در اشکال متفاوت می باشد که به چهار گروه اصلی طبقه بندی می شوند: ۱. مرکاپتانها، ۲. سولفیدها، ۳. دی سولفید و ۴. تیوفنها [۲]. ترکیب های گوگردی نامطلوب در فرایند پالایش که باعث غیر فعال کردن برخی کاتالیستهای مورد استفاده در پردازش نفت خام می شوند همچنین باعث مشکلات خوردگی در خطوط لوله، پمپاژ و تجهیزات تصفیه می شوند. به طور طبیعی ترکیب های گوگردی در سوخت منجر به انتشار گازهای اکسید گوگرد می شوند [۳].

نظر به خوبی انجام شود. بعد از گذشت ۶۰ دقیقه بنزین به دکانتر منتقل و برای جداسازی بهتر ترکیب‌های گوگردی اکسید شده، استونیتریل اضافه شد سپس به دقت تکان داده شد که دوفاز (قطبی-ناقطبی) کاملاً تشکیل شد. سپس فاز بالایی به عنوان بنزین گوگردزدایی شده جدا و مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

۱,۲. شناسایی کاتالیست سنتز شده:

در شکل ۱ طیف FT-IR مربوط به پلی اکسومتالات، تیتانیوم دی اکسید، کایتوسان و کاتالیست سنتز شده بررسی شده است. در IR کایتوسان پیکی که در ناحیه ۲۹۲۸ مشاهده شده است مربوط به ارتعاش کششی C-H می‌باشد. پیک پهنی که در ناحیه ۳۰۰۰ وجود دارد مربوط به ارتعاش کششی O-H است همچنین پیک‌های مشاهده شده در ۱۶۷۲ و ۱۵۹۳ مربوط به C=O و N-H می‌باشد. در طیف تیتانیوم دی اکسید پیک‌های مشاهده شده در ۱۴۳۷ مربوط به O-Ti-O و ۶۶۸ مربوط به Ti-O می‌باشد. همچنین پیک‌های مربوط به پلی اکسومتالات $SiW_{12}O_{40}$ در ناحیه ۱۰۲۱، ۹۲۴ و ۸۰۱ مشاهده می‌شود که متعلق به پیوندهای Si-O، W-O-W، W=O می‌باشند. در طیف IR نهایی مربوط به کاتالیست سنتز شده پیک‌هایی که مربوط مواد اولیه می‌باشد قابل مشاهده است.



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به مواد اولیه و کاتالیست سنتز شده.

با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی سائز و چگونگی سطح کاتالیست مشخص شد که در شکل ۲ آورده شده است و سائز نانو کاتالیست حدوداً ۶۰ نانومتر می‌باشد.

می‌شود. این واکنش در دما و فشار بسیار بالایی اتفاق می‌افتد، که موجب ایجاد هزینه بسیار بالایی در صنعت نفت شده و مقدار حذف گوگرد این روش نسبتاً پایین می‌باشد. به همین دلیل محققان به دنبال ایجاد و جایگزین کردن روشی اقتصادی در راستای حذف گوگرد می‌باشند. در سالهای اخیر به منظور حذف گوگرد از روش گوگردزدایی اکسایشی (ODS) استفاده شده که در شرایط محیطی ملایم (دما و فشار پایین) قابل انجام است و به لحاظ اقتصادی بسیار مقرون بصره می‌باشد. در مقاله حاضر گوگردزدایی اکسایشی در حضور کاتالیست هتروژن پلی اکسومتالات انجام گرفته است که قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در پایان واکنش میسر می‌شود.

بخش تجربی

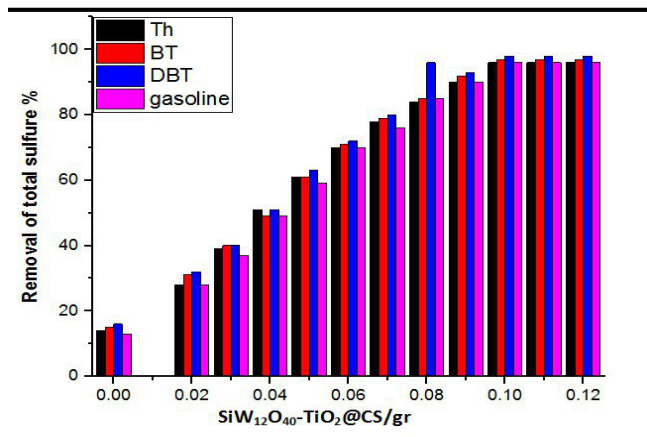
۱,۱. روش سنتز نانو کاتالیست $SiW_{12}O_{40}/TiO_2@CS$:

جهت سنتز کاتالیست مورد نظر روش سل ژل مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ۰,۰۵ گرم تیتانیوم دی اکسید در ۲۵ میلی لیتر استیک اسید ۲ درصد، و نیز در بشر جداگانه ای مقدار ۰,۰۵ گرم از کایتوسان در ۲۵ میلی لیتر استیک اسید ۲ درصد با استفاده از همزن مغناطیسی حل شد و محلولهای شفاف ژله ماندی حاصل گردید. بعد از مدت زمان ۳۰ دقیقه از هم زدن تیتانیوم دی اکسید در حلال استیک اسید، مقدار ۰,۰۵ گرم از پلی اکسومتالات مورد نظر به آرامی به آن اضافه شد. این عمل باعث شد پلی اکسومتالات به خوبی بر روی بستر تیتانیوم دی اکسید تثبیت شود. سپس ترکیب به دست آمده به آرامی و در مجاورت التراسونیک و حمام آب گرم به مدت ۶ دقیقه به محلول ژله ای کایتوسان اضافه شد. در پایان با استفاده از سانتریفیوژ رسوب سفید رنگ محلول بدست آمد و در آن قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

۲,۱. تست گوگردزدایی اکسیداسیونی از بنزین:

جهت انجام واکنش گوگردزدایی حجم ۵۰ میلی لیتر از بنزین در بالن و در حمام آب گرم قرار داده شد و در دمای ۳۰ °C ثابت شد، سپس کاتالیست سنتز شده و پراستیک اسید به بالن حاوی بنزین اضافه شد، کاتالیست در ۱۵ دقیقه و محلول اکسنده در ۶۰ دقیقه به آن اضافه شد و با همزن مغناطیسی مخلوط شد تا واکنش مورد

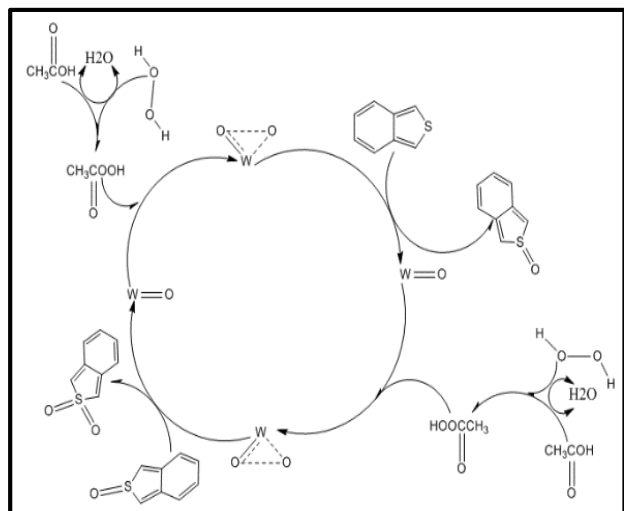
استفاده از کایتوسان و تیتانیوم دی اکسید به عنوان بستر دارای قابلیت پنج بار بازیافت بوده که می تواند در صنعت به جهت کاهش هزینه ها بسیار مورد استقبال قرار گیرد.



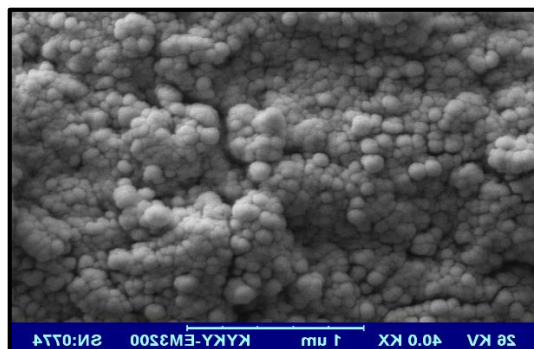
شکل ۳- اثر غلظت های مختلف کاتالیست بر گوگردزدایی

۴،۲ مکانیسم پیشنهادی:

از واکنش بین هیدروژن پراکسید که یک اسید معدنی است و اسید استیک که یک اسید آلی است منجر به ایجاد پراستیک اسید که دارای اکسیژن فعال است می شود که می تواند به راحتی در واکنش اکسیداسیون که دارای ترکیب های آلی می باشد اکسیژن خود را در اختیار پلی اکسومتالات قرار دهد. در این صورت در اثر به وجود آمدن حدواسط فعال، ترکیب های گوگرد در دو مرحله اکسید شده و به سولفو کساید و سولفون متناظرشان تبدیل شده و در فاز قطبی قرار می گیرند.



شکل ۴- مکانیسم پیشنهادی واکنش گوگردزدایی اکسایشی



شکل ۲- تصویر SEM کاتالیست سنتز شده.

۲،۲. نتایج تست گوگردزدایی با استفاده از کاتالیست سنتز شده: استفاده از کاتالیست باعث افزایش سرعت اکسیداسیون ترکیبات گوگردی بنزین توسط پراستیک اسید شده و در نتیجه موجب افزایش راندمان واکنش گوگردزدایی از بنزین تا ۹۷٪ شده است. در جدول ۱ اثر غلظت کاتالیست بر واکنش اکسیداسیون نشان داده شده که مقدار مریکاپتان پیش از گوگردزدایی ۹۹ ppm بوده که به ۳ ppm کاهش یافته است که با استفاده از فرمول ذیل مقدار حذف گوگرد محاسبه می شود.

$$\left(\frac{X_0 - X_t}{X_0} \right) \times 100$$

که در آن: X₀ مقدار کل گوگرد اولیه و X_t مقدار گوگرد پس انجام واکنش گوگردزدایی می باشد.

۲،۲. اثر غلظت کاتالیست بر گوگردزدایی اکسایشی:

غلظت کاتالیست یکی از پارامترهای مهم در بررسی واکنش گوگردزدایی بشمار می رود. در مقاله حاضر غلظت های مختلف بررسی مشخص شده است. طبق گزارش هایی که در جدول نشان داده شده است مقدار گرم های متفاوت بررسی شده که هر کدام از آنها موجب شده که مقدار متفاوتی از حذف گوگرد را داشته باشد که مناسب ترین مقدار برای اکسیداسیون ۰،۱ گرم از کاتالیست بوده که در بنزین ۹۶٪ حذف را در برداشته است.

۳،۲. بازیافت کاتالیست:

مقرون به صرفه بودن هزینه استفاده از کاتالیست در صنعت بسیار حائز اهمیت می باشد در این صورت کاتالیست هایی که دارای قابلیت بازیابی باشند بسیار مقرون به صرفه و مورد توجه قرار می گیرند، کاتالیست سنتز شده (SiW₁₂/TiO₂@CS) به دلیل

جدول ۱ - مشخصات سولفور قبل و بعد اکسیداسیون

Entry	Properties of gasoline	Unit	Method	Before ODS	After ODS
1	Total Sulfur by X-Ray	Wt. %	ASTM D 4294	0.4991	0.0142
2	Mercaptans	ppm	ASTM D 3227	97	3
3	Density by hydrometer @ 15 °C	g/ml	ASTM D 1298	0.7989	0.7987
4	Salt	(ptb)	ASTM D 3230	13	12
5	Water Content by distillation	vol. %	ASTM D 4006	Nil.	Nil.
	IBP	°C		49.4	49.1
	FBP			208.4	208.2
	10			68.1	67.9
6	Distillation	50	ASTM D 86	119.2	118.9
		90		186.9	186.7
		95		207.8	207.6

Peroxides in Diesel by Light Irradiation, *Energy & Fuels*, **2014**, 28: 5339-5344.

[2] Jiang Z., Lu H., Zhang Y., Li C., Oxidative Desulfurization of Fuel Oils, *Chinese Journal of Catalysis*, **2011**, 32: 707-715.

[3] Li F.F., Song L.J., Duan L.H., Li X.Q., Sun Z.L., A frequency response study of thiophene adsorption in zeolite catalysts, *Applied Surface Science*, **2007**, 253: 8802-8809.

[4] Zhang H., Dong J., Xiong H., Wang Z., Lu Y., investigation on cooperative desulfurization efficiency for bearing carbon stainless steel dust briquettes chromium and nickel recovery process, *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, 699: 408-414.

[5] Yan X. M., Mei P., Xiong L., Gao L., Yang Q., Gong L., Mesoporous titania-silica-polyoxometalate nanocomposite materials for catalytic oxidation desulfurization of fuel oil, *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3: 1985-1992.

[6] Rezvani M. A., Shokri Aghbolagh Z., Hosseini Monfared H., Khandan S., Mono Mn(II)-substituted phosphotungstate@modified graphene oxide as a high-performance nanocatalyst for oxidative demercaptanization of gasoline, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2017**, 52:42-50.

[7] Lu H., Gao J., Jiang Z., Jing F., Yang Y., Wang G., Li C., Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$ catalyst assembled in emulsion droplets, *Journal of Catalysis*, **2006**, 239: 369-375.

[8] 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, *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 312: 243-251.

نتیجه گیری

گوگرد یکی از ترکیبات موجود در نفت و مشتقات آن است که پس از اکسید شدن باعث آلودگی و تخریب محیط زیست می شود. برای جلوگیری از ایجاد این آلاینده سعی در حذف گوگرد از سوخت های فسیلی شده است، در صنعت پالایشگاه ارزان و آسان بودن روش حذف گوگرد حائز اهمیت است. پلی اکسومتالات ها به تنهایی یک اکسید کننده قوی محسوب می شوند. در این پروژه پلی اکسومتالات که دارای مزیت های زیادی مانند در دسترس بودن، سهولت روش سنتز و سبز بودن آن، در واکنش های حذف گوگرد مورد استفاده قرار گرفت. جهت بهبود خاصیت کاتالیستی پلی اکسومتالات از جمله ایجاد قابلیت بازیابی در پایان واکنش کاتالیستی و افزایش مساحت سطح فعال، بر سطح بستر نشاندن شد که با این روش مقدار بازده گوگرد زدایی آن افزایش یافت.

تقدیر و تشکر

با تشکر از اساتید گرامی که در به انجام رسیدن نتیجه این مقاله کمک فراوانی کرده اند.

منابع

[1] Zhang W., Xiao J., Wang X., Miao G., Ye F., Li Z., Oxidative Desulfurization Using in-Situ-Generated

Synthesis and characterization of $\text{SiW}_{12}/\text{TiO}_2@CS$ nanocatalyst and investigation of this catalyst activity in oxidative desulfurization

Mohsen Fereidoni, Zahra Shokri Aghbolagh*, Zahra Noori, Mohammad Ali Rezvani

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 451561319, Zanjan, Iran

Abstract:

In this manuscript, polyoxometalate $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (SiW_{12}) was immobilized on TiO_2 and Chitosan via sol-gel method. The synthesized catalyst $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2@CS$ ($\text{SiW}_{12}/\text{TiO}_2@CS$) was characterized by FT-IR and SEM spectroscopy. Catalytic activity of synthesized catalyst $\text{SiW}_{12}/\text{TiO}_2@CS$ was tested on oxidative desulphurization of actual gasoline. The supported polyoxometalate $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2@CS$ catalyst is more active than the unsupported polyoxometalate catalysts. The advantages of this catalyst is low cost and environmentally friendly. In addition, the suggested mechanism of oxidation reaction were also studied.

Keywords: Oxidative desulphurization; Catalyst; Polyoxometalate.

*Corresponding author: zahar.shokri@znu.ac.ir

بررسی کارایی فرایند تصفیه متعارف آب در حذف فیتوپلانکتون‌های گیاهی و جانوری

جواد محمدی^۱، کبری اترک^{۲*}، خلیل مهري^۳

- ۱- کارشناس بیولوژی شرکت آبفای استان زنجان.
- ۲- مدیر دفتر کنترل کیفیت آب و فاضلاب شرکت آبفای استان زنجان.
- ۳- معاون مالی و پشتیبانی شرکت آبفای استان زنجان.

چکیده: تامین آب آشامیدنی سالم و بهداشتی مطابق با استانداردهای جهانی یکی از اهداف مهم در جوامع بشری و یکی از موارد مهم در دستیابی به توسعه پایدار می‌باشد. آب‌های سطحی با توجه به ماهیت آن‌ها همواره بستر مناسبی برای فعالیت ارگانیسم‌های مختلف و فیتوپلانکتون‌های گیاهی و جانوری می‌باشند که تصفیه این گونه آب‌ها امری ضروری به نظر می‌رسد. مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی تصفیه متعارف آب در حذف فیتوپلانکتون‌های گیاهی و جانوری به صورت توصیفی مقطعی انجام گردید و نمونه‌های جمع‌آوری شده با استفاده از لام Sedgewick Rafter در میکروسکوب نوری مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به نتایج مشخص گردید تصفیه متعارف آب می‌تواند بالای ۹۰ درصد از ارگانیسم‌های بیولوژیک موجود در آب‌های سطحی را حذف نماید.

واژه‌های کلیدی: فیتوپلانکتون‌های گیاهی، فیتوپلانکتون‌های جانوری، تصفیه متعارف

مقدمه

دریاچه‌ها، رودخانه‌ها، چاه‌ها و چشمه‌ها تامین‌گردها [۱، ۵]. اما منابع آب مذکور اکثراً منبع قابل اطمینانی به لحاظ بهداشتی نمی‌باشند و نیاز به تصفیه قبل از رسیدن به دست مشترکین دارند [۶]. نگرانی‌های موجود در مورد کیفیت آب بخصوص آب آشامیدنی منجر به پیدایش تنوع زیادی از روش‌های تصفیه آب شده است که توانایی تصفیه آب را در درجه‌های مختلف دارا می‌باشند. با توجه به کیفیت آب خام فرایندهای تصفیه ساده و پیچیده مورد استفاده قرار گرفته است. در میان فرایندهای مختلف تصفیه آب، تصفیه متعارف آب از رایج‌ترین روش-

آب آشامیدنی سالم یکی از بنیادی‌ترین نیازهای انسان برای حفظ بقا و زندگی می‌باشد [۱]. تهیه آب بهداشتی سالم یکی از عوامل مهم در بازداری از شیوع بیماری‌های مختلف در جوامع شهری و روستایی است. قبل از این که آب بتواند به عنوان آشامیدنی تعریف شود باید با استانداردهای فیزیکی، شیمیایی، میکروبی و بیولوژیکی انطباق یابد [۲، ۳]. آب آشامیدنی سالم آبی است که عاری از عوامل میکروبی بیماری‌زا و عوامل شیمیایی مضر باشد [۴]. آب می‌تواند از منابع مختلف شامل

* نویسنده مسئول: atrak364@gmail.com

می‌باشد، همانطور که در این جدول مشخص است میانگین تعداد کلروفیسه ۳۲۸۵۷، دیاتومه‌ها ۲۷۴۲ و سیانوفیسه ۲۲ عدد در هر ۱۰۰ میلی لیتر گزارش شده است که تعداد بالای هر کدام از فیتوپلانکتون‌های مذکور پتانسیل ایجاد اثرات زیباشناختی نامطلوب در آب شامل ایجاد رنگ و بو را دارا می‌باشند [۹]. همچنین طبق مطالعات مشابه انتشار یافته در این زمینه، گونه‌های خاص از جنس سیانوفیسه‌ها توانایی تولید سموم خطرناک نظیر (Microcystins, Nodularins, Saxitoxins, Anatoxin, Eylind-rospersmopsin) را دارا می‌باشند که می‌تواند اثرات خطرناکی را بر سلامت انسان داشته باشند و منجر به سرطان کبد گردند [۱۰].

جدول ۱: تعداد فیتوپلانکتون‌های گیاهی قبل از انجام تصفیه متعارف

شماره نمونه	سیانوفیسه	دیاتومه	کلروفیسه	شماره نمونه
۱	۱۲	۱۵۰۰	۲۹۷۰۰	۱
۲	۸	۸۵۶۰	۴۳۶۰۰	۲
۳	۴	۲۴۴۸	۴۳۵۶۰	۳
۴	۱۸	۱۵۲۰	۲۴۸۰۰	۴
۵	۷	۲۳۳۰	۲۸۲۴۵	۵
۶	۸	۴۵۶۰	۴۶۰۰۰	۶
۷	۱۰	۲۳۴۰	۳۴۶۷۷	۷
۸	۶	۱۸۰۰	۲۲۰۰۰	۸
۹	۲۴	۲۴۰۰	۲۹۱۰۰	۹
۱۰	۴۰	۲۷۲۰	۳۷۲۰۰	۱۰
۱۱	۲۳	۲۳۱۰	۳۶۴۵۱	۱۱
۱۲	۴۵	۱۵۹۸	۲۵۴۵۳	۱۲
۱۳	۴۴	۱۴۵۵	۳۰۳۲۱	۱۳
۱۴	۳۴	۲۳۴۵	۲۶۷۸۲	۱۴
۱۵	۴۳	۳۲۴۵	۳۴۹۸۰	۱۵
میانگین	۲۲	۲۷۴۲	۳۲۸۵۷	میانگین

جدول ۲ نشان‌دهنده‌ی میانگین تعداد فیتوپلانکتون‌های گیاهی ذکر شده بعد از آخرین فرایند تصفیه‌ی متعارف (گندزدایی) است. همانطور که در جدول مشخص است کاهش محسوسی در میانگین هر کدام از گونه‌ها مشاهده می‌گردد به طوری که تعداد میانگین کلروفیسه‌ها با کاهش ۹۹/۹۸ درصدی

های تصفیه می‌باشد و شامل مراحل اختلاط سریع، لخته سازی، ته نشینی، فیلتراسیون و گندزدایی می‌شود [۷]. معیارهای متنوعی برای ارزیابی کارایی یک تصفیه خانه آب وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به خصوصیات بیولوژیکی آب اشاره نمود که می‌تواند اطلاعات دقیقی از علل بو، مزه، رنگ و طعم آب دهد و همچنین در بررسی کارایی عوامل فرایندی در تصفیه آب و فاضلاب نیز می‌تواند از عوامل موثر تلقی گردند. عوامل بیولوژیک به دو دسته‌ی کلی فیتوپلانکتون‌های گیاهی شامل کلروفیسه، دیاتومه و سیانوفیسه و فیتوپلانکتون‌های جانوری شامل پروتوزوئر، روتیفر، کرسئاسه و نماتد تقسیم می‌شوند که هر کدام از این عوامل بسته به نوع گونه می‌تواند مشکلات جدی بهداشتی برای سلامت انسان‌ها بوجود آورند و همچنین باعث ایجاد رنگ، بو، مزه در آب شوند [۸]. در این مطالعه به بررسی کارایی تصفیه‌ی متعارف آب در حذف کلروفیسه، دیاتومه، سیانوفیسه، پروتوزوئر، روتیفر و کرسئاسه پرداخته شده است.

بخش تجربی

تعداد ۳۰ نمونه طی دو فصل زمستان و بهار (قبل و بعد از انجام فرایند تصفیه‌ی متعارف) از ورودی و خروجی فرایند تصفیه متعارف آب جمع‌آوری گردید و مطابق با استاندارد متد با استفاده از پمپ خلاء با فیلتر ۰/۴۵ میکرون صاف گردید و با استفاده از میکروسمپلر یک میلی‌لیتر از نمونه بروی لام Sedgewick Rafter ریخته شد و با استفاده از میکروسکوپ نوری Nikon و با عدسی ۱۰ تعداد فیتوپلانکتون‌های موجود در نمونه بسته به تراکم هر کدام از گونه‌ها به روش‌های ده نقطه‌ای، خطی و تمام لام شمارش گردید [۸]. سپس با استفاده از نرم افزار Excel نتایج آنالیز گردید.

نتایج و بحث

جدول ۱ نشان‌دهنده‌ی تعداد فیتوپلانکتون‌های گیاهی شامل جنس‌های کلروفیسه، دیاتومه و سیانوفیسه طی مقاطع مختلف نمونه برداری در آب خام ورودی به سیستم تصفیه‌ی متعارف

جدول ۳: تعداد فیتوپلانکتون‌های جانوری قبل از انجام تصفیه متعارف

شماره نمونه	روتیفر	پروتوزوئر	کرسئاسه
۱	۴۰	۲۴۰	۲۰
۲	۴۰	۱۶۰	۰
۳	۴۰	۵۶	۰
۴	۰	۴۸	۰
۵	۰	۶۰	۲۴
۶	۸۰	۶۰	۱۲
۷	۶۰	۶۶	۱
۸	۵۴	۵۴	۱
۹	۴۰	۱۲۰	۱
۱۰	۴۰	۴۰	۰
۱۱	۸۰	۸۰	۲
۱۲	۸۰	۶۰	۱
۱۳	۰	۴۰	۱
۱۴	۰	۴۰	۲
۱۵	۰	۵۴	۲
میانگین	۳۷	۷۹	۵

همانطور که از جدول ۳ مشخص است میانگین تعداد هر کدام از جنس‌های روتیفر، پروتوزوئر و کرسئاسه در نمونه-های آب خام ورودی به فرایند تصفیه‌ی متعارف به ترتیب ۳۷، ۷۹ و ۵ عدد در هر ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از نمونه ارزیابی گردید. اطلاعات مندرج در جدول ۴ نشان دهنده‌ی میانگین تعداد گونه-های مذکور بعد از انجام آخرین مرحله تصفیه‌ی متعارف می‌باشد، با توجه به اطلاعات جدول تعداد میانگین پروتوزوئرها با کاهشی ۹۶/۲۰ درصدی به ۳ عدد در هر ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از نمونه رسید. در مورد جنس‌های روتیفر و کرسئاسه نیز راندمان حذف ۱۰۰ درصدی گزارش گردید.

به ۴ در هر ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه، میانگین دیاتومه‌ها با کاهش ۹۸/۸۷ درصدی به ۳۱ عدد در ۱۰۰ میلی‌لیتر و میانگین تعداد جنس سیانوفیسه نیز با کاهش ۹۵/۵ درصدی به تعداد ۱ عدد در هر ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه کاهش یافته است که با توجه به اطلاعات مراجع مختلف، کارایی تصفیه در مورد فیتوپلانکتون-های گیاهی مطلوب ارزیابی گردید [۹].

جدول ۲: تعداد فیتوپلانکتون‌های گیاهی بعد از انجام تصفیه متعارف

شماره نمونه	کلروفیسه	دیاتومه	سیانوفیسه
۱	۳	۳	۱
۲	۳۰	۹۰	۰
۳	۲	۴	۰
۴	۱	۶۰	۰
۵	۲	۲۹	۱
۶	۱	۳۴	۲
۷	۱	۳۴	۱
۸	۲	۳۴	۱
۹	۳	۳۶	۱
۱۰	۵	۲۶	۰
۱۱	۴	۲۷	۲
۱۲	۲	۳۲	۱
۱۳	۱	۱۹	۱
۱۴	۳	۱۶	۲
۱۵	۲	۲۳	۲
میانگین	۴	۳۱	۱

حضور تعداد زیادی از فیتوپلانکتون‌های جانوری با توجه به نوع و ماهیت جنس‌های مختلف این دسته، می‌تواند کیفیت بهداشتی آب را به سبب پتانسیل بالای این گونه در انتقال عوامل بیماری‌زا و همچنین ایجاد بیماری با خطر مواجه سازد [۹]. جدول ۳ نشان‌دهنده‌ی میانگین تعداد فیتوپلانکتون‌های جانوری شامل جنس‌های پروتوزوئر، روتیفر و کرسئاسه در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از نمونه قبل از انجام فرایند تصفیه‌ی متعارف می‌باشد.

جدول ۴: تعداد فیتوپلانکتون‌های جانوری بعد از انجام تصفیه متعارف

شماره نمونه	روتیفر	پروتوزوئتر	کریستاسه
۱	۰	۴	۰
۲	۰	۰	۰
۳	۰	۰	۰
۴	۰	۶	۰
۵	۰	۸	۰
۶	۰	۲	۰
۷	۰	۴	۰
۸	۰	۳	۰
۹	۰	۲	۰
۱۰	۰	۱	۰
۱۱	۰	۱	۰
۱۲	۰	۱	۰
۱۳	۰	۰	۰
۱۴	۰	۳	۰
۱۵	۰	۴	۰
میانگین	۰	۳	۰

منابع

- [1] Omezuruike O. I., Damilola A.O., Adeola O. T., Enobong A., Microbiological and physicochemical analysis of different water samples used for domestic purposes in Abeokuta and Ojota, Lagos State, Nigeria. *Afr. J. Biotechnol.*, 2008, 7(5): 617.
- [2] Nicoladze G., Mints D., Kastalsky A., Water treatment for public and industrial supply. In *Water treatment for public and industrial supply*. Mir, 1989.
- [3] Tebbutt T.H.Y., *Principles of water quality control*. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [4] Ihekoronye A. I., Ngoddy P. O., *Integrated food science and technology for the tropics*. Macmillan, 1985.
- [5] Cooper C.M., Biological effects of agriculturally derived surface water pollutants on aquatic systems—a review, *J. Environ. Qual.*, 1993, 22(3): 402-408.
- [6] Gleeson C., Gray N., *The coliform index and waterborne disease: problems of microbial drinking water assessment*. CRC Press, 2002.
- [7] Shannon M. A., Bohn P. W., Elimelech M., Georgiadis J. G., Marinas B. J., Mayes A. M., Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature*. 2008, 452(7185): 301-310.
- [8] Federation W. E., Association A. P. H., *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 2005.
- [9] Reynolds C. S., *The ecology of freshwater phytoplankton*, Cambridge University Press, 1984.
- [10] Hitzfeld B. C., Höger S. J., Dietrich D. R., Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment, and human risk assessment, *Environ Health Perspect.*, 2000, 108(Suppl 1): 113.

نتیجه‌گیری

نتایج پایش آب سطحی از نظر حضور فیتوپلانکتون‌های گیاهی و جانوری، قبل و بعد از انجام فرایند تصفیه متعارف، نشان دهنده‌ی کارایی مناسب این فرایند در حذف عوامل بیولوژیک موجود در آب می‌باشد به طوری که فرایند تصفیه در اغلب موارد در حذف گونه‌های مختلف کارایی بالای ۹۰ درصدی را در حذف این عوامل نشان داد.

Investigation of conventional water treatment efficiency by removing of phytoplanktons and zooplanktons

Javad Mohammadi^a, Kobra Atrak^{b*}, Khalil Mehri^c

^a *Biology Expert of Zanjan water & wastewater organization*

^b *Water & Wastewater Quality Control Manager of Zanjan water & wastewater organization*

^c *Financial Assistant of Zanjan water & wastewater organization*

Abstract:

Supplying hygienic and healthy drinkable water according to global standards is one of the vital purposes of mankind and one of the important factors in achieving sustainable development. Surface water has always been suitable environment for growing different organisms such as phytoplanktons and zooplanktons due to its nature which its refinement seems crucial. The recent cross sectional study has been conducted in order to evaluate the efficiency of conventional water treatment plants by removing of both phytoplanktons and zooplanktons. The collected samples were investigated by an optical microscope using Sedgewick Rafter counting chambers. Results indicated that conventional water treatment has the capacity to remove about 90 percent of biological organisms which exist in surface water.

Keywords: Phytoplankton; Zooplankton; Conventional water treatment

*Corresponding author: atrak364@gmail.com

سنتر و بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری $LaMO_3$ ($M=Ti, Mn, \dots$) در حضور نور

مرئی برای حذف آلاینده های آب

پروانه نخستین پناهی*، محمدحسین رسولی فرد، سارا بابایی، فاطمه حکمتی

دانشگاه زنجان-دانشکده علوم-گروه شیمی

چکیده: اکسیدهای فلزی مختلط $LaMO_3$ ($M= Fe, Mn, Ni, \dots$) با ساختار پروسکیت به روش سل-ژل با استفاده از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز و اتیلن گلیکول به عنوان عامل واکنش استری شدن و پلیمریزاسیون تهیه شدند. خصلت فوتوکاتالیزوری پروسکیت های تهیه شده در فرایند حذف آلاینده مالاکیت سبز تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد پروسکیت ها خصلت فوتوکاتالیزوری خوبی تحت تشعشع نور مرئی دارند. در ادامه تاثیر نوع فلز A و B روی خصلت فوتوکاتالیزوری پروسکیت در حذف آلاینده سبز مالاکیت بررسی شد و نتایج نشان داد کاتالیزور $LaCoO_3$ بیشترین خصلت فوتوکاتالیزوری را در حذف آلاینده مالاکیت سبز دارا می باشد.

واژه های کلیدی: فوتوکاتالیزور، پروسکیت، آلاینده آب

مقدمه

محیط زیست ودیعه ای است در دست انسان ها و جوامع بشری که عدم توجه به این نعمت بزرگ الهی، صدمات جبران ناپذیری را متوجه ساکنان زمین و به ویژه نسل های آینده خواهد کرد. مواد آلاینده به طرق مختلف باعث آلوده شدن محیط زیست می شوند و این مسأله در آینده بحرانی تر نیز خواهد شد. مواد رنگزای سنتزی به طور گسترده در بسیاری از صنایع استفاده می شود و در صورتی که این پساب های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را به طور نامطلوبی تحت تاثیر قرار دهند. وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فتوسنتز گیاهان را کاهش می دهد و به علت سمی بودن این ترکیبات باعث

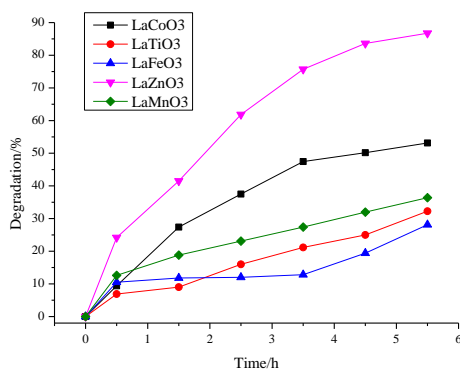
مرگ و میر موجودات آبرزی شده و نهایتاً رودخانه ها و جویبارهایی که محل جاری شدن این پساب ها در آن ها هستند در طولانی مدت به باتلاق تبدیل می گردند. بنابراین تصفیه پساب های رنگی قبل از تخلیه آن ها به محیط زیست ضروری است [۱]. یکی از روش های تصفیه که در سال های اخیر به منظور حذف انواع آلاینده ها از آب های آلوده، مطالعه و پیشنهاد شده است روش های اکسایش فوتوکاتالیزوری هستند. طی فرآیندهای اکسایش فوتوکاتالیزوری مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش اشعه فرابنفش و در حضور کاتالیزورهای نیمه رسانا مانند دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی به دی اکسید کربن و آب و یا سایر مواد بی ضرر تجزیه می شوند. از آنجا که تابش اشعه فرابنفش تنها ۴٪ از نور خورشیدی که به

قرار گیرد. در زمان‌های مختلف از سوسپانسیون مورد آزمایش توسط سرنگ نمونه‌برداری کرده و مقدار جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۱۵nm اندازه‌گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه بیرلامبرت و مقدار جذب اندازه‌گیری شده، غلظت باقیمانده سبزمالاکیت محاسبه گردید.

نتایج و بحث

بررسی فعالیت فوتوکاتالیزورها در حذف آلاینده

عملکرد پروسکیت‌های تهیه شده در حذف آلاینده رنگی سبزمالاکیت تحت تابش نور مرئی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- تخریب فوتوکاتالیکی آلاینده سبزمالاکیت توسط پروسکیت‌های $LaMO_3$ ($M=Co, Mn, Ti, Ni, Zn$) تحت تشعشع نور مرئی

ملاحظه می‌شود پروسکیت‌ها خصلت فوتوکاتالیزوری خوبی در نور مرئی از خود نشان می‌دهند. در بین پروسکیت‌های لانتان-فلزواسطه، $LaCoO_3$ با ۵۳ درصد حذف و $LaZnO_3$ با ۸۷ درصد حذف، بیشترین فعالیت را از خود نشان دادند. با توجه به بالا بودن خصلت جذب کاتالیزور $LaZnO_3$ در زمان نیم ساعت تاریکی، کاتالیزور $LaCoO_3$ بعنوان کاتالیزور با بیشترین خصلت فوتو برای بررسی‌های بیشتر انتخاب شد. در مرحله بعد تاثیر نوع فلز A در فرایند حذف فوتوکاتالیکی آلاینده سبزمالاکیت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.

زمین می‌رسد را تشکیل می‌دهد، بنابراین لازم است از فوتوکاتالیزورهایی که در محدوده‌ی نور مرئی فعال می‌باشند، استفاده کرد [۲]. اکسیدهای فلزی مختلط با ساختار پروسکیت (ABO_3)، فوتوکاتالیزورهای فعال در نور مرئی می‌باشند [۳]. بنابراین در مقاله حاضر تلاش شده است نانو اکسیدهای فلزی مختلط با ساختار پروسکیت بر پایه لانتانیم و فلزات واسطه مانند نیکل، منگنز، آهن و غیره ($M=Fe, Mn, Ni, \dots$) با روش سل-ژل تهیه شوند. در ادامه فعالیت فوتوکاتالیزوری پروسکیت‌ها جهت حذف ماده آلی رنگ‌زا در حضور نور مرئی بررسی شده است.

بخش تجربی

تهیه نانو کاتالیزورها

تمام مواد اولیه برای تهیه نانو کاتالیزورها با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد. نانو اکسیدهای فلزی مختلط بر پایه لانتان - فلزواسطه با ساختار پروسکیت به روش سل - ژل نوع پچینی تهیه شد. در این روش از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز و از اتیلن گلیکول به عنوان عامل واکنش استری شدن و پلیمریزاسیون استفاده می‌شود. پس از انحلال کامل مقدار معین نمک‌های فلزات در ۷۰ میلی لیتر آب مقطر، اسید سیتریک اضافه شده و در یک دمای مشخص توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شود تا سوسپانسیون تغلیظ شده و پس از تشکیل ژل، عملیات خشک کردن، تجزیه ژل و کلسیناسیون ذرات جامد حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای $700^\circ C$ انجام شد [۴].

بررسی خصلت فوتوکاتالیزوری

خصلت فوتوکاتالیزوری پروسکیت‌های تهیه شده در حذف آلاینده سبزمالاکیت مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مقدار مورد نظر از پروسکیت تهیه شده (۴۰ ppm) به ظرف واکنش که حاوی محلول ماده رنگ‌زای سبزمالاکیت (۱۰ ppm) بود، منتقل شد و در حالی که لامپ خاموش است به مدت نیم ساعت به وسیله هم‌زن مغناطیسی هم زده شد تا به تعادل برسد. سپس لامپ نور مرئی را روشن کرده تا نمونه تحت تابش نور مرئی

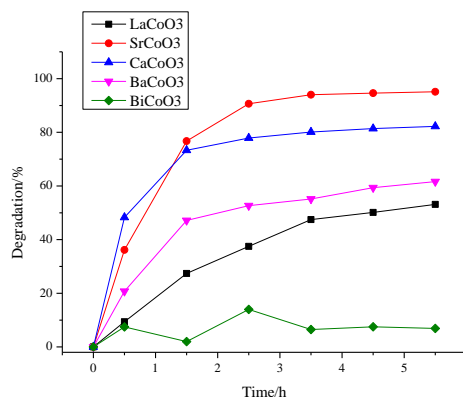
منابع

[1] Han, F, Kambala, V, S, R. Srinivasan, D, Rajarathnam, R, Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Journal of Applied Catalysis A: General*, **2009**, 39, 25-40.

[2] Chen, A. K. Ray, Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, *Journal of Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, 1561-1570.

[3] Meziani, D., Reziga, A., Rekhila, G., Bellal, B., Trari, M., Hydrogen evolution under visible light over LaCoO₃ prepared by chemical route, *Energy Conversion and Management*, **2014**, 82, 244-249.

[4] Mousavi, S, M., Niaei, A., Illán Gómez, M., Salari, D., Nakhostin Panahi, P., Abaladejo-Fuentes, V, Characterization and activity of alkaline earth metals loaded CeO₂-MO_x (M = Mn, Fe) mixed oxides in catalytic reduction of NO. *Materials Chemistry and Physics* 143, **2014**, 921-928.



شکل ۲- تخریب فوتوکاتالیکی آلاینده سبز مالاکیت توسط پروسکیت های $ACoO_3$ (A=La, Sr, Ca, Ba, Bi) تحت تشعشع نور مرئی

مطابق شکل ۲ مشاهده می شود با جایگزینی فلز بیسموت بجای لانتانیم، فعالیت فوتوکاتالیزور به مقدار زیادی کاهش می یابد و با جایگزینی فلزات کلسیم، باریم و استرانسیم بجای لانتانیم، خصلت جذب کاتالیزور به مقدار زیادی افزایش پیدا می کند. بنابراین نتیجه گرفته می شود که در ساختار پروسکیت ABO_3 ، لانتانیم بهترین فلز A و کبالت بهترین فلز B در فرایند حذف فوتوکاتالیکی آلاینده سبز مالاکیت تحت تشعشع نور مرئی می باشد.

نتیجه گیری

نانو اکسیدهای فلزی مختلط بر پایه لانتان - فلز واسطه با ساختار پروسکیت تهیه شده و در فرایند حذف فوتوکاتالیکی آلاینده سبز مالاکیت تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد کاتالیزور $LaCoO_3$ بیشترین خصلت فوتوکاتالیزوری را در حذف آلاینده سبز مالاکیت تحت تشعشع نور مرئی دارا می باشد (۵۳ درصد حذف طی ۵/۵ ساعت).

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی این پروژه تشکر می کنند.

Preparation and photocatalytic activity of perovskite-type LaMO_3 (M=Ti, Mn, Co, ...) by visible light for degradation of water contaminants

Parvaneh Nakhostin Panahi*, Mohammad Hosein Rasouli Fard, Sara Babayi, Fatemeh Hekmati
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract:

Perovskite-type oxide LaMO_3 (M=Ti, Mn, Co, ...) have been fabricated by sol-gel method. The photocatalytic activity of the prepared samples were investigated for the decomposition of malachite green by visible light. The Perovskite-type oxides showed good visible-light sensitive photocatalytic activities. In addition, the effect of metal type of A and B on the photocatalytic degradation of malachite green was also investigated. The maximum photocatalytic degradation of malachite green could be achieved with a degradation degree of 53% by LaCoO_3 with concentration 40 ppm of catalyst in visible light.

Keywords: perovskite; photocatalysis; Degradation; Malachite green

*Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای رودامین B با نانوذرات روی سولفید دوپه شده با

نئودینیوم

علی مهری زاد *

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده: در تحقیق حاضر، نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم (*Nd-doped ZnS*) جهت حذف فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای رودامین B (*Rh-B*) تحت تابش فرابنفش از محلولهای آبی مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای عملیاتی بر روی راندمان حذف با طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ (*RSM*) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف با افزایش مقدار کاتالیزور و زمان تابش دهی افزایش و برعکس با افزایش pH محلول و غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه *Rh-B* برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر؛ مقدار *Nd-doped ZnS* برابر ۱ میلی گرم بر لیتر؛ pH برابر ۳ و زمان تابش دهی ۷۰ دقیقه) راندمان حذف به ۸۷/۵ درصد رسید.

واژه های کلیدی: روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم، رودامین B، فوتوکاتالیزور، روش رویه پاسخ.

مقدمه

استفاده قرار گرفته است [۳-۵]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکالهای هیدروکسیل، روشی قدرتمند و غیرانتخابی در تخریب آلاینده های آلی نظیر مواد رنگزا هستند که قادرند محصولات جانبی حاصل از تخریب آلاینده ها را به ترکیبات معدنی نظیر آب و کربن دی اکسید تبدیل نمایند [۷و۶]. فرآیندهای فوتوکاتالیزوری از متداولترین روشهای اکسیداسیون پیشرفته هستند که عملکرد آنها بر پایه یک نیمه رسانا در نقش کاتالیزور و یک منبع نوری مناسب استوار است. در میان کاتالیزورهای مختلف، روی سولفید (*ZnS*) به دلیل اندازه مناسب

پسابهای خروجی از صنایع نساجی و رنگرزی از جمله منابع آلاینده محیط زیست هستند. رنگزای رودامین B که به عنوان مدل آلاینده در این تحقیق انتخاب شده است، از دسته ترکیبات قرمز بازی زانتن است که به وفور در صنایع نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می گیرد که در صورت بلع انسان و حیوانات مضر است و موجب تحریک پوست، چشم ها و دستگاه تنفسی می شود [۲و۱]. روشهای مختلف بیولوژیکی، فیزیکوشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته برای حذف چنین ترکیبات آلاینده ای مورد

Basic2) با مخلوط کردن مقدار مناسبی از کاتالیزور در ۱۰۰ میلی لیتر رنگزای Rh-B با غظت و pH معین انجام شد. pH محلول با استفاده از محلولهای HCl و یا NaOH تنظیم شد. ابتدا مخلوط به مدت نیم ساعت در تاریکی همزده شد تا جذب سطحی تعادلی رنگزا بر روی کاتالیزور صورت پذیرد و سپس در معرض تابش دهی با نور فرابنفش A (SYLVANIA,F20W/T12/BL368) قرار داده شد. در فواصل زمانی مناسب، مقدار ۵ میلی لیتر از مخلوط برداشته شده و پس از سانتریفیوژ، جذب محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV mini-1240 Shimadzu) تعیین شد. راندمان حذف رنگزا با رابطه (۱) محاسبه شد:

$$R (\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، A_0 و A_t به ترتیب جذب محلول در آغاز و لحظات مختلف فرآیند فوتوکاتالیزوری است. طراحی آزمایش با طراحی ترکیب مرکزی^۲ RSM و به کمک نرم افزار Design Expert (Stat-Ease Inc. 2008, DX7, MN, USA) انجام شد. پس از انجام آزمایشهای اولیه، تأثیر چهار متغیر عملیاتی بر فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری رنگزا در پنج سطح مختلف مطالعه شد (جدول ۱).

جدول ۱ - محدوده متغیرهای عملیاتی

متغیر	محدوده				
[Rh-B] ₀ (mg L ⁻¹)	10	20	30	40	50
[Nd:ZnS] ₀ (g L ⁻¹)	0.4	0.6	0.8	1	1.2
pH	2	4	6	8	10
Time (min)	15	30	45	60	75

تعداد ۳۰ آزمایش بر اساس پیشنهاد نرم افزار انجام شد و یک مدل چند جمله ای درجه دوم به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل و وابسته حاصل شد:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

در معادله (۲)، y متغیر وابسته و β_0 ثابت است. β_i و β_{ij} به ترتیب ضرایب اثرات خطی، متقابل و چندگانه است. x_i و x_j

کاف انرژی و دارا بودن توانائی بالا در جذب نور فرابنفش از جایگاه ویژه ای برخوردار است [۸]. از جمله مشکلات استفاده از چنین نیمه رساناهایی، نوترکیبی الکترون-حفره تولید شده تحت تابش فرابنفش است که در این راستا، روشهای مختلفی چاره اندیشی شده است که از آن جمله می توان به دوپینگ نیمه رسانا با فلزات لانتانیدی اشاره کرد. در واقع، افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نیمه رسانای دوپه شده با لانتانید را می توان به افزایش میزان جذب ذرات آلاینده بر روی سطح کاتالیزور، جلوگیری از نوترکیبی الکترون-حفره و افزایش حساسیت کاتالیزور در جذب نور نسبت داد [۹]. بازده فرآیندهای فوتوکاتالیزوری به عوامل مختلفی همچون؛ غلظت اولیه آلاینده، مقدار کاتالیزور، pH محلول و مدت و شدت تابش دهی بستگی دارد. در روشهای سنتی، آزمایشات بر مبنای تغییر یک متغیر و ثابت نگه داشتن سایر متغیرها بررسی می شد که فرآیندی هزینه بر و وقت گیر بود. امروزه برای احتراز از این مشکل از طراحی آزمایش بهره برده می شود. روش رویه پاسخ^۱ (RSM) از جمله روشهای طراحی آزمایش است که مبتنی بر روشهای ریاضی و آماری می باشد. این روش برای بررسی اثر پارامترهای ساده و نیز برهمکنش بین آنها سودمند بوده و براحتی با آن می توان به شرایط بهینه دست یافت.

در مطالعه حاضر، حذف فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای رودامین B (Rh-B) تحت تابش فرابنفش توسط نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودیمیوم (Nd-doped ZnS) با طراحی آزمایش به روش RSM بررسی شده است.

بخش تجربی

Nd-doped ZnS به روش سونوشیمیایی سنتز و شناسائی شد که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. رنگزای Rh-B (Acros Organics ($\lambda_{max} = 354 \text{ nm}$, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) از شرکت آمریکا خریداری شد. تمامی آزمایشات بررسی حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای Rh-B با Nd-doped ZnS در راکتور شیشه ای استوانه ای بر روی همزن مغناطیسی (IKA, RH)

² Central Composite Design: CCD

¹ Response surface methodology: RSM

F و p مدل به ترتیب برابر $۷۱/۰۸$ و $<۰/۰۰۰۱$ است که نشان می‌دهد مدل بطور کامل معنی دار است و همانطور که از جدول (۲) مشاهده می‌شود، رابطه خوبی بین نتایج تجربی و تئوری وجود دارد. نهایتاً، نتایج ارزیابی فرآیند با رسم نمودارهای سه بعدی و یافتن شرایط بهینه دنبال شد.

همانطور که از شکل (۱) مشاهده می‌شود، راندمان حذف با افزایش مقدار کاتالیزور و زمان تابش دهی افزایش و برعکس با افزایش pH محلول و غلظت اولیه رنگزا کاهش می‌یابد. نقش مثبت کاتالیزور در افزایش راندمان حذف رنگزا، به افزایش میزان دسترسی مکانهای فعال و در نتیجه افزایش میزان تولید رادیکالهای هیدروکسیل نسبت داده می‌شود [۱۱]. همچنین افزایش مدت زمان تابش دهی منجر به افزایش میزان جذب سطحی مولکولهای رنگزا بر روی سطح کاتالیزور می‌شود که به این ترتیب، فرصت حمله گونه‌های فعال نظیر رادیکالهای هیدروکسیل به مولکولهای هدف (ماده رنگزای Rh-B) افزایش می‌یابد [۱۲]. از طرف دیگر راندمان حذف با کاهش pH محلول افزایش می‌یابد که دلیل آن به pH نقطه ایزوالکتریک سطح Nd-doped ZnS نسبت داده می‌شود که تقریباً برابر با ۶ است. در واقع با افزایش مقدار pH محلول، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح کاتالیزور و ذرات رنگزا منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود. با افزایش غلظت اولیه و در نتیجه افزایش تعداد مولکولهای رنگزا، تعداد محدود و معینی از گونه های اکسید کننده (رادیکالهای هیدروکسیل) قادر به تخریب و حذف حجم انبوهی از ذرات آلاینده رنگزا نیستند [۱۳].

بهینه سازی فرآیند با CCD بر پایه RSM نشان داد که تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه Rh-B برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر؛ مقدار Nd-doped ZnS برابر ۱ میلی گرم بر لیتر؛ pH برابر ۳ و زمان تابش دهی ۷۰ دقیقه) راندمان حذف به ۸۷/۵ درصد رسید. انجام آزمایشات تحت شرایط بهینه صحت مدل سازی فرآیند را تأیید کرد.

متغیرهای مستقل مورد مطالعه و ε میزان خطای مدل می باشد [۱۰].

نتایج و بحث

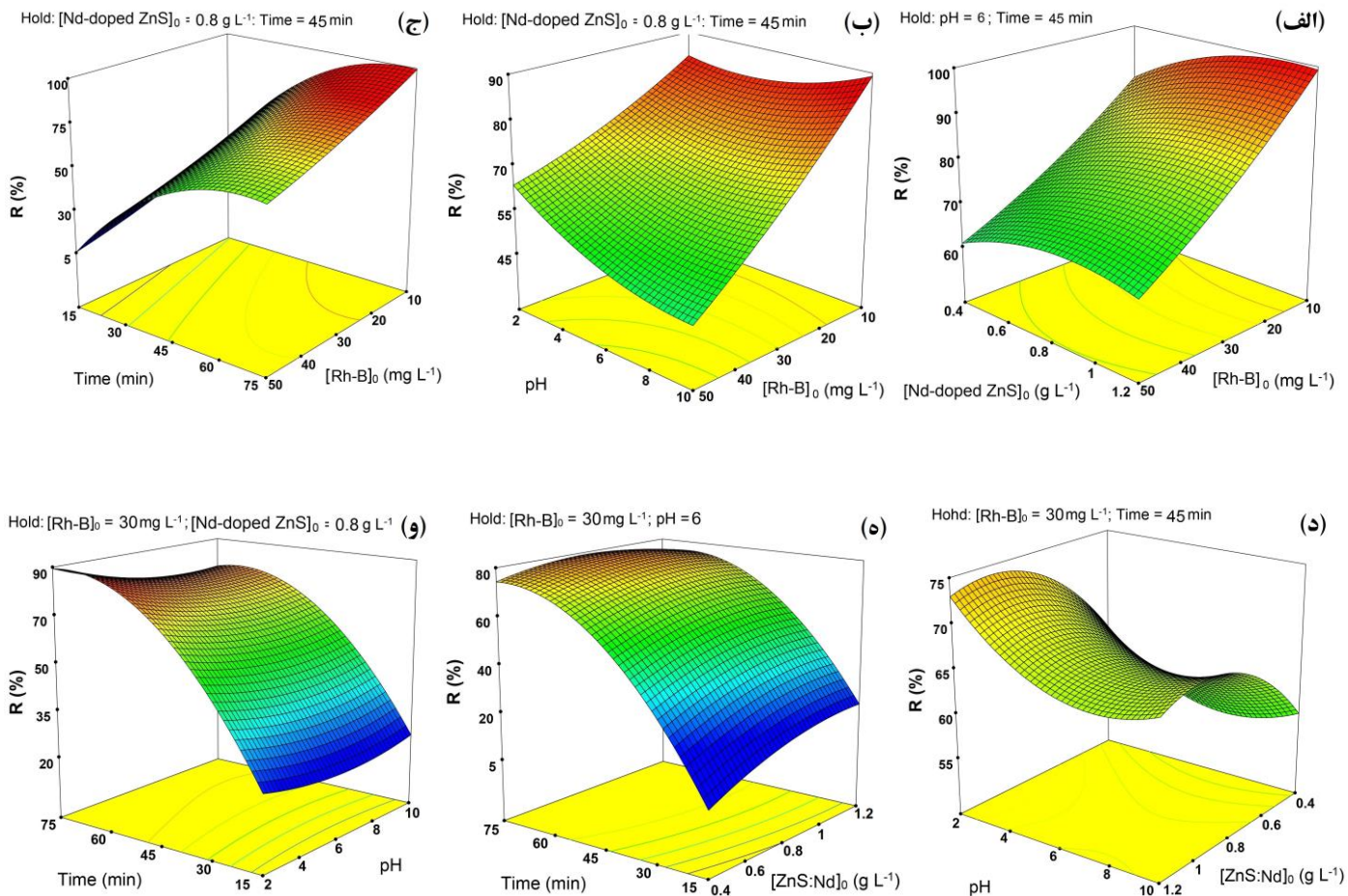
آزمایشات طراحی شده با CCD به همراه نتایج تئوری حاصل از معادله درجه دوم (۳) و نتایج تجربی در جدول (۲) آورده شده است.

$$R(\%) = -32.01 - 1.63[\text{Rh-B}] + 56.03[\text{Nd-doped ZnS}] - 19.75\text{pH} + 5.75\text{Time} - 0.56[\text{Rh-B}] * \text{pH} - 30.02[\text{Nd-doped ZnS}]^2 + 0.18\text{pH}^2 \quad (3)$$

جدول ۲- آزمایشات طراحی شده با CCD به همراه نتایج تئوری و تجربی

متغیرهای عملیاتی				R (%)	
[Rh-B] ₀ (mg L ⁻¹)	[Nd-ZnS] ₀ (g L ⁻¹)	pH	Time (min)	تجربی	تئوری
40	0.6	8	30	35	33
20	0.2	4	30	44	48
40	0.2	4	30	40	36
50	0.8	6	45	53	50
30	0.8	6	45	61	65
20	1	4	30	57	57
20	0.6	8	30	46	50
30	0.8	6	45	64	65
30	0.4	6	45	59	55
30	0.8	2	45	73	70
10	0.8	6	45	84	83
20	1	8	30	59	56
40	1	4	60	68	71
30	0.8	6	75	77	78
30	0.8	6	45	68	65
30	0.8	6	45	63	65
40	0.6	8	60	61	62
30	0.8	10	45	67	65
30	0.8	6	45	69	64
20	0.6	4	60	80	82
20	0.6	8	60	81	80
40	1	8	30	37	40
30	1.2	6	45	62	65
40	1	4	30	39	43
20	1	8	60	84	86
20	1	4	60	85	84
30	0.8	6	15	21	18
40	0.6	4	60	66	69
30	0.8	6	45	60	65
40	1	8	60	65	63

تحلیل واریانس، جهت ارزیابی صحت و دقت مدل ارائه شده مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس نتایج تحلیل واریانس، مقدار



شکل ۱- اثر متغیرهای عملیاتی بر روی راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای Rh-B توسط Nd-doped ZnS: اثر متقابل (الف) غلظت اولیه رنگزا و مقدار کاتالیزور؛ (ب) غلظت اولیه رنگزا و pH؛ (ج) غلظت اولیه رنگزا و مدت تابش دهی؛ (د) مقدار کاتالیزور و pH؛ (ه) مقدار کاتالیزور و مدت تابش دهی؛ (و) pH و مدت تابش دهی

رنگزا کاهش می یابد. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه Rh-B برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر؛ مقدار Nd-doped ZnS برابر ۱ میلی گرم بر لیتر؛ pH برابر ۳ و زمان تابش دهی ۷۰ دقیقه) راندمان حذف به ۸۷/۵ درصد رسید.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به جهت تأمین تجهیزات آزمایشگاهی در انجام این پژوهش کمال تشکر را دارد.

منابع

نتیجه گیری

با توجه به تأثیر همزمان پارامترهای فرآیند فوتوکاتالیزوری مانند غلظت اولیه آلاینده، مقدار کاتالیزور، pH محلول و مدت و شدت تابش دهی، روشهای عمومی از تحلیل این فرآیند عاجزند، در نتیجه روش CCD بر پایه RSM در تحلیل فرآیند فوتوکاتالیزوری می تواند بسیار مؤثر بوده و از سویی در روند پاسخ به تحلیلها از کمترین تعداد آزمایشها استفاده نماید. نتایج نشان داد که راندمان حذف با افزایش مقدار کاتالیزور و زمان تابش دهی افزایش و برعکس با افزایش pH محلول و غلظت اولیه

- [1] Adepu A. K., Anumula R., Narayanan V., Photocatalytic degradation of Rhodamine B over a novel mesoporous titanosilicate/g-C₃N₄ nanocomposite under direct sunlight irradiation, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2017**, 15: 86–94.
- [2] Cheng Z. L., Li Y. X., Liu Z., Novel adsorption materials based on graphene oxide/Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for Rhodamine B, *J. Alloy. Compd.*, **2017**, 708: 255–263.
- [3] El-Sheekh M. M., Gharieb M. M., Abou-El-Souod G.W., Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **2009**, 63: 699–704.
- [4] Lau Y. Y., Wong Y. S., Teng T. T., Morad N., Rafatullah M., Ong S.A., Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil, *Chem. Eng. J.*, **2014**, 246: 383–390.
- [5] Mehrizad A., Gharbani P., Application of central composite design and artificial neural network in modeling of reactive blue 21 dye removal by photo-ozonation process, *Water Sci. Technol.*, **2016**, 74: 184–193.
- [6] Saharan V. K., Rizwani M. A., Malani A. A., Pandit A.B., Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G, *Ultrason. Sonochem.*, **2013**, 20: 345–353.
- [7] Chen S., Wu Y., Li G., Wu J., Meng G., Guo X., Liu Z., A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye, *Appl. Clay Sci.*, **2017**, 136: 103–111.
- [8] Yin L., Zhang D., Wang D., Kong X., Huang J., Wang F., Wu Y., Size dependent photocatalytic activity of ZnS nanostructures prepared by a facile precipitation method, *Mater. Sci. Eng. B*, **2016**, 208: 15–21.
- [9] Ranjit K. T., Cohen H., Willner I., Bossmann S., Braun A. M., Lanthanide oxide-doped titanium dioxide: Effective photocatalysts for the degradation of organic pollutants, *J. Mater. Sci.*, 1999, 34: 5273–5280.
- [10] Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escalera L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, **2008**, 76: 965–977.
- [11] Ertugay N., Acar F. N., The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 318: 121–126.
- [12] Allahveran S., Mehrizad A., Polyaniline/ZnS nanocomposite as a novel photocatalyst for removal of Rhodamine 6G from aqueous media: Optimization of influential parameters by response surface methodology and kinetic modeling, *J. Mol. Liq.*, **2017**, 225: 339–346.
- [13] Khataee A. R., Karimi A., Arefi-Oskoui S., Soltani R. D. C., Hanifehpour Y., Soltani B., Joo S. W., Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17, *Ultrason. Sonochem.*, **2015**, 22: 371–381.

Photocatalytic removal of Rhodamine B dye by neodymium doped zinc sulfide nanoparticles

Ali Mehrizad*

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

Abstract:

In this study, neodymium doped zinc sulfide (Nd-doped ZnS) nanoparticles was used towards photocatalytic degradation of Rhodamine B (Rh-B) under UV light irradiation. The effect of operational variables on the removal efficiency of dye was evaluated by response surface methodology (RSM). The findings demonstrated that, Rh-B removal efficiency increased with photocatalyst amount and irradiation time, whereas the higher pH and higher initial dye concentration were unfavorable. Under optimum conditions (initial Rh-B concentration= 10 mg L⁻¹, Nd-doped ZnS concentration= 1 g L⁻¹, pH= 3, irradiation time= 70 min), dye removal efficiency reached to up 87.5%.

Keywords: Nd-doped ZnS; Rhodamine B; Photocatalyst; Response surface methodology

*Corresponding author: mehrizad@iaut.ac.ir

بررسی تاثیر تغییر pH و قدرت یونی بر ساختار و طیف پروتئین‌ها و ویتامین‌های موجود در آب پنیر به وسیله طیف‌سنجی فلورسانس و تحلیل سهراهی داده‌ها

مهوش شهسواری^۱، سعید عمادی^۲، سعید باقری^۱ و محسن کمپانی‌زارع^{۱*}

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه، گاوازنگ، زنجان، ایران

۲- دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه، گاوازنگ، زنجان، ایران

چکیده: آب پنیر یک محصول فرعی از تولیدات پنیر در صنایع لبنی است که منبع غنی از ترکیبات معدنی مانند فسفر و کلسیم، ویتامین‌ها و پروتئین‌ها است. پروتئین‌های اصلی آب پنیر شامل آلفا لاکتوبومین، بتا لاکتوگلوبولین، آلبومین سرم گاوی و ایمنوگلوبولین و ویتامین‌هایی همچون ویتامین آ و ریوفلاوین است که دارای خواص بیولوژیکی بسیاری هستند. مطالعات بسیاری در زمینه جداسازی و خالص‌سازی پروتئین‌ها انجام شده است که در اکثر آن‌ها پروتئین‌ها با هم رسوب می‌کنند. در این مطالعه با استفاده از روش طیف‌سنجی فلورسانس که دارای حساسیت بالایی است، تأثیر تغییر دو مورد از شرایط محیطی مانند تغییر pH و تغییر قدرت یونی به وسیله نمک آمونیوم سولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از اعمال روش‌های تحلیلی کمومتریکس مانند PARAFAC توانست اطلاعات ارزشمندی در رابطه با رفتار پروتئین‌ها و ویتامین‌های موجود در آب پنیر بدست آورد. نتایج نشان داد که عموماً پروتئین‌ها نسبت به ویتامین‌ها حساسیت بیشتری به تغییرات محیط اطراف دارند و همچنان تعیین مقدار این ترکیبات در بافت پیچیده شیر را امکان‌پذیر ساخت.

واژه‌های کلیدی: شیر، آب پنیر، پروتئین، رسوب‌گیری با نمک، طیف‌سنجی فلورسانس، آنالیز چندمتغیره

مقدمه

قرن ۲۱ جوامع زیست‌محیطی با اعمال قوانینی از دفع آب پنیر جلوگیری کردند [۵ و ۶]. این محدودیت باعث شد تا توجهات زیادی به مزایای این ترکیب جلب شود و امروزه به عنوان یکی از منابع با ارزش غنی از پروتئین بشمار می‌رود [۲ و ۳]. پروتئین‌های موجود در آب پنیر حدود ۱۸-۲۰ درصد کل پروتئین‌های موجود در شیر را شامل می‌شوند. از جمله‌ی مهمترین پروتئین‌های آب پنیر می‌توان به بتا-لاکتوگلوبولین، آلفا-لاکتالبومین، آلبومین سرم گاوی و ایمنوگلوبولین اشاره کرد که به ترتیب ۵۰٪، ۲۰٪، ۱۰٪ و ۱۰٪ درصد پروتئین‌های موجود در آب پنیر را تشکیل می‌دهند [۲]. موارد استفاده‌ی این پروتئین‌ها در صنعت نان، نوشیدنی، گوشت، پزشکی و داروئی می‌باشد [۱]. از این رو روش‌های متعددی به منظور جداسازی و خالص‌سازی

شیر یکی از با ارزش‌ترین مواد غذایی است که علاوه بر چربی‌ها، املاح مورد نیاز بدن به خصوص فسفر و کلسیم و انواع ویتامین‌ها مجموعه‌ی ارزشمندی از انواع پروتئین‌ها را نیز شامل می‌شود. پنیر به عنوان یکی از محصولات پرمصرف شیر روزانه در مقیاس وسیعی تولید می‌شود که آب پنیر یک محصول فرعی از پنیر بشمار می‌آید [۱ و ۲]. آب پنیر شامل تعداد زیادی از پروتئین و ویتامین‌هاست که بسیار مورد توجه مصارف پزشکی، دامپزشکی و حتی خوراک دام می‌باشد. در گذشته این محصول فرعی به صورت پساب و یا خوراک دام مورد استفاده قرار می‌گرفت [۴]. از آنجاییکه رهایش این ترکیب در آب‌های جاری سبب کاهش چشمگیر اکسیژن موجود در آب می‌شود [۲ و ۳]، در

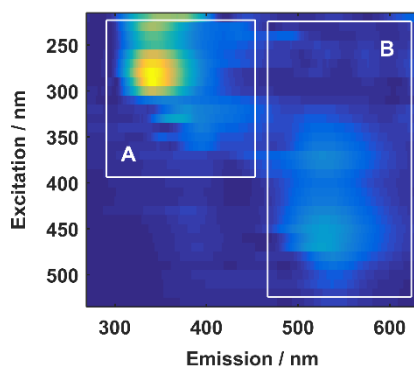
بالای رسوب به عنوان آب پنیر برای آزمایش های بعدی نگهداری شد. لازم به ذکر است که به منظور یکسان سازی شرایط نمونه ها، pH محلول حاصل با استفاده از سود به ۶/۸ افزایش داده شد. به منظور آماده سازی نمونه های جامد از بافر فسفات با pH ۶/۸ استفاده شد. در صورت وجود مواد نامحلول و شفاف نبودن محلول بدست آمده، محلول ها از فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند.

در آزمایش مربوط به pH ابتدا به وسیله ی اسید هیدروکلریک به ۳/۰۰ رسانده شد و سپس به وسیله ی سدیم هیدروکسید تا ۸/۰۰ افزایش داده شد. در هر مرحله محلول سانتیفریژ شده و طیف فلورسانس از محلول گرفته شده است. در مورد آزمایش افزودن نمک آمونیوم سولفات نیز پس از هر مرحله رسوب تشکیل شده پس از سانتیفریژ جدا شده و طیف فلورسانس محلول باقی مانده گرفته شد.

نتایج و بحث

۱) تغییرات pH

طیف فلورسانس سه بعدی که در هر آزمایش برای نمونه آب پنیر گرفته شده بود، به دو بخش تقسیم بندی شد (شکل ۱). بخش A ناحیه طول موج تحریک ۳۵۰-۲۲۰ نانومتر و نشر ۴۶۰-۲۷۰ نانومتر را در برمی گیرد که بر اساس منابع گزارش شده مربوط به پروتئین ها و ویتامین A است. بخش B که بازه ی طول موج تحریکی ۵۳۰-۲۲۰ نانومتر و نشر ۶۰۰-۴۵۰ نانومتر را شامل می شود مربوط به ویتامین ریوفلاوین است.



شکل ۱- طیف فلورسانس سه بعدی آب پنیر

این پروتئین ها از بافت آب پنیر توسعه یافته است. این روش ها به سه دسته کلی: ۱) روش های رسوبی ۲) روش های فیلتراسیون و ۳) روش های مبتنی بر کروماتوگرافی تقسیم بندی می شوند. در بین این روش ها، رسوبدهی پروتئین به دلیل کم هزینه بودن و آسانی روش کار در فرایند شناسایی و جداسازی پروتئین ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. روش های رسوبدهی عموماً با همراهی افزودن الکل، تغییر در pH و یا تغییر قدرت یونی محلول انجام می شود [۸-۱۱].

طیف سنجی فلورسانسی یکی از پرکاربردترین روش های مورد استفاده در زمینه ی بیوشیمی بشمار می رود. اندازه گیری فلورسانس از پروتئین ها اطلاعات ساختاری جزئی در اختیار قرار نمی دهد، اما به دلیل حساسیت بالا، این روش در بررسی ساختار پروتئین ها در شرایط مختلف شیمیایی درون محلول متداول است. در بین ۲۰ آمینو اسید طبیعی موجود در زنجیره ی پروتئین ها، سه آمینو اسید تریپتوفان، تایروزین و فنیل آلانین خاصیت فلورسانسی دارند و نشر نور پروتئین ها بر ایند نشر این سه ترکیب می باشد [۷]. تغییر محیط گونه ی نشر کننده به خوبی می تواند در چگونگی نشر آن تاثیر بسزایی داشته باشد، از این رو دنبال کردن تغییرات نشر پروتئین ها با همراهی روش های تحلیلی کمومتریکس می تواند بسیار مفید واقع شود. روش های تحلیلی چندمتغیره ی کمومتریکس با بکارگیری اطلاعات مفید موجود در تمامی داده های بدست آمده می تواند الگوی نهفته در داده که به طور معمول قابل شناسایی و تحلیل نیست را در اختیار گذاشته و منجر به فهم عمیق و دقیق تری از فرایند شود.

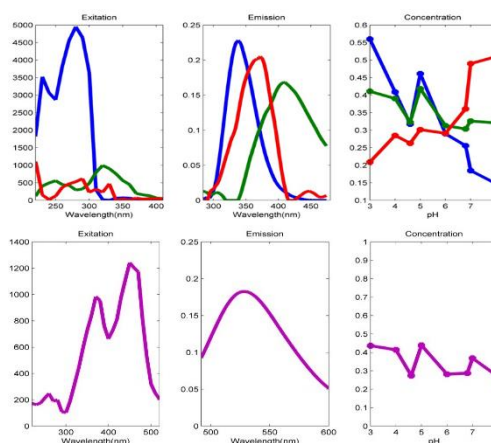
بخش تجربی

در این مطالعه مخلوط پروتئین های آب پنیر از منابع مختلفی همچون شیر طبیعی (گاو و بز)، شیر پاستوریزه، پودر شیر خشک و پودر آب پنیر تجاری استفاده شد. در نمونه های شیر به منظور جدا کردن خامه (چربی) مقدار معینی از مایع مورد نظر در دمای ۴ درجه سانتیگراد سانتیفریژ شد. بعد از جدا شدن خامه، pH شیر با استفاده از اسید هیدروکلریک به ۴/۶ رسانده شد. در اینجا نیز به منظور جدایی کازئین لخته شده، از سانتیفریژ استفاده شد و محلول

پروتئین از بین می‌رود و پروتئین از حالت تاب‌خورده به حالت باز شده تغییر شکل پیدا می‌کند. باز شدن زنجیره‌های پروتئین سبب فاصله گرفتن آمینواسیدهای نشرکننده از یکدیگر شده و افزایش نشر را به دنبال خواهد داشت. این در حالی است که اگر غلظت نمک از این مقدار هم فراتر رود، پروتئین باز شده رسوب می‌کند و فلورسانس محلول از بین می‌رود.

همانطور که در شکل ۲ نتایج تحلیل داده‌های رسوبدهی با نمک آمونیوم سولفات نمایش داده شده است، دیده می‌شود رفتار دو گونه‌ی آبی و قرمز (فلورسانس پروتئین‌ها) تقریباً مشابه به یکدیگر و کاملاً متفاوت از گونه‌ی سبز (فلورسانس ویتامین A) است. در مورد رفتار نشری پروتئین‌ها در سه مرحله‌ی اولیه‌ی افزایش نمک تغییرات بسیار کمی بر نشر محلول اعمال می‌شود و ناگهان در بازه‌ی ۳۵ تا ۵۰ درصدی نمک آمونیوم سولفات به شدت کاهش پیدا می‌کند. سپس در ۵۵ درصد نمک افزایش چشمگیری در نشر ایجاد می‌شود. در ادامه‌ی افزودن نمک فلورسانس مربوط به پروتئین‌ها بطور کلی کاهش می‌یابد. این رفتار را اینگونه می‌توان توصیف نمود که در مرحله‌ی ۲۵٪ به ۳۰٪ پروتئین (های) خاصی از حالت تاب‌خورده به حالت باز شده تغییر شکل داده و سبب افزایش فلورسانس در این غلظت می‌شود. با افزایش نمک در محدوده‌ی ۳۵-۵۵ درصد پروتئین (های) خاصی رسوب کرده و نشر محلول به شدت کاهش می‌یابد. افزایش نشر در محلول ۵۵٪ نمک می‌تواند منسوب به باز شدن پروتئین (های) دیگری باشد که با افزایش غلظت نمک به تدریج رسوب کرده و فلورسانس کاهش پیدا می‌کند. نکته‌ی قابل توجه در مورد ویتامین A است که تغییر میزان قدرت یونی محلولو تاثیر چندانی بر روی نشر آن نداشته و ثابت است. در مورد بخش B همانطور که دیده می‌شود نشر حاصل از ویتامین ریبولوین با شیب بسیار کمی در فرایند افزایش نمک تغییر می‌کند.

به منظور بررسی تغییرات طیف‌های فلورسانس پروتئین‌های آب‌پنیر، pH محلول بین ۳-۸ تغییر داده شد. نتایج اعمال روش تحلیلی PARAFAC بر روی داده‌های بدست آمده در شکل ۱ نمایش داده شده است. با توجه به بازه‌ی تحریک و نشر پروتئین‌ها، خطوط آبی و قرمز مربوط به تغییرات فلورسانس اجزای سازنده نشری پروتئین‌ها می‌باشند. همانطور که گونه‌ی آبی سهم بیشتری در نشر پروتئین‌ها دارد، می‌توان گفت که از دید کلی نشر پروتئین‌ها با افزایش pH کاهش می‌یابد. همچنین بخوبی نشان می‌دهد که نشر کلی پروتئین‌ها به عوامل سازنده‌ی خود که آمینواسیدهای مسئول نشر هستند، تفکیک شده است (خط آبی و قرمز). در مورد ویتامین A (خط سبز) تغییرات نشری متناسب با پروتئین نمی‌باشد و روندی تقریباً ثابت را در pH های مختلف شاهد هستیم. برای بخش B (ویتامین ریبولوین) روش PARAFAC با یک جز به کار گرفته شد که همانند ویتامین A روندی تقریباً ثابت و همراه با کمی کاهش را در افزایش pH نشان می‌دهد.



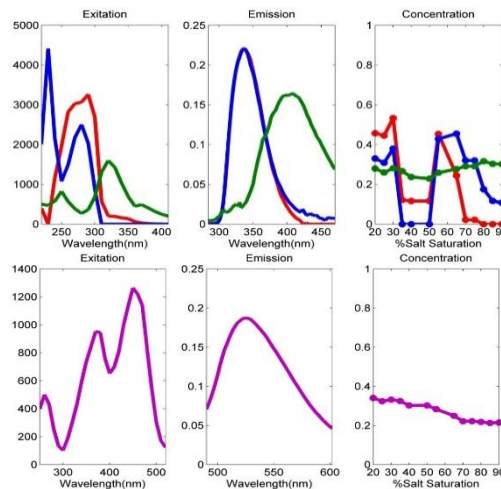
شکل ۱- نتایج حاصل از اعمال PARAFAC بر روی داده‌های مربوط به تغییرات pH (بخش A با سه جزء و EV=99.35 % (ب) بخش B با یک جزء و EV=98.82 %

۲) رسوبدهی با نمک آمونیوم سولفات

هنگامی که پروتئین در محیط آبی یا بافر قرار دارد، پروتئین به صورت کلوئیدی و بار سطحی آن سبب تجمع مولکول‌های آب و دیگر یون‌ها می‌شود که در این حالت موجب پایداری و تعادل محلول پروتئین می‌شود. با افزایش قدرت یونی محلول که در اثر افزودن نمک به محلول ایجاد می‌شود، تعادلات سطحی

and pharmaceutical products. In 6th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry FOODSIM. 2010.

3. Smithers, G.W., Whey and whey proteins—from 'gutter-to-gold'. International Dairy Journal, 2008. 18: 695-704.
4. Verheul, M., Aggregation and gelation of whey proteins. Unpublished doctoral dissertation, University of Twente, 1998
۵. Bullerman, L. and E. Berry, Use of Cheese Whey for Vitamin B12 Production I. Whey Solids and Yeast Extract Levels. Applied microbiology, 1966. 14: 353- 355.
۶. Siso, M.G., The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Bioresource Technology, 1996. 57: 1-11.
۷. Wolfbeis, O.S., Fluorescence methods and applications: spectroscopy, imaging, and probes; Vol. 1130. 2008: Blackwell.
۸. Doonan, S., Protein purification protocols. 1996: Springer Science & Business Media.
۹. Maubois, J., Milk protein fractionation. New applications of membrane processes, 1992: 15-22.
۱۰. Swaisgood, H.E., Chemistry of milk protein. Developments in dairy chemistry, 1982. 1: 1-59.
۱۱. Arakawa, T. and S.N. Timasheff, Mechanism of protein salting in and salting out by divalent cation salts: balance between hydration and salt binding. Biochemistry, 1984. 23: 5912-5923.



شکل ۲- نتایج حاصل از اعمال PARAFAC بر روی داده‌های مربوط به افزودن نمک آمونیوم سولفات (آ) بخش A با سه جزء و بخش B با یک جزء و $EV=99.01\%$ و $EV=97.41\%$

نتیجه‌گیری

همراهی روش PARAFAC به عنوان روشی قدرتمند در تحلیل داده‌های همراهی و طیف‌گیری فلورسانس در فرایندهای مربوط به تغییر pH و قدرت یونی محلول آب پنیر به خوبی توانست تغییرات ساختاری در این دو مورد را نشان دهد. با افزایش pH آب پنیر نشر حاصل از پروتئین‌ها کاهش یافته، در صورتی که نشر حاصل از ویتامین‌ها تقریباً ثابت است. در فرایند رسوب‌دهی با نمک آمونیوم سولفات پروتئین‌های موجود در آب پنیر به در غلظت‌های بخصوصی از ساختار طبیعی خود باز شده و در نهایت رسوب می‌کنند. افزودن نمک نیز تاثیر چندانی بر روی نشر ویتامین‌های آب پنیر نداشته‌است. با اینحال این مطالعه نشان داد که می‌توان با استفاده از طیف‌گیری فلورسانس و کمومتریکس، میزان ویتامین‌های مهم موجود در شیر را نیز تعیین نمود. از آنجاییکه میزان ترکیبات تشکیل دهنده در انواع شیر متفاوت است، این روش بخوبی می‌تواند به عنوان روشی ارزان و سریع به منظور تعیین انواع شیر و آب پنیر مورد استفاده قرار بگیرد.

منابع

1. A.A.Moosavi-Movahedi, M.S., M. Moslehi Shad, M. Dehghan Shamsaltaneh, Chemistry of Milk Proteins and its Application. 2014.
2. Tsakali, E., A review on whey composition and the methods used for its utilization for food

Investigation of effects of changing in pH and ionic strength of whey on altering of proteins and vitamins structure through the fluorescence spectroscopy and multi-way analysis

Mahvash Shahsavari and Mohsen Kompany-Zareh*

Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran

Abstract:

Whey is a by-product of cheese production in the dairy industries that contains some minerals like phosphorus and calcium, vitamins and proteins. Major whey proteins contain β -lactoglobulin, α -lactoalbumin, BSA and immunoglobulins and these proteins have many biological properties. Many studies have been done to isolation, separation and purification of these proteins but in some of these methods several protein co-precipitated. Fluorescence spectroscopy as a highly sensitive and rapid technique could be used for monitoring of structural changes of these macromolecules which their fluorescent properties are highly dependent on the medium contain it. High or low salt content may lead to selective coagulation or precipitation of these proteins. Whey contains several intrinsic fluorophores, with the aromatic amino acids tryptophan and tyrosine, vitamin A and riboflavin. In this study we used fluorescence spectroscopy along with multi-way analysis to monitor changes in fluorescence which come from structural changes, through altering two environmental conditions such as pH and ion strength. Application of parallel factor analysis (PARAFAC) have shown that the fluorescence of vitamins are almost independent to medium conditions, but the proteins are very sensitive to their medium. In stepwise addition of salt, different proteins precipitated differently and in specific ionic strength. Fluorescence spectroscopy, which requires no sample preparation, in combination with PARAFAC appears to be a powerful tool for investigation of different environmental condition and salt treatments.

Keywords: Milk; Whey; Protein; Precipitation with salt; Fluorescence spectroscopy; Multivariate Analysis

*Corresponding author: kompanym@iasbs.ac.ir

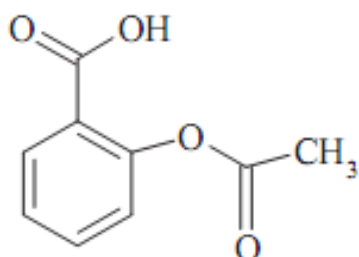
بررسی قابلیت طیف سنج تحرک یونی برای شناسایی و اندازه گیری آسپرین

فرشاد میرزایی، حامد بهرامی*، منیژه توضیحی، نسیم نجفلو

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: طیف سنجی تحرک یونی یک ابزار سریع، کارآمد و کم هزینه برای شناسایی و اندازه گیری انواع ترکیبات شیمیایی از جمله داروها به شمار می رود. در این تحقیق قابلیت طیف سنج تحرک یونی برای اندازه گیری کیفی و کمی آسپرین بررسی شد. چهار روش مختلف برای استخراج داده های کمی از طیف های تحرک یونی مورد ارزیابی قرار گرفت. در مطلوب ترین حالت، ناحیه خطی برای ترکیب مورد مطالعه در محدوده ۰/۵-۵ میلی گرم بر لیتر بود. حد تشخیص ۰/۱۴ میلی گرم بر لیتر برای تزریق ۱ میکرو لیتر نمونه معادل با مقدار مطلق ۱۴۰ پیکوگرم برای اندازه گیری آسپرین با طیف سنج تحرک یونی بدست آمد.

واژه های کلیدی: آسپرین، طیف سنجی تحرک یونی، تخلیه کرونا، منحنی کالیبراسیون



شکل ۱- ساختار فضایی اسید استیل سالیسیلیک (ASA).

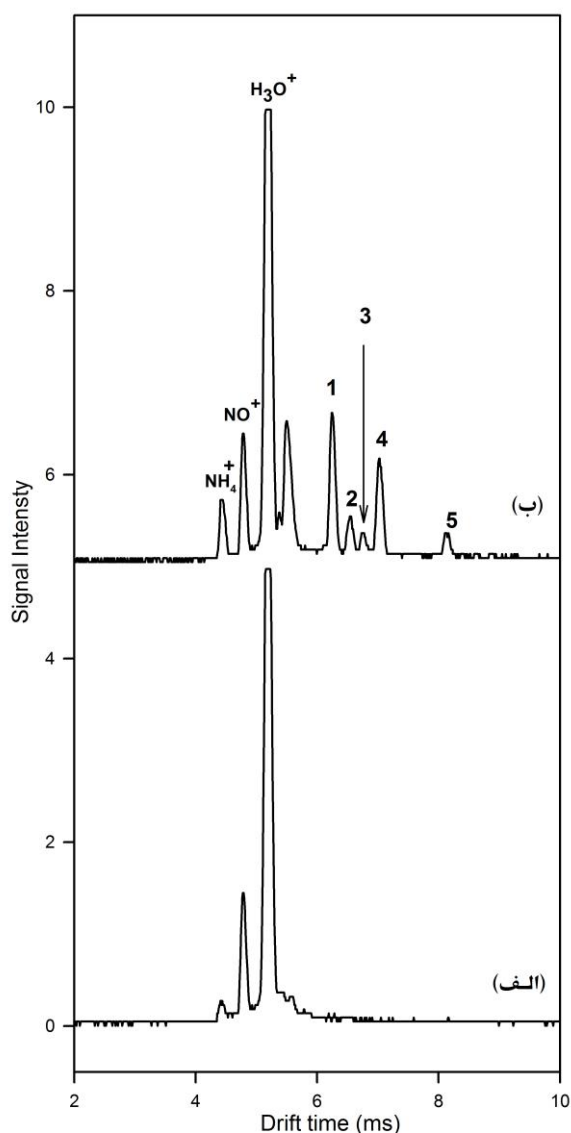
باتوجه به اهمیت استیل سالیسیلیک اسید (ASA)، تحقیقات گسترده ای که در این زمینه در حال انجام است و روش های مختلف برای تعیین (ASA) ارائه شده است، از جمله تعیین استیل سالیسیلیک اسید در قرص های تجاری با استفاده از کاغذ فیلتر پوشش داده شده با نانو ذره های نقره [۶]. و نیز تعیین همزمان استامینوفن، آسپرین و کافئین با روش ولتامتری با استفاده از الکتروود خمیر نانو لوله های کربنی گزارش شده است [۷].

مقدمه

استیل سالیسیلیک اسید (ASA) که بیشتر با نام تجاری آسپرین شناخته می شود، با فرمول مولکولی $C_9H_8O_4$ ، یک داروی ضد التهاب غیر استروئیدی است [۱]. آسپرین از داروهای مصرفی سرپایی است که با تجمع پلاکت ها در خون تداخل ایجاد کرده و از بروز لخته جلوگیری می کند. از طرفی بر واکنش های التهابی اثر داشته و مانع پیشرفت التهاب و بروز تب می شود. به دلیل همین اثرات آن را برای کنترل تب و دردهای خفیف تا متوسط همچون بسیاری از دردهای مفصلی ناشی از روماتیسم مفصلی استفاده می کنند، از طرفی به دلیل ویژگی ممانعت از بروز لخته، در پیشگیری از سگته های قلبی و مغزی یکی از موثرترین داروهاستو همچنین در برخی از بیمارهای دستگاه تنفسی و افسردگی، اضطراب اثر دارد [۲-۵].

نتایج و بحث

یونش نمونه از طریق برخورد مولکول‌های تبخیر شده آن با یون-های واکنشگر اتفاق می‌افتد. شکل (الف-۲) طیف تحرک یونی را در غیاب نمونه نشان می‌دهد. سه پیک در شکل به ترتیب مربوط به یون‌های آب پوشیده‌ی NH_4^+ ، NO^+ و H_3O^+ است که یون‌های واکنشگر نامیده می‌شوند.



شکل ۲- (الف) طیف تحرک یون در غیاب نمونه (ب) طیف تحرک یونی آسپیرین
طیف تحرک یونی آسپیرین که به دستگاه تزریق شده است در شکل (۲-ب) نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده

یکی از تکنیک‌های تجربی که برای شناسایی داروها بسیار پر کاربرد است، طیف سنج تحرک یونی (IMS) می‌باشد [۸]. طیف سنجی تحرک یون (IMS) یک تکنیک شناخته شده برای تشخیص مواد شیمیایی است. مزایای استفاده روش طیف سنجی تحرک یونی شامل محدودیت کم در آشکار ساز، حساسیت بالا، زمان کوتاه آنالیز می‌باشد و در عین حال روش ساده و کم هزینه با قابلیت حمل است [۹-۱۰].

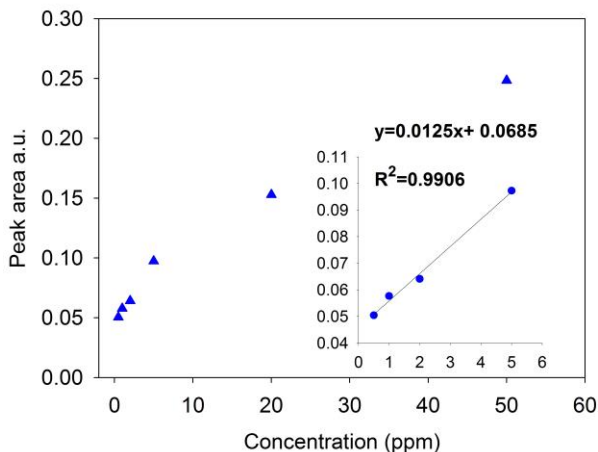
روش IMS در حال حاضر به عنوان یک ابزار سریع، کارآمد و کم هزینه برای کنترل کیفیت محصولات دارویی مورد بررسی مطرح است [۱۱]. اساس کار این تکنیک جداسازی یون‌ها در فاز گازی است به این صورت که گونه‌ها ابتدا یونیزه می‌شوند و سپس وارد لوله رانش شده و یون‌ها در لوله رانش تحت میدان الکتریکی حرکت می‌کنند و در طی مسیر بر اساس جرم و اندازه جداسازی می‌شوند. در انتهای ستون یون‌های مختلف به ترتیب در زمان‌های متفاوت به کلکتور برخورد کرده و طیف تحرک یونی را پدید می‌آورد زمان هر یک از پیک‌ها نشان دهنده نوع ماده و شدت آن مقدار ماده را می‌دهد. در این مقاله قابلیت طیف سنج تحرک یونی برای اندازه‌گیری کمی آسپیرین بررسی شده است.

بخش تجربی

تمام آزمایش‌ها با طیف سنج تحرک یونی (مدل IMS-300) ساخته شرکت تاف فناور پارس (اصفهان - ایران) انجام شد [۱۲].

محلول استاندارد آسپیرین با حل آن در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شده و محلول ۱، ۰/۵، ۲، ۱۰، ۲۰ ppm از محلول مادر تهیه شده. ۳ μl از هر محلول به دستگاه تزریق شده و به حلال اجازه تبخیر داده شده است. دمای محل تزریق نمونه و سل دستگاه به ترتیب برابر ۲۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد بود و هوا به عنوان گاز رانش و حامل بکار رفت.

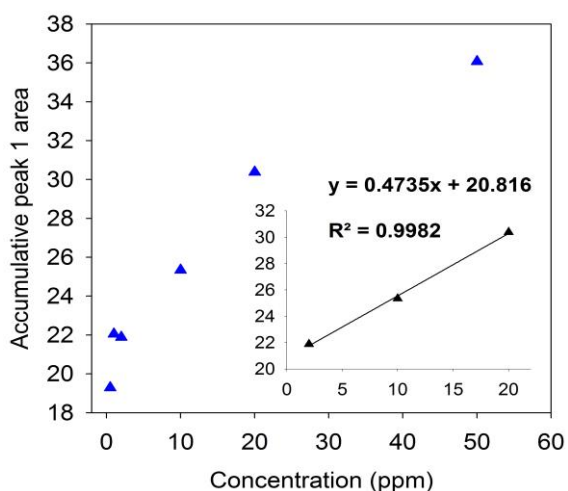
داده شده است. دامنه خطی با این روش نیز یک مرتبه بدست آمد.



شکل ۴- منحنی کالیبراسیون با استفاده از سطح زیر پیک شاخص

ج: تعیین مقدار نمونه از روی مجموع سطح زیر پیک شاخص در طول زمان آنالیز

در هر بار باز و بسته شدن شاتر گرید یک طیف ثبت می شود. در واقع دستگاه در هر ثانیه چندین طیف ثبت می کند. از لحظه تزریق نمونه به دستگاه، ابتدا شدت پیک های نمونه افزایش یافته، به حداکثر رسیده و سپس کاهش می یابد تا این که تمام نمونه تزریق شده وارد سل شود و آنالیز به پایان برسد. یک راه رسم منحنی کالیبراسیون این است که سطح زیر پیک شاخص در تمام طیف ها به عنوان معیار در نظر گرفته شود. نتیجه آنالیز به این روش در شکل ۵ نمایش داده شده است.



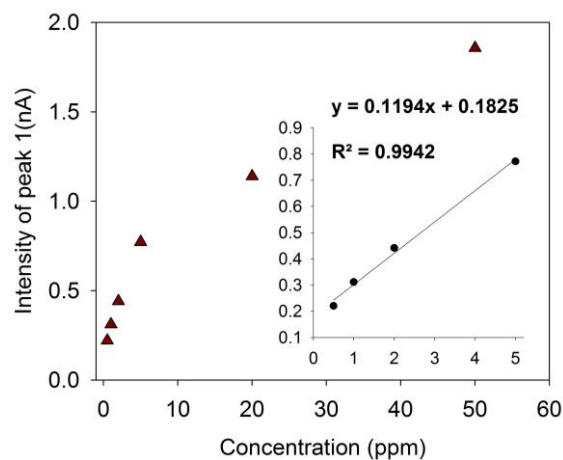
شکل ۵- منحنی کالیبراسیون با استفاده از مجموع سطح زیر پیک شاخص در طول زمان آنالیز

می شود آسپیرین در طیف سنج تحرک یونی دارای پنج پیک با شدت و زمان های متفاوت است.

روش های مختلفی برای بدست آوردن داده های کمی از طیف تحرک یونی وجود دارد. منظور از داده های کمی اطلاعاتی است که از روی آن بتوان به مقدار ماده تزریق شده به دستگاه پی برد. در این مقاله برخی از این روش ها اجرا و نتایج حاصل از آن ها با هم مقایسه شده است.

الف: تعیین مقدار نمونه از روی ارتفاع پیک شاخص

معمولا با تزریق نمونه به طیف سنج تحرک یونی بیش از یک پیک مشاهده می شود. یک روش اندازه گیری این است که یک پیک (معمولا پرشدت ترین پیک) را به عنوان شاخص در نظر گرفته و حداکثر شدت آن پیک به عنوان معیاری از غلظت نمونه در نظر گرفته شود. با احتساب پیک ۱ به عنوان شاخص، شکل ۳ تغییر ارتفاع این پیک را با غلظت نمونه تزریق شده نشان می دهد.



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون با استفاده از شدت پیک ها

با این روش دامنه خطی یک مرتبه از ۵ ppm تا ۰/۵ بدست آمد. حد تشخیص بر اساس ۳ برابر انحراف استاندارد زمینه برابر با ۰/۱۴ ppm برای تزریق ۱ میکرولیتر از آسپیرین بدست آمد.

ب: تعیین مقدار نمونه از روی سطح زیر نمودار پیک شاخص در حالت ماکسیمم

در این حالت سطح زیر نمودار پیک ۱ (۶/۴۵ ms - ۶) برای رسم منحنی کالیبراسیون بکار رفت و نتیجه در شکل ۴ نمایش

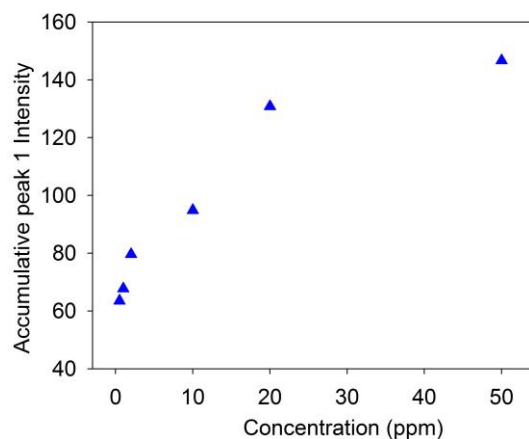
منابع

- [1] بدایت، بابک؛ بدایت، آرش؛ جوادزاده، علی؛ اسپرین و سایر داروهای ضدالتهابی غیراستروئیدی و درمان با ترکیبات طلا و هیدروکسی کلروکین، نشر تیمورزاده، تهران، ۱۳۸۴، ص. ۴۸.
- [2] Watson H.R., Bergqvist D., Antithrombotic Agents After Peripheral Transluminal Angioplasty: a Review of the Studies, Methods and Evidence for their Use, *Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg.*, **2000**, 19:445-450.
- [3] Baigent C., et al., for the Antithrombotic Trialists Collaboration. Collaborative meta-analysis of randomised trials of antiplatelet therapy for prevention of death, myocardial infarction, and stroke in high risk patients. *BMJ*, **2002**, 324:71-86.
- [4] VanGijn J., Algra A., Aspirin and stroke prevention, *Thrombosis Research*, **2003**, 110: 349-353.
- [5] Hayden M., Pignone M., Phillipa C., Mulrow C., Aspirin for the primary prevention of cardiovascular events, *Ann Intern Med*, **2002**, 136(2):161-172.
- [6] Loriz F. S., Frederico L. F. S., Jorge A.A., Renato L. C., Determination of acetylsalicylic acid in commercial tablets by SERS using silver nanoparticle-coated filter paper, *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**, 101-125.
- [7] Bankim J., Sanghavi., Ashwini K., Srivastava., Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen, aspirin and affeine using an in situ surfactant-modified multiwalled carbon nanotube paste electrode, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55:8638-8648.
- [8] Borsdorf H., Eiceman G.A., Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications, *Applied Spectroscopy Reviews*, **2006**, 41(4): 323-375.
- [9] Tam M., Hill H.H., Secondary electrospray ionization-ion mobility spectrometry for explosive vapor detection, *Anal. Chem*, **2004**, 76: 2741-2747
- [10] Ewing R.G., Atkinson D.A., Eiceman G.A., Ewing G.J., A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds, *Talanta*, **2001**, 54: 515-529.
- [11] Donnell R.M. O., Sun X., Harrington P.d.B., Pharmaceutical applications of ion mobility spectrometry, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2008**, 27: 44-53.
- [12] Tabrizchi M., Research Grade Ion Mobility Spectrometer, *Iranian Patent Office Iran*, **2005**.

با آنالیز به این روش روند خطی بهتر از یک مرتبه مشاهده نشد. بنابراین روش سطح زیر پیک جمعیتی ارجحیتی نسبت به سایر روش ها برای رسم منحنی کالیبراسیون ندارد.

د: تعیین مقدار نمونه از روی مجموع ارتفاع پیک شاخص در طول زمان آنالیز

در این حالت مجموع ارتفاع پیک ۱ در کل زمان آنالیز برای رسم منحنی کالیبراسیون بکار رفت و نتیجه در شکل ۶ نمایش داده شده است. دامنه خطی مناسبی با این روش بدست نیامد.



شکل ۶- منحنی کالیبراسیون با استفاده از ارتفاع جمعیتی پیک شاخص

نتیجه گیری

بهترین روش برای آنالیز کمی آسپرین با طیف سنج تحرک یونی، در نظر گرفتن ارتفاع پیک شاخص است و با این روش حد تشخیص ۱۴۰ میکروگرم برای اندازه گیری آسپرین بدست آمد. در هیچ کدام از روش ها دامنه خطی از یک مرتبه بالاتر نبود. به همین دلیل به نظر می رسد برای دستیابی به دامنه خطی مطلوب تر باید نحوه تزریق نمونه تغییر کند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از آقای دکتر بهمن فرجمند (گروه شیمی دانشگاه زنجان) بابت همکاری و مشاوره در این تحقیق، صمیمانه تقدیر و تشکر می کنند.

Investigating the Ability of ion Mobility Spectroscopy for Detection and Quantification of Aspirin

Farshad Mirzaee, Hamed Bahrami*, Manijeh Tozihi , NasimNajafloo

Chemistry Department, University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Iran

Abstract:

Ion mobility spectroscopy is a fast, efficient and low-cost instrument for the identification and quantitative measurement of various chemical compounds, including drugs. In this study, the ion mobility spectrometer was investigated for qualitative and quantitative measurement of aspirin. Four different methods for extracting quantitative data from ion mobility spectra were evaluated. The linear range for the target compound was obtained in the range of 0.5-5 mg/L, in the most favorable case. Detection limit of 0.14 mg/L or 140 pg was obtained for measuring aspirin with ion mobility spectrometer.

Keywords: Aspirin; Ion Mobility Spectrometry; Corona Discharge; calibration curve

*hbahrami@anu.ac.ir

بررسی قابلیت طیف سنج تحرک یونی برای شناسایی پیش داروی پریندوپریل و محصولات حاصل از یونش آن

فرشاد میرزایی، حامد بهرامی*، منیژه توضیحی، نسیم نجفلو

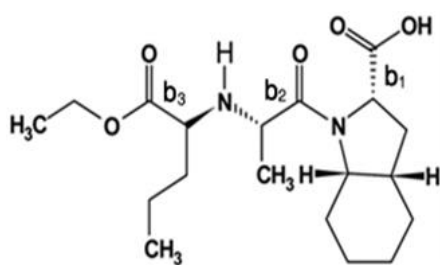
دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: قابلیت طیف سنج تحرک یونی با منبع یونش تخلیه کرونا برای شناسایی ترکیب شیمیایی پریندوپریل مورد مطالعه قرار گرفته است. تمام اندازه گیری ها در پلاریته مثبت انجام شد. پنج پیک در طیف تحرک یونی پریندوپریل مشاهده شد. شدت نسبی پیک ها مستقل از دمای محل تزریق نمونه بوده. برای شناسایی گونه های یونی مرتبط با پیک ها در طیف تحرک یونی، معادله ارتباط تحرک یونی و جرم مورد استفاده قرار گرفت. یکی از پیک ها پریندوپریل پروتونه شده و سایر پیک ها به فرگمنت های حاصل از شکست آن نسبت داده شده است. نتایج این تحقیق نشان داد که طیف سنجی تحرک یونی یک تکنیک مناسب برای مطالعه واکنش های یون مولکول است.

واژه های کلیدی: پریندوپریل، طیف سنجی تحرک یونی، یونش، تخلیه کرونا

مقدمه

همچنین تعیین پریندوپریل به روش اسپکتروفتومتری جنبشی، طیف سنجی جذب اتمی و اسپکتروفتومتری نیز گزارش شده است [۶-۷].



شکل ۱- ساختار فضایی پریندوپریل

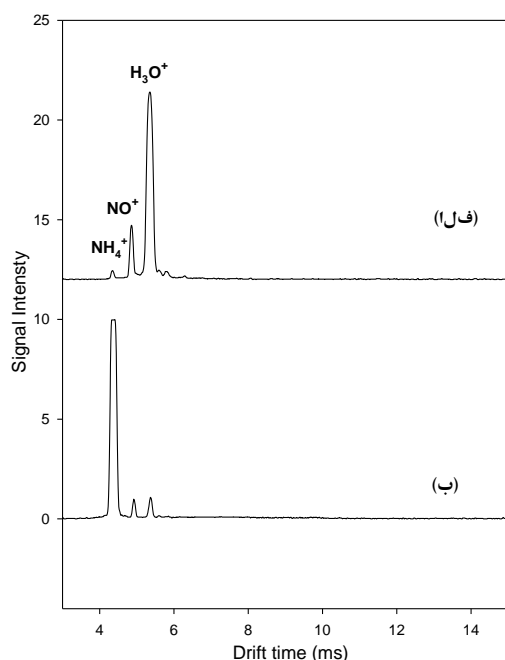
یکی از تکنیک های تجربی که برای شناسایی داروها بسیار پر کاربرد است، طیف سنج تحرک یونی (IMS) می باشد [۸]. تکنیک IMS یک تکنیک شناخته شده برای تشخیص مواد شیمیایی است. مزایای استفاده از این تکنیک شامل محدودیت کم در آشکار سازی، حساسیت بالا، زمان کوتاه آنالیز و در عین حال ساده و کم هزینه بودن می باشد [۹].

پریندوپریل یک مهارکننده آنزیم تبدیل کننده آنژیوتانسین طولانی اثر است که به عنوان داروی کاهش دهنده فشارخون و درمان نارسایی قلبی به کار می رود [۱]. پریندوپریل به عنوان یک دارو نشان داده است که اثر بخشی خوبی در طیف گسترده ای از بیماری های قلبی عروقی دارد [۲]. این دارو به سرعت و گسترده جذب می شود و در حدود یک ساعت غلظت پلاسمای خون را بالا می برد [۳]. با توجه به اهمیت داروهای مهارکننده آنزیم تبدیل کننده آنژیوتانسین (ACE)، تحقیقات گسترده ای که در این زمینه در حال انجام است. شناسایی و اندازه گیری این داروها به کمک روشهای تجربی بسیار مورد توجه بوده است به عنوان نمونه آنالیز داروهای مهارکننده آنزیم آنژیوتانسین با طیف سنجی جرمی گزارش شده است [۴]. اندازه گیری پریندوپریل در پلاسمای خون انسان به کمک روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا انجام شده است [۵].

می شود، پیکم مربوط به یون های H_3O^+ و NH_4^+ پر شدت ترین پیکم ها می باشند. شکل ۲ شامل دو طیف است که طیف (الف) حالت نرمال و طیف (ب) در حالتی است که بخار آمونیاک به عنوان دوپانت به ناحیه یونش تزریق شده است. به دلیل اینکه پروتون خواهی آمونیاک بیشتر از آب است طبق واکنش زیر اگر بخار آمونیاک به ناحیه یونش تزریق شود، یون هیدرونیوم مصرف شده و یون آمونیوم تولید می شود.



استفاده از دوپانت در طیف سنجی تحرک یونی مزایای بسیار دارد. به عنوان مثال به دلیل پروتون خواهی بیشتر آمونیوم گونه های کمتری یونش می یابند و طیف خلوت تر می شود هم چنین گونه های مزاحم کمتری در طیف تحرک یونی مشاهده می شود.



شکل ۲- طیف تحرک یونی زمینه در غیاب نمونه ، (الف) با یون واکنشگر غالب هیدرونیوم و (ب) یون واکنشگر غالب آمونیوم.

طیف تحرک یونی پریندوپریل با یون واکنشگر هیدرونیوم در شکل ۳ نمایش داده شده است، همانطور که در شکل مشاهده می شود، پیکم به ترتیب در زمان های یونش ۲.۸، ۱.۵، ۵.۶، ۱۲.۱۲ و ۱۳.۷ ms وجود آماده اند که با شماره

روش IMS در حال حاضر به عنوان یک ابزار سریع، کارآمد و کم هزینه برای کنترل کیفیت محصولات دارویی مورد استفاده قرار می گیرد [۱۰].

اساس کار این تکنیک جداسازی یون ها در فاز گازی است. روش آنالیز نمونه در این تکنیک تاحدی مشابه طیف سنج جرمی زمان پرواز می باشد، با این تفاوت که در فشار اتمسفر کار می کند. در طیف سنج تحرک یونی گونه ها ابتدا یونیزه می شوند و سپس وارد ستون رانش شده و یون ها در لوله رانش تحت میدان الکتریکی حرکت می کنند و در طی مسیر بر اساس جرم و اندازه جداسازی می شوند. در انتهای ستون یونهای مختلف به ترتیب در زمان های متفاوت به کلکتور برخورد کرده و طیف تحرک یونی را پدید می آورد زمان هر یک از پیکم ها نشان دهنده نوع ماده ، شدت و سطح زیر پیکم ها مقدار ماده را نشان می دهد. در این تحقیق قابلیت شناسایی و اندازه گیری پیش داروی پریندوپریل با طیف سنج تحرک یونی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین امکان شناسایی یون های حاصل از یونش پریندوپریل توسط تخلیه کرونا با تکنیک طیف سنج تحرک یونی بررسی شده و پیشنهاداتی در مورد ماهیت یون های حاصل ارائه شده است.

بخش تجربی

تمام آزمایش ها با طیف سنج تحرک یونی (مدل IMS-300) ساخت شرکت تاف فناوری پارس (اصفهان - ایران) انجام شد. پریندوپریل تولید شرکت سیگما بدون هیچ گونه خالص سازی اضافی در حلال متانول به صورت محلول های استاندارد تهیه شد.

نتایج و بحث

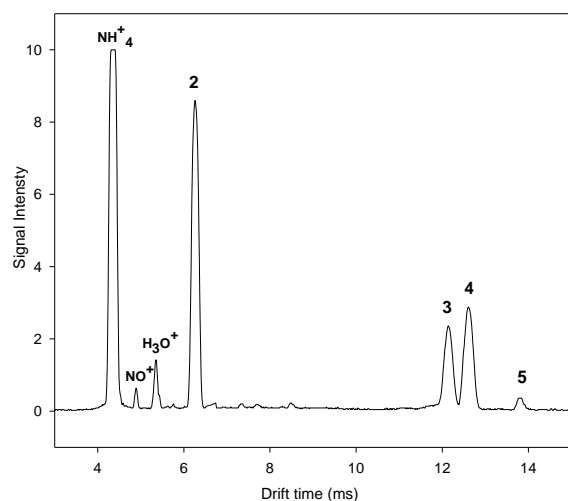
شکل ۲ طیف تحرک یونی زمینه (در غیاب نمونه) را با گاز رانش هوا در دمای سل 200°C و در حضور بخار آمونیاک در ناحیه یونش را نشان می دهد. سه پیکم در نمودار به ترتیب مربوط به یون های آب پوشیده NH_4^+ ، NO^+ و H_3O^+ است که یون های واکنشگر می باشند. همانطور که در شکل ۲ مشاهده

شکل ۴ طیف تحرک یونی پریندوپریل با یون واکنشگر آمونیوم را نشان می دهد. شدت نسبی پیک ها تقریباً مشابه با شکل ۳ است با این تفاوت که پیک شماره ۱ از طیف حذف شده است. این مشاهده بدین معنی است که پیک ۱ ناشی از یک فرگمنت بوده که پروتون خواهی بیشتر از آب اما کمتری از آمونیاک داشته است.

یک را برای شناسایی پیک های طیف تحرک یونی، استفاده از معادله ارتباط جرم و تحرک یونی است.

$$\log m = -0.52 K_0 + 2.95 \quad (2)$$

این معادله با خطای ۱۰ درصد جرم های معادل یون های ایجاد کننده طیف تحرک یونی را پیش بینی می کند.

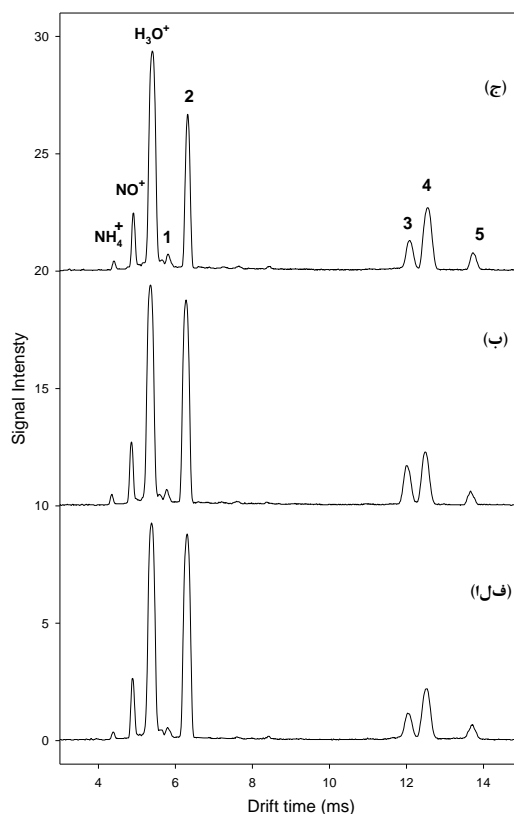


شکل ۴ - طیف تحرک یونی پریندوپریل با یون واکنشگر غالب آمونیوم، دمای سل ۲۰۰°C و دمای محل تزریق ۲۶۰°C.

با استفاده از معادله (۲)، طیف تحرک یونی پریندوپریل (شکل ۳-ج) به طیف جرمی تبدیل شده و طیف حاصل در شکل ۵ نمایش داده شده است.

جرم پیش بینی شده برای پیک شماره ۵، ۳۳۱٫۲ بوده است. که با توجه به جرم پریندوپریل پروتونه شده که ۳۶۹٫۵ است، این رابطه با خطای ۱۰ درصد این پیک را به یون های MH^+ نسبت می دهد. پیک شماره ۴ با جرم پیش بینی شده حدود ۲۹۱، می تواند با خطا ۱۰ درصد مربوط به جدا شدن گروه CO_2H از یون مولکول پروتونه شده مادر باشد. جرم پیش بینی شده برای پیک

های ۱ تا ۵ مشخص شده اند. با توجه که هر پیک نشان دهنده یک گونه یونی است، می توان نتیجه گرفت که غیر از پیک شماره ۵ که مربوط به یون MH^+ است، سایر پیک ها ناشی از یون های حاصل از شکست پریندوپریل هستند. دو مسیر شکست مولکول ها در طیف سنجی تحرک یونی وجود دارد: (۱) تخریب حرارتی نمونه در محل تزریق و (۲) شکست مولکول های بخار شده طی فرآیند یونش به جهت بررسی این دو عامل، دمای محل تزریق اسکن شد. شکل ۳ طیف تحرک یونی پریندوپریل را در سه دمای تزریق ۲۰۰°C، ۲۳۰°C، ۲۶۰°C نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود شدت نسبی پیک ها تحت تاثیر دمای محل تزریق نبود است بنابراین شکسته شدن پریندوپریل طی فرآیند یونش اتفاق افتاده است.



شکل ۳- طیف تحرک یونی پریندوپریل با یون واکنشگر غالب هیدرونیوم، دمای سل ۲۰۰°C و دمای محل تزریق (الف) ۲۰۰°C، (ب) ۲۳۰°C و (ج) ۲۶۰°C.

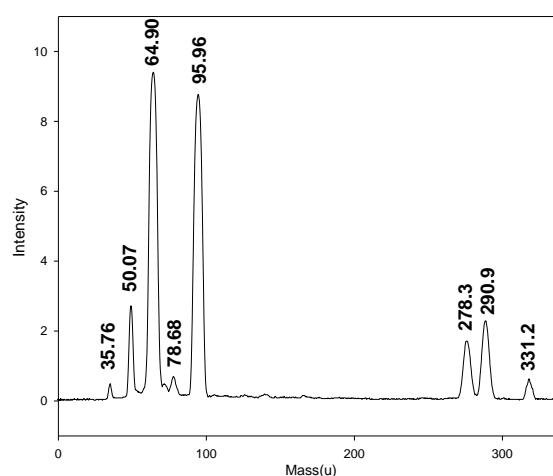
تقدیر و تشکر

نویسندگان از آقای دکتر بهمن فرجمند (گروه شیمی دانشگاه زنجان) بابت همکاری و مشاوره در این تحقیق، صمیمانه تقدیر و تشکر می‌کنند.

منابع

- [1] Hurst M., Jarvis B., Perindopril: an updated review of its use in hypertension, *Drugs*, **2001**, 61(6): 867-96.
- [2] MacMahon S., Neal B., Tzourio C., Rodgers A., Woodward M., Curler J., Anderson C., Chalmers J., Ohkubo T., Randomised trial of a perindopril-based blood-pressure-lowering regimen among 6105 individuals with previous stroke or transient ischemic attack, *Lancet*, **2001**, 358 (9287): 1033-1041.
- [3] Sennesael J., Ali A., Sweny P., Vandenburg M., Slovic D., Dratwa M., Resplandy G., Genissel P., Desche P., The pharmacokinetics of perindopril and its effects on serum angiotensin converting enzyme activity in hypertensive patients with chronic renal failure, *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **1992**, 33: 93-99.
- [4] David J., Burinsky., Scott L., Sides., Mass spectral fragmentation reactions of angiotensin-converting enzyme (ACE) inhibitors, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2004**, Vol.15(9): 1300-1314.
- [5] Ramakrishna V.S.N., Vishwottam N.K., Manoj S., Koteswara M., Santosh M., Prashanth K., High-throughput quantification of perindopril in human plasma by liquid chromatography/tandem mass spectrometry: application to a bioequivalence study, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2006**, 20: 1864-1870.
- [6] Nafisur R., Habibur R., SkManirul H., Kinetic spectrophotometric method for the determination of perindopril erbumine in pure and commercial dosage forms, *Arabian Journal of Chemistry*, **2013**, S831-S838
- [7] Hisham E., Abdellatef., Ayad M., Elham A., Spectrophotometric and atomic absorption spectrometric determination of ramipril and perindopril through ternary complex formation with eosin and Cu(II), *J. Pharm Biomed Anal.*, **1999**, 18: 1021-1027.
- [8] Borsdorf H., Eiceman G.A., Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2006**, Vol. 41(4): 323-375.
- [9] Ewing R.G., Atkinson D.A., Eiceman G.A., Ewing G.J., A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds, *Talanta*, **2001**, 54: 515-529.
- [10] Donnell R.M.O., Sun X., Harrington P.d.B., Pharmaceutical applications of ion mobility spectrometry, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2008**, 27: 44-53.

۳ و ۱ به ترتیب ۷۹ و ۲۹۸ بوده است. این پیک ها را با خطای ۶ درصد می توان به گونه های یونی نسبت داد که حاصل شکست پیوند b_3 هستند. شاهد این مدعا این است که پیک شماره ۱ در حضور یون واکنشگر آمونیوم مشاهده نمی شود. در واقع فرگمنت ادعا شده در این تحقیق برای پیک ۱ یون $CH_3CH_2OCOH^+$ است. که این یون به دلیل نداشتن گروه آمین نمی تواند از آمونیوم پروتون بگیرد.



شکل ۵- طیف جرمی پیش بینی شده برای پریندوپریل با استفاده از رابطه تجربی جرم و تحرک یونی.

پیک شماره ۲ که پرشدت ترین پیک است، مربوط به محتملترین گونه یونی موجود در محیط یونش شیمیایی پریندوپریل است. این گونه یونی می تواند مربوط به شکست شدن دو پیوند b_2 و b_3 و ایجاد فرگمندی باجرم ۹۷ با فرمول $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ باشد. جرم پیش بینی شده توسط معادله (۲) برای این پیک ۹۶ بوده است که نشان دهنده خطای حدود ۱ درصدی است.

نتیجه گیری

قابلیت طیف سنج تحرک برای شناسایی و اندازه گیری پیش داروی پریندوپریل تایید شده و همچنین نتایج نشان داد که با این تکنیک می توان محصولات یونش شیمیایی ترکیبات شیمیایی رو پیش بینی کرد بنابراین طیف سنج تحرک یونی تکنیکی مناسبی برای بررسی واکنش های یونی-مولکول است.

Investigation of the Efficiency of Ion Mobility Spectrometry for Identification of the Perindopril Prodrug and Its Chemical Ionization Products

FarshadMirzaee, HamedBahrami*, ManijehTozihi, NasimNajafloo

Chemistry Department, University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Iran

Abstract:

The efficiency of ion mobility spectrometry equipped with a corona discharge ionization source for detection and identification of perindopril was studied. The measurements were performed in the positive ion mode. Five peaks were observed in the ion mobility spectrum. It was observed that the relative intensities of the peaks were independent of injection port temperature. Mass–mobility correlation equation was used to correlate the peaks to related ionic species of perindopril. One peak was attributed to protonated perindopril and the other peaks were attributed to its fragment ions formed by dissociation of some chemical bonds after protonation of parent molecule. It was shown that ion mobility spectrometry is a suitable technique for the study of ion-molecule reactions.

Keywords: Prindopril; Ion Mobility Spectrometry; Ionization; Corona Discharge

*hbahrami@anu.ac.ir

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف آلاینده دارویی کلرامفنیکل از محلول‌های آبی

پریسا نیکنام، محمد شکری*

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

چکیده: هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون به منظور حذف آلاینده دارویی کلرامفنیکل از محلول‌های آبی و بررسی سینتیک حذف آن می‌باشد. همچنین تأثیر پارامترهای عملیاتی مؤثر نظیر زمان تماس و نسبت غلظت مولی هیدروژن پراکسید به آهن مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که فرایند اکسیداسیون فنتون کارایی قابل توجهی در حذف کلرامفنیکل از محلول‌های آبی دارد. نتایج مشاهده شده بیانگر آن است که راندمان حذف محلول 20 mg L^{-1} کلرامفنیکل در $\text{pH} = 2/35$ در مدت زمان 25 min ، $75/9\%$ می‌باشد. بررسی سینتیک فرایند، مطابقت با سینتیک درجه اول ظاهری را برای حذف کلرامفنیکل به روش اکسیداسیون فنتون نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون فنتون، آلاینده دارویی، کلرامفنیکل، سینتیک

مقدمه

داشتن خاصیت ضد میکروبی مانع فعالیت باکتری‌ها در سیستم تصفیه بیولوژیکی شده و با مختل کردن عملیات تصفیه بدون حذف شدن از آن عبور می‌کنند. بنابراین روش‌های معمول تصفیه آب‌های آلوده مانند تصفیه بیولوژیکی در حذف چنین موادی عموماً کارآمد نمی‌باشند [۱، ۲]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) که در آن یک ماده اکسیدکننده قوی مانند آب اکسیژنه (H_2O_2)، ازون (O_3) و یک کاتالیزور مانند تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) یا روی اکسید (ZnO) یا آهن (Fe) و منگنز (Mn) در حضور یا عدم حضور منبع تابش اشعه ماوراء بنفش

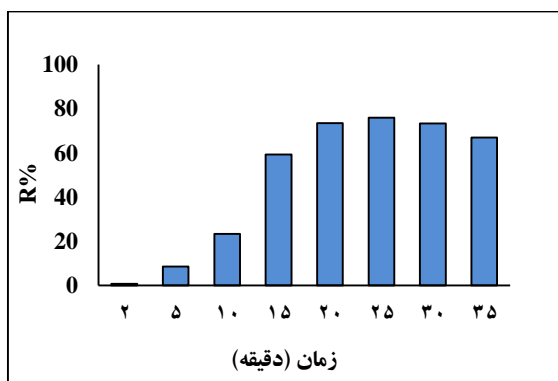
رشد روزافزون فعالیت‌های صنعتی، حضور انواع مولکول‌های مقاوم و تخریب‌ناپذیر در محیط‌زیست را به دنبال داشته است. در سال‌های اخیر حضور این ترکیبات مقاوم در آب‌های سطحی و زیرزمینی مشکلات زیست محیطی فراوانی را به وجود آورده است. یکی از انواع این ترکیبات که سلامت بشر را به خطر می‌اندازد آلاینده‌های دارویی می‌باشد. از میان آلاینده‌های دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل مصارف پزشکی و دامپزشکی بالا، جایگاه ویژه‌ای دارند. آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل

غلظت‌های مختلفی از هیدروژن پراکسید برابر ۱، ۱/۵ و ۲ mM برداشته شد).

نتایج و بحث

بررسی تأثیر زمان تماس در راندمان حذف کلرامفنیکل

زمان تماس یکی از پارامترهای مؤثر در میزان حذف است. میزان حذف آلاینده با نمونه برداری در زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ دقیقه مشخص گردید. همانطور که از نمودار (۱) مشخص است طی انجام و پیشرفت واکنش اکسیداسیون فنتون، حذف سریع آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل در ۲۵ دقیقه اول واکنش اتفاق افتاد و در زمان‌های بیشتر از ۲۵ دقیقه راندمان حذف تقریباً ثابت بود. این امر می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه به دنبال زمان طولانی واکنش باشد که خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش داده و به عنوان مصرف کننده رادیکال $^{\bullet}\text{OH}$ عمل کنند. بنابراین با توجه به عملکرد بهتر حذف، زمان ۲۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید [۴].



نمودار ۱- زمان‌های تماس مختلف بر میزان تخریب کلرامفنیکل توسط روش فنتون تحت شرایط: غلظت آلاینده برابر 20 mg L^{-1} ، $\text{pH} = 2/35$ ، $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/5 \text{ mM}$ ، $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ mM}$

بررسی تأثیر نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به آهن در فرآیند حذف کلرامفنیکل

برای بررسی تأثیر نسبت غلظت $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ در روند حذف کلرامفنیکل از نسبت غلظت‌های ۱:۱ و ۱/۵:۱ و ۲:۱ استفاده شده است. نتایج حاصله در نمودارهای (۱)، (۲)، (۳) و (۴) نشان داده شده است. در بررسی انجام شده غلظت H_2O_2 از

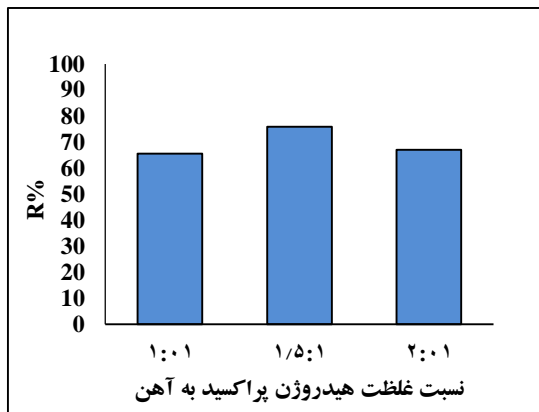
قرار می‌گیرد برای حذف این آلاینده‌های سمی و زیست تخریب‌ناپذیر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فرآیند فنتون که در حضور یون‌های آهن با هیدروژن پراکسید رخ می‌دهد یک سیستم الکتروشیمیایی است که در آن یون‌های آهن به عنوان اکسنده و مولکول‌های H_2O_2 به عنوان احیا کننده عمل می‌کنند. طی فرآیند فنتون شاهد تجزیه هیدروژن پراکسید توسط یون آهن به عنوان کاتالیزور و تولید رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}\text{OH}$) خواهیم بود. رادیکال هیدروکسیل به ترکیبات آلی حمله می‌کند و منجر به تجزیه ترکیبات آلی می‌شود. این رادیکال‌های آلی در اثر واکنش با O_2 رادیکال‌های پراکسید را ایجاد می‌کنند، حدواسط‌های رادیکال‌های حاصله یک سری از واکنش‌های تخریبی زنجیری را آغاز می‌نمایند به طوری که در نهایت منجر به تبدیل آلاینده‌های آلی به کربن دی‌اکسید و سایر مواد بی‌ضرر می‌شوند [۳].

هدف اصلی در این تحقیق، مطالعه امکان حذف آلاینده دارویی کلرامفنیکل از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فنتون و بررسی عوامل مؤثر در این فرآیند می‌باشد.

بخش تجربی

ابتدا محلولی از آهن (III) نترات نوناهدرات خالص $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ به همراه آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل (محصول شرکت Merck) تهیه شد و توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مقدار معینی از محلول هیدروژن پراکسید (با درصد خلوص ۳۰٪ محصول شرکت Merck) به آن اضافه شد. از محلول واکنش تهیه شده که حاوی ۱ mM آهن (III) نترات نوناهدرات و ۱/۵ mM هیدروژن پراکسید و 20 mg L^{-1} کلرامفنیکل بود نمونه‌هایی در بازه زمانی از ۱ تا ۳۵ دقیقه برداشته شد. جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis تک شعاعی مدل Shimadzu UVmin-1240 ساخت ژاپن) اندازه‌گیری شد و از روی میزان جذب نور، غلظت کلرامفنیکل در زمان‌های مختلف محاسبه شد (برای اندازه‌گیری تأثیر پارامتر نسبت غلظت مولی هیدروژن پراکسید به آهن،

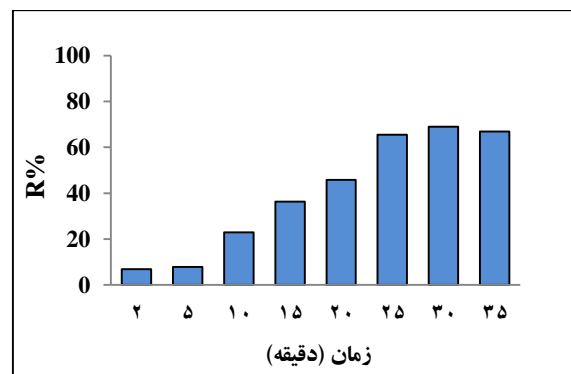


نمودار ۴- تأثیر نسبت غلظت‌های مختلف $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ بر میزان تخریب کلرامفنیکل تحت شرایط: غلظت آلاینده برابر 20 mg L^{-1} ، زمان 25 min ، $pH = 2/3.5$

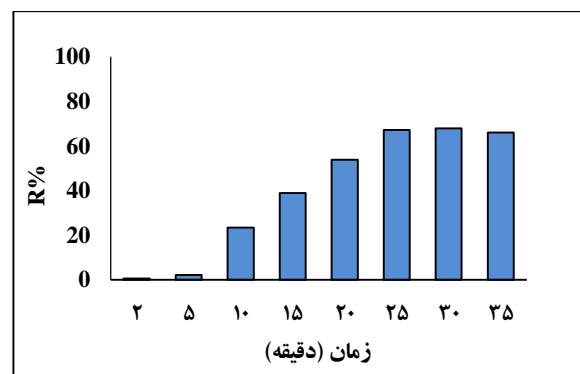
مطالعات سینتیکی برای تخریب آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل با استفاده از روش فنتون

در بررسی سینتیکی تخریب آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل با استفاده از روش فنتون، از نمودار نیمه لگاریتمی (C/C_0) بر حسب زمان می‌توان استفاده کرد. برای بررسی درجه‌ی واکنش می‌توان از فرضیات موجود و نتایج حاصله بهره برد. همانطور که در نمودار (۵) مشخص است ضریب همبستگی خطوط نمودار نیمه لگاریتمی تأییدی بر سینتیکی شبه درجه‌ی اول است. از شیب خطوط نیز ثابت‌های سرعت ظاهری را می‌توان به دست آورد که ثابت‌های سرعت ظاهری نیز در نمودار (۶) آورده شده است. همانطور که از نمودار ثابت سرعت ظاهری مشخص است در شرایطی که نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به آهن، ۱/۵:۱ می‌باشد k_{app} افزایش یافته است. در نتیجه شرایط مطلوب واکنش برای حذف آلاینده کلرامفنیکل با استفاده از روش فنتون زمانی است که غلظت هیدروژن پراکسید $1/5 \text{ mM}$ و غلظت آهن 1 mM می‌باشد.

عوامل تأثیرگذار بر روی مقدار حذف کلرامفنیکل می‌باشد. نتایج حاصله نشان داد که افزایش هیدروژن پراکسید تا $1/5$ میلی مولار سبب افزایش راندمان حذف می‌گردد ولی افزایش آن به 2 میلی مولار راندمان حذف کلرامفنیکل را کاهش می‌دهد. بنابراین مقدار بهینه غلظت هیدروژن پراکسید $1/5$ میلی مولار و غلظت آهن 1 میلی مولار انتخاب شد. علت این امر را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه هیدروژن پراکسید، رادیکال‌های (HO_2^{\bullet}) تولید می‌گردند که به عنوان رباینده^۱ و مصرف کننده رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محلول عمل می‌کنند و در نتیجه سرعت واکنش را پایین می‌آورند. بنابراین راندمان حذف کاهش می‌یابد [۵، ۶].



نمودار ۲- زمان‌های تماس مختلف بر میزان تخریب کلرامفنیکل توسط روش فنتون تحت شرایط: غلظت آلاینده برابر 20 mg L^{-1} ، 1 mM ، $pH = 2/3.5$ ، $[H_2O_2] = 1 \text{ mM}$ ، $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] =$



نمودار ۳- زمان‌های تماس مختلف بر میزان تخریب کلرامفنیکل توسط روش فنتون تحت شرایط: غلظت آلاینده برابر 20 mg L^{-1} ، 1 mM ، $pH = 2/3.5$ ، $[H_2O_2] = 2 \text{ mM}$ ، $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] =$

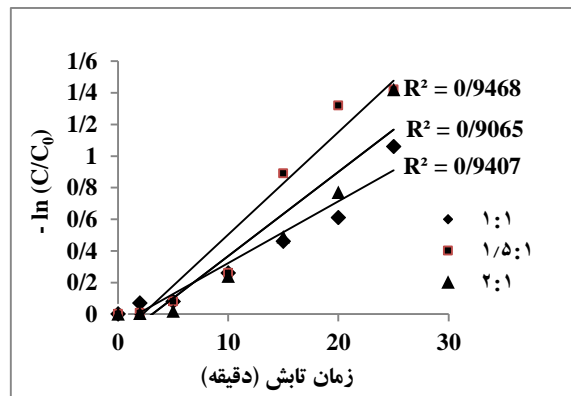
^۱ Scavenger

تقدیر و تشکر

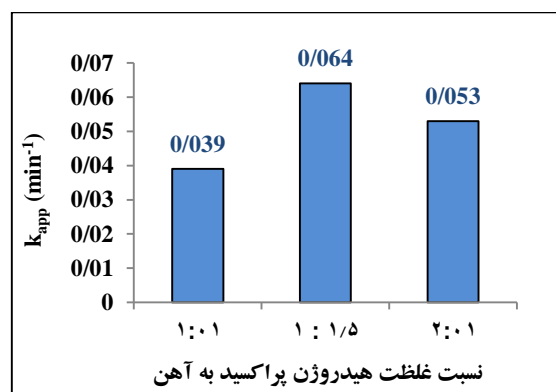
نویسندگان مقاله، از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی کمال قدردانی را می‌نمایند.

منابع

- [1] Kümmerer K., Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II, *Chemosphere*, **2009**, 75: 417-434.
- [2] Xu W. H., Zhang G., Zou S. C., Li X. D., Liu Y. C., 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.*, **2007**, 145: 672-679.
- [3] Babuponnusami A., Muthukumar K., A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *J. Environ.*, **2013**, 25: 741-755.
- [4] Homem V., Alves A., Santos L., Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments, *Sci. Total. Environ.*, **2010**, 408: 6272-6282.
- [5] Elmolla E., Chaudhuri M., Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 170: 666-672.
- [6] Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M. A., Gimenez J., Esplugas S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review, *Appl. Catal.*, **2004**, 47: 219-256.



نمودار ۵- نمودار نیمه لگاریتمی (C/C₀) بر حسب زمان در نسبت غلظت‌های مختلف [H₂O₂]/[Fe³⁺] در روش فنتون



نمودار ۶- مقادیر k_{app} برای حذف کلرامفنیکل در نسبت غلظت‌های مختلف [H₂O₂]/[Fe³⁺] در روش فنتون

نتیجه‌گیری

نتایج این کار پژوهشی نشان می‌دهد فرایند اکسیداسیون فنتون کارایی قابل توجهی در تخریب آلاینده دارویی کلرامفنیکل از محلول‌های آبی دارد. همچنین پارامترهای عملیاتی نظیر زمان تماس، نسبت غلظت [H₂O₂]/[Fe³⁺] در روش فنتون در راندمان حذف تأثیر قابل توجهی دارند. به طوری که آلاینده کلرامفنیکل با غلظت ۲۰ mg L⁻¹ در شرایط pH = ۲/۳۵ و [H₂O₂] = ۱/۵ mM و [Fe(NO₃)_۳.۹H₂O] در مدت زمان ۲۵ min، به میزان ۷۵/۹٪ حذف شده است. نتایج به دست آمده از حذف آلاینده کلرامفنیکل به روش فنتون احتمال تبعیت واکنش از سینتیک شبه درجه اول را نشان داده است.

Evaluation of the Efficiency of Fenton Oxidation Process in Removal of Chloramphenicol Pollutants from Aqueous Solutions

Parisa Niknam, Mohammad Shokri*

“Department of chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran”

Abstract:

The purpose of this study was to evaluate the efficacy of the Fenton oxidation process in order to remove the chloramphenicol contaminants from aqueous solutions and to investigate of reaction kinetics. Also, the influence of effective operating parameters such as reaction time and molar ratio of hydrogen peroxide to iron have been investigated. The results show that the fenton oxidation process has a significant effect on the removal of chloramphenicol from aqueous solutions. The observed results indicate that the removal percent for 20 mg L⁻¹ of chloramphenicol and pH = 2.35 during 25 min was about 75.9%. Kinetic studies showed that the degradation of chloramphenicol via Fenton oxidation method follows pseudo first order kinetics.

Keywords: Fenton oxidation; Pharmaceutical contaminants; Chloramphenicol; Kinetics

*Corresponding author: shokri@iaut.ac.ir; shokri_m@yahoo.com

بررسی و مقایسه حذف فتوکاتالیزوری کلرامفنیکل از محلول‌های آبی توسط ZnO

تهیه شده به روش سیترات اصلاح شده و نانوذرات ZnO

پریسا نیکنام، محمد شکری*

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

چکیده: هدف از این مطالعه سنتز ذرات ZnO و بررسی روش فتوکاتالیزوری UV/ZnO و UV/nanoZnO به منظور تخریب آلاینده دارویی کلرامفنیکل از محلول‌های آبی و بررسی سینتیک حذف آن می‌باشد. ذرات ZnO توسط روش پیش‌ساز سیترات اصلاح شده، سنتز شده و مشخصات آن توسط تکنیک‌های XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تأثیر پارامترهای عملیاتی غلظت اولیه آلاینده و میزان pH در روش فتوکاتالیزوری UV/ZnO مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان داد که روش فتوکاتالیزوری با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده، کارایی قابل ملاحظه‌ای در تخریب کلرامفنیکل دارد به طوری که برای محلول حاوی 20 mg L^{-1} کلرامفنیکل با $\text{pH}=6/5$ و شدت نور 40 W m^{-2} در مدت زمان 135 min ، راندمان تخریب در حدود ۹۴٪ بوده است. بررسی سینتیک فرایند، مطابقت با سینتیک درجه اول ظاهری را برای حذف فتوکاتالیزوری کلرامفنیکل با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: حذف فتوکاتالیزوری، UV/ZnO، روی اکسید، کلرامفنیکل، سینتیک

مقدمه

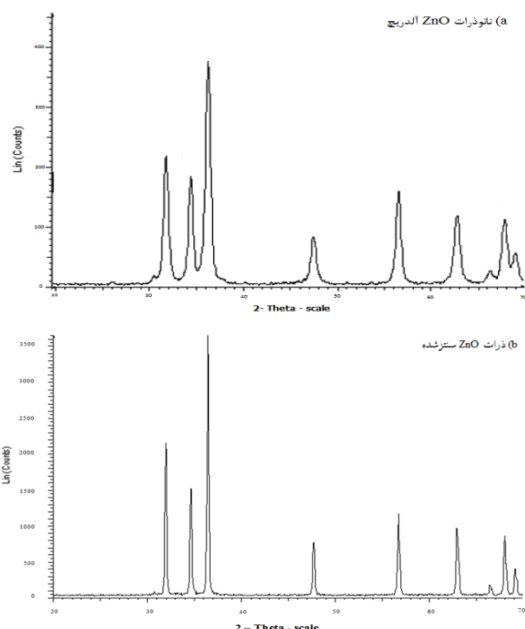
با پیشرفت‌های حاصل شده در علوم و فناوری‌های مختلف و پیدایش مواد جدیدی که می‌توانند در برابر تجزیه زیستی مقاومت نمایند و نیز با سخت‌تر شدن قوانین زیست محیطی به نظر می‌رسد که روش‌های تصفیه‌ای جدیدی در تصفیه پساب تحت عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) ابداع و به کار گرفته شوند که بتوانند این مواد را حذف یا حداقل به موادی با مولکول‌های کوچکتر و قابل تصفیه تبدیل نمایند، چرا که روش‌های متعارف تصفیه، به ویژه روش‌های زیستی برای تصفیه پساب‌های حاوی چنین موادی پاسخگو نمی‌باشند. یکی از انواع این آلاینده‌ها که سلامت بشر را به خطر می‌اندازد آلاینده‌های دارویی می‌باشد. سمیت، حلالیت بالا، زیست تخریب‌ناپذیری و ایجاد مقاومت دارویی باعث شده که به این

ترکیبات، آلاینده‌های شبه پایدار در محیط زیست اطلاق گردد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل فرایند فتوکاتالیزوری UV/ZnO که در آن یک ماده اکسیدکننده قوی مانند روی اکسید (ZnO) در حضور یا عدم حضور منبع تابش اشعه ماوراء بنفش قرار می‌گیرد می‌تواند با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با توان اکسیدکنندگی بالا باعث تجزیه این آلاینده‌های دارویی و تبدیل آن‌ها به مولکول‌های بی‌خطر همانند آب و کربن دی‌اکسید شود [۱].

در دو دهه گذشته فتوکاتالیز به وسیله مواد نیمه‌رسانایی مثل ZnO توجه ویژه‌ای را به دلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیرسمی، پایداری زیاد، شکاف انرژی گسترده و راندمان بالاتر در تولید الکترون‌ها به خود جلب کرده است [۲]. هدف از انجام این تحقیق سنتز ذرات ZnO و بررسی و

* نویسنده مسئول: shokri_m@yahoo.com; shokri@iaut.ac.ir

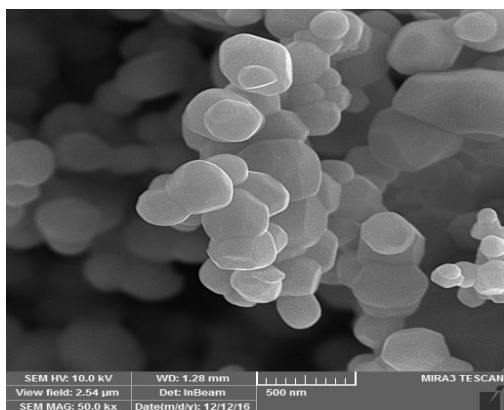
روی اکسید است. تصاویر بیانگر این هستند که ذرات ZnO در فاز بلوری قرار گرفته‌اند [۳].



شکل ۱- تصاویر XRD مربوط به (a) نانوذرات ZnO آلدریج (b) ذرات ZnO سنتز شده

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۲ تصویر SEM ذرات ZnO سنتز شده را در بزرگ‌نمایی ۵۰ kx نشان می‌دهد. قابل مشاهده است که ذرات ZnO سنتز شده اغلب در اندازه‌های کمتر از ۵۰۰ nm هستند.



شکل ۲- تصویر SEM مربوط به ذرات ZnO سنتز شده

تأثیر غلظت کلرامفنیکل در راندمان تخریب آن در روش فتوکاتالیزوری ذرات ZnO سنتز شده با استفاده از نور UV-C

مقایسه کارایی ذرات ZnO سنتز شده و نانوذرات ZnO جهت حذف آلاینده دارویی کلرامفنیکل از محلول‌های آبی در حضور پرتوهای UV و بهینه‌سازی عوامل مؤثر در راندمان فرایند می‌باشد.

بخش تجربی

روش سنتز ذرات روی اکسید

ذرات ZnO توسط روش پیش‌ساز سترات اصلاح شده سنتز شده‌اند. در این روش ابتدا محلولی از روی نترات هگزا هیدرات ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) و سیتریک اسید مونوهیدرات ($(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$) با نسبت مولی ۱:۱ تهیه شد. محلول شفاف به دست آمده در آون برای تصفیه حرارتی در دمای 150°C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. ماده حاصله پس از آسیاب شدن در کروزه ریخته شده و در کوره در دمای 800°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. پودر به دست آمده ذرات ZnO بود.

روش کار بررسی فرآیند فتوکاتالیزوری (با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده و حذف در سیستم دوغابی)

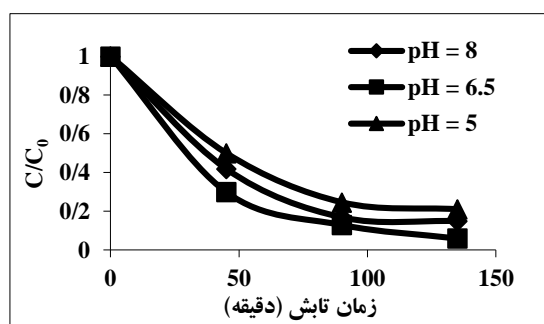
محلول آلاینده تهیه شده که حاوی 600 mg L^{-1} فتوکاتالیزور ZnO سنتز شده و 20 mg L^{-1} آلاینده می‌باشد به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی توسط هم‌زن مغناطیسی (جهت رسیدن به تعادل جذب سطحی آلاینده بر روی کاتالیزور) با شدت ثابت هم زده شد. سپس محلول واکنش تحت نور UV-C (لامپ شرکت فیلیپس با شدت تابش 40 W m^{-2}) قرار گرفته و در فواصل زمانی معین از داخل ظرف واکنش نمونه‌برداری انجام گرفت. میزان شدت جذب نمونه‌های مورد نظر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis دو شعاعی (مدل 1700 Shimadzu) به دست آمد. از جذب به دست آمده می‌توان به میزان غلظت آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل در محلول پی برد.

نتایج و بحث

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۱ طیف XRD مربوط به نانوذرات ZnO آلدریج و ذرات ZnO سنتز شده را نشان می‌دهد. برای هر ۲ نوع ZnO پیک‌های پراش در ۳۱ و ۳۶ درجه نشان‌گر فاز هگزاگونال

ZnO و کلرامفنیکل دارای بار مثبت هستند؛ از این رو جذب سطحی کلرامفنیکل روی ZnO محدود می‌شود. در pH بالاتر از ۵/۵ کلرامفنیکل دارای بار منفی است در حالی که ZnO هنوز دارای بار مثبت است که به جذب سطحی کمک می‌کند. در pH ۹ گونه‌های اصلی کلرامفنیکل به $\text{chloramphenicol-O}^-$ گسسته می‌شوند که به سختی می‌توانند اکسید شوند، به همین دلیل سرعت واکنش فتوکاتالیزوری کاهش می‌یابد [۵].

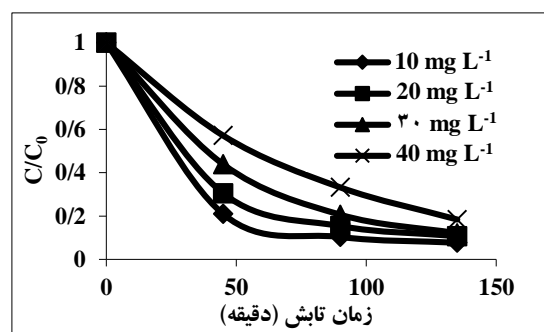


نمودار ۲- نسبت C/C_0 بر حسب زمان برای محلول کلرامفنیکل در pHهای مختلف، با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده تحت تابش نور UV-C

مقایسه‌ی روش فتوکاتالیزوری UV/ZnO و UV/nanoZnO در راندمان تخریب آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل

تخریب نوری آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل در شرایط مطلوب (غلظت 20 mg L^{-1} کلرامفنیکل، pH برابر با ۶/۵ و شدت نور 40 W m^{-2}) توسط ذرات ZnO سنتز شده و نانوذرات ZnO آلدریچ انجام شده است. همانطور که در نمودار ۳ نشان داده شده است، بازده تخریب در مدت زمان ۱۳۵ min در روش فتوکاتالیزوری UV/ZnO ۹۴٪ و در روش فتوکاتالیزوری UV/nanoZnO ۹۷٪ می‌باشد. راندمان تخریب کلرامفنیکل توسط کاتالیزور نانوذرات ZnO آلدریچ تنها حدود ۳/۷ درصد بیشتر از راندمان تخریب با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده (تحت شرایط مشابه) می‌باشد.

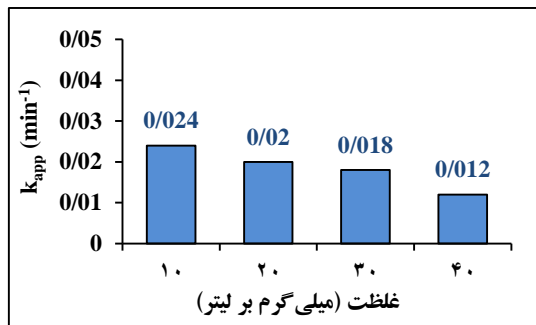
برای بررسی تأثیر غلظت در روند تخریب آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل از غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر کلرامفنیکل استفاده شده است. همانطور که از نمودار ۱ مشخص است با افزایش غلظت میزان تخریب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه کلرامفنیکل، میزان جذب سطحی آلاینده و حد واسط‌های تولیدی بر روی مراکز فعال موجود روی سطح کاتالیزور ZnO افزایش یافته که این باعث اشباع شدن سطح کاتالیزور می‌شود. در اثر اشباع شدن سطح کاتالیزور، از تولید زوج الکترون-حفره و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل کاسته شده و فعالیت فتوکاتالیزوری کاهش می‌یابد [۴].



نمودار ۱- نسبت C/C_0 بر حسب زمان در غلظتهای مختلف از کلرامفنیکل، با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده تحت تابش نور UV-C

تأثیر pH در راندمان تخریب کلرامفنیکل در روش فتوکاتالیزوری ذرات ZnO سنتز شده با استفاده از نور UV-C

در روند بررسی تأثیر pH از غلظت 20 mg L^{-1} آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل و 600 mg L^{-1} ذرات ZnO سنتز شده در شدت نور 40 W m^{-2} استفاده شده است. pH در ۸ و ۶/۵ و ۵ تنظیم می‌گردد. با توجه به نمودار ۲ می‌توان دید که pH مطلوب برابر با ۶/۵ است. pH قلیایی نتیجه‌ی بهتری نسبت به pH اسیدی نشان می‌دهد. تأثیر pH روی عملکرد فتوکاتالیزوری می‌تواند به وسیله‌ی برهمکنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیزور و ماده‌ی هدف توضیح داده شود. نیمه‌رسانای ZnO به طور طبیعی آمفوتریک است و pH نقطه‌ی بار صفر (pH_{pzc}) ZnO برابر با ۹ است. در pH کمتر از ۹ سطح ZnO دارای بار مثبت است و در pH بالاتر از ۹ دارای بار منفی است. از طرفی برای کلرامفنیکل pK_a به ترتیب برابر ۵/۵ و ۹/۶ است. در pHهای اسیدی هر دوی



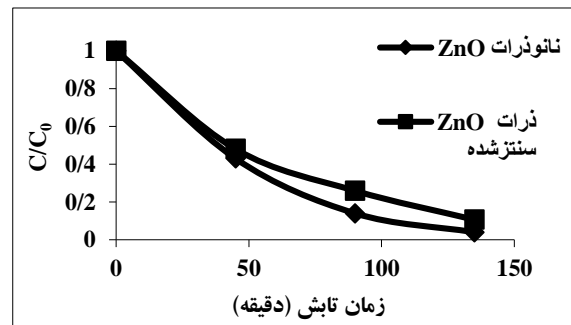
نمودار ۵- مقادیر k_{app} برای حذف کلرامفنیکل در غلظت‌های مختلف از آنتی بیوتیک کلرامفنیکل

نتیجه گیری

در این تحقیق نتایج نشان داد که روش فتوکاتالیزوری UV/ZnO و UV/nanoZnO کارایی قابل توجهی در حذف آلاینده کلرامفنیکل از محلول‌های آبی دارد. علاوه بر آن میزان حذف کلرامفنیکل به pH محیط واکنش بستگی دارد به طوری که در pH خنثی بیشترین راندمان حذف حاصل شد و با کاهش غلظت اولیه کلرامفنیکل میزان حذف افزایش یافت.

منابع

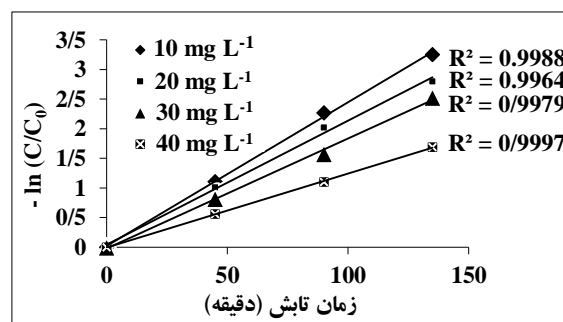
- [1] Malato S., Fernandez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, **2009**, 147: 1-59.
- [2] Arya S. K., Saha S., Ramirez-Vick J. E., Gupta V., Bhansali S., Singh S. P., Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review, *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 737: 1-21.
- [3] Perkgoz N. K., Toru R. S., Unal M., Sefunc M. A., Tek S., Mutlugun E., Soganci I. M., Celiker H., Celiker G., Demir H. V., Photocatalytic hybrid nanocomposites of metal oxide nanoparticles enhanced towards the visible spectral range, *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, 105: 77-85.
- [4] Behnajady M. A., Modirshahla N., Daneshvar N., Rabbani, M., Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates, *Chem. Eng. J.*, **2007**, 127: 167-176.
- [5] Elmolla E., Chaudhuri M., Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 173: 445-449.



نمودار ۳- نسبت C/C_0 بر حسب زمان برای تخریب آنتی بیوتیک کلرامفنیکل با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده و نانوذرات ZnO تحت تابش نور UV-C

مطالعات سینتیکی برای تخریب آنتی بیوتیک کلرامفنیکل با استفاده از روش فتوکاتالیزوری UV/ZnO

در بررسی سینتیکی تخریب آنتی بیوتیک کلرامفنیکل در روش فتوکاتالیزوری با استفاده از ذرات ZnO سنتز شده، از نمودار نیمه لگاریتمی (C/C_0) بر حسب زمان می‌توان استفاده کرد. با توجه به نمودار (۴) ضریب همبستگی خطوط نمودار نیمه لگاریتمی تأییدی بر سینتیکی شبه درجه‌ی اول است. طبق نمودار (۵) نیز از شیب خطوط می‌توان ثابت‌های سرعت ظاهری را به دست آورد. با توجه به نمودار ثابت سرعت ظاهری قابل مشاهده است که با افزایش غلظت کلرامفنیکل، k_{app} کاهش یافته است. این امر بیانگر آن است که با کاهش غلظت کلرامفنیکل، سرعت واکنش فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد.



نمودار ۴- نمودار نیمه لگاریتمی (C/C_0) بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف از آنتی بیوتیک کلرامفنیکل

Investigation and comparison chloramphenicol photocatalytic removal from aqueous solutions by ZnO prepared by citrate modified and nanoparticles ZnO

Parisa Niknam, Mohammad Shokri*

“Department of chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran”

Abstract:

The aim of this study is ZnO particles synthesis and investigation photocatalytic methods UV/ZnO and UV/nanoZnO for degrading chloramphenicol in aqueous solutions and its elimination kinetic. ZnO particles synthesized by modified citrate precursor method and characterized by XRD and SEM techniques. Furthermore, the effect of operational parameters such as initial concentration of contaminant and pH value on UV/ZnO photocatalytic reaction has been investigated. The results indicated that photocatalytic method using synthesized ZnO particles has a considerable efficiency in removing chloramphenicol so that for 20 mg L⁻¹ of chloramphenicol, pH = 6.5 and light intensity = 40 W m⁻², during 135 min, photodegradation efficiency was about 94%. The results show that the photocatalytic removal of the chloramphenicol using the synthesized ZnO particles followed pseudo-first order kinetics.

Keywords: Photocatalytic removal; UV/ZnO; Zinc Oxide; Chloramphenicol; Kinetics

*Corresponding author: shokri@iaut.ac.ir; shokri_m@yahoo.com

سنتز و شناسایی نانوکاتالیست $PMnW_{11}-GO$ در جهت حذف فتوکاتالیستی رنگ

متیلن بلو

محمدعلی رضوانی، حسن حسینی منفرد، زهرا شکری آغبلاغ*

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

چکیده: رنگهای مصنوعی از جمله مواد آلوده کننده طبیعت به شمار می آیند که همراه با پساب کارخانجات صنعتی وارد محیط زیست شده و می توانند باعث ایجاد مشکلات قابل توجهی به آن شوند. متیلن بلو از جمله رنگهای کاتیونی بسیار رایج در صنایع کاغذسازی، رنگ مو، کتان، چوب و ابریشم مورد استفاده قرار می گیرد. رنگها ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج $355-700\text{ nm}$ (ناحیه مرئی) جذب می کنند. هدف از این مطالعه رنگ زدایی از متیلن بلو به روش فتوکاتالیستی می باشد. در مطالعه حاضر سنتز نانو گرافن اکساید به روش *Modified Hummers* انجام شد. در این تحقیق پلی اکسومتالات سنتز شده $Cs_5PMnW_{11}O_{39}$ ($PMnW_{11}$) بر روی بستر گرافن اکساید اصلاح شده (mGO) تثبیت شد و به عنوان فتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. از تکنیک های مختلفی شامل طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری ($FT-IR$)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو $X(XRD)$ جهت شناسایی و تعیین خواص نانوفتوکاتالیست تهیه شده استفاده گردید. با توجه به نتایج حاصل پس از چهار مرحله بازیافت، فعالیت کاتالیستی $PMnW_{11}-GO$ رفتاری مشابه حالت اول از خود نشان میدهد.

واژه های کلیدی: گرافن اکساید، فتوکاتالیست، پلی اکسومتالات.

مقدمه

سوزش، تهوع، استفراغ، اسهال و گاستروآتریت شود [۴-۵]. متیلن بلو رایج ترین ماده رنگی جهت رنگ آمیزی پشم، پنبه و ابریشم است. استنشاق این ماده می تواند سبب اختلال در تنفس و حال آنکه مواجهه مستقیم با آن میتواند سبب آسیب های دائمی چشم، احساس سوزش در نقاط در معرض تماس، تهوع و استفراغ، تعریق زیاد، اختلالات ذهنی و متهمو گلوینمیا گردد. برای رنگزدایی فاضلابهای صنعتی، روشهای متفاوتی وجود دارد، مانند: اکسیداسیون شیمیایی، انعقاد و لخته سازی، تکنیک های الکتروشیمیایی، تبادل یونی، فرآیند جذب سطحی، فرآیندهای

رنگ ها ترکیباتی هستند که تولید و کاربرد آنها در دنیا رو به فزونی است و به دلیل مصرف گسترده، بخش بزرگی از فاضلاب های صنعتی را شامل می شوند [۱]. تخلیه بدون تصفیه فاضلابهای حاوی رنگ باعث صدمات جبران ناپذیر به محیط زیست شده و تصفیه این فاضلابها یکی از اولویت های اصلی برای صنایع از جمله نساجی می باشد [۲-۳]. در بین انواع رنگ ها، متیلن بلو یک ترکیب آروماتیک چند هسته ای است که نه تنها می تواند باعث مشکلات تنفسی همچون تنگی نفس و در صورت بلع باعث

شد. سپس محلول مورد نظر تا دمای محیط سرد شد. در ادامه، از محلول ۳۳٪ وزنی آب اکسیژنه (۱۵۴ میلی لیتر) به یکباره به محلول قبل اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم خورد. با استفاده از دستگاه سانتیفریوژ از محلول حاصل آب گیری شده و رسوب حاصل توسط محلول ۵٪ وزنی طی چندین مرحله شستشو داده شد و پس از آن برای خنثی سازی pH محلول، آب دیونیزه شستشو شد. در پایان هر ۱ گرم گرافن اکساید بدست آمده داخل ۱ لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس محلول پایدار بالایی از رسوب جدا شد و توسط دستگاه روتاری آبیگری شده و در دمای اتاق خشک گردید. جهت سنتز گرافن اکساید احیا و اصلاح شده و نیز بستر نشانی پلی اکسومتالات حفره دار شده با منگنز بر روی سطح گرافن اکساید اصلاح شده، مطابق با روش ارائه شده در مقاله اخیر چاپ شده تیم تحقیقاتی ما مورد استفاده قرار گرفت [۸].

۱-۲. تست فتوکاتالیستی

جهت تهیه محلول، مقدار ۲۵ میلی لیتر از محلول ۴۰ ppm متیلن بلو داخل بشر انتقال داده شد سپس مقدار ۰٫۰۲ گرم از کاتالیست هموژن سنتز شده به محلول فوق اضافه شد. در مراحل بعدی اثر فاکتورهای مختلف بر حذف رنگ مورد بررسی و مطالعه دقیق قرار گرفت.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از آنالیز طیف (FT-IR)، به خوبی سنتز کاتالیست سنتز شده را اثبات می کند [۸]. نتایج حاصل از آنالیز FT-IR در جدول ۱ ارائه شده است.

در شکل ۱ آنالیز مربوط به پراش پرتو X (XRD) آورده شده است. همانطور که در شکل ۱-a مشاهده می گردد پیک شاخصه گرافن اکساید در ناحیه $2\theta=9.5^\circ$ ظاهر میگردد که دارای یک پیک تیز می باشد. در شکل ۱-b طیف مربوط به پلی اکسومتالات تک حفره آورده شده است. پیک های موجود در ناحیه ۶-۱۰ و ۲۵-۳۰ و ۳۰-۴۰ درجه پیک های شاخص مربوط به پلی اکسومتالات می باشد. طیف مربوط به کاتالیست $\text{PMnW}_{11}\text{-GO}$ در شکل ۱-c نشان داده شده است.

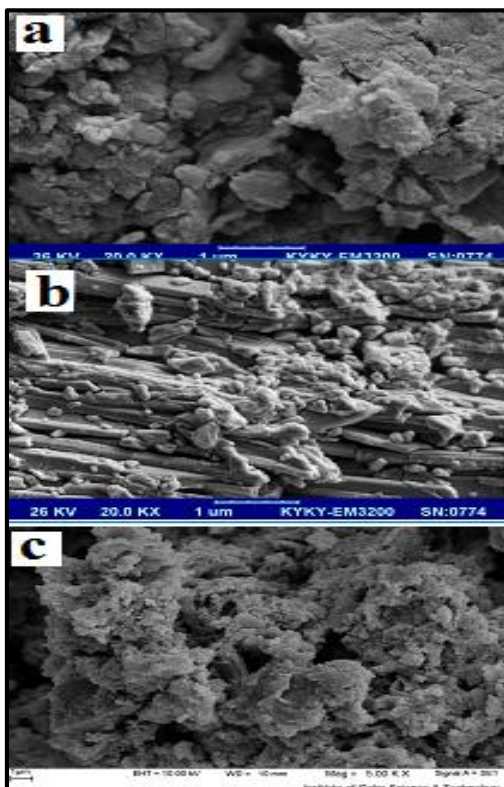
غشایی، احیاء شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، فتوکالیستی [۶]. فرآیند فتوکاتالیستی جزء فرآیندهای اکسایشی به شمار می رود که راه حلی جهت رفع بسیاری از مشکلات زیست محیطی می باشد (از جمله حذف رنگ ها)، فتوکاتالیست ها به دلیل دارا بودن ساختار الکترونی ویژه می توانند توسط نور تحریک شده و با تولید الکترون و حفره منجر به فرآیندهای اکسیداسیونی شوند. این اثر به علت نوار ظرفیت پر و نوار هدایت خالی در آنها می باشد. هنگامیکه یک فوتون با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت، به فتوکاتالیست برخورد کند، الکترون از نوار ظرفیت کنده شده و به نوار هدایت منتقل می شود و در جای آن در نوار ظرفیت یک حفره ایجاد می شود. الکترون و حفره ی ایجاد شده می توانند دوباره با هم ترکیب شوند و گرما آزاد کنند. قابلیت اکسیداسیونی این حفره ها در فتوکاتالیست باعث اکسیداسیون مستقیم مواد آلی رنگزا به حد واسط های فعال می شود. همچنین رادیکال های هیدروکسیل بسیار فعال نیز ممکن است از تجزیه ی آب یا از واکنش حفره ها با یون هیدروکسیل تشکیل شوند. رادیکال هیدروکسیل تشکیل شده یک اکسنده بسیار قوی و غیر انتخاب گر بوده که می تواند باعث حذف جزئی یا کامل بسیاری از آلاینده های آلی شود. الکترون موجود در نوار ظرفیت فتوکاتالیست می تواند مولکول اکسیژن را به آنیون سوپراکسید کاهش دهد که این رادیکال در حضور گیرنده ی مناسب قابلیت تشکیل پراکسید ماده ی آلی یا پراکسید هیدروژن را داراست. رادیکال هیدروکسیل تولید شده، خود نیز می تواند باعث تخریب ماده ی آلی شود [۷].

بخش تجربی

۱-۱. سنتز گرافن اکساید

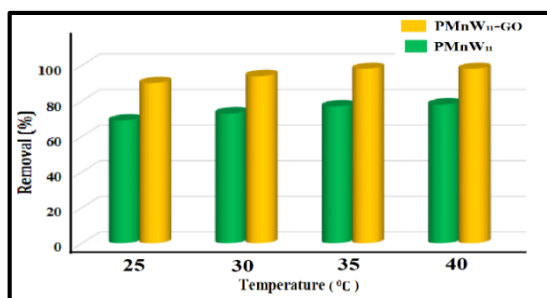
در این تحقیق، جهت سنتز گرافن اکساید از روش اصلاح شده هامر استفاده شد. در ابتدا پودر گرافیت (۶ گرم) وزن شد، سپس محلول اسید سولفوریک (۳۰۸ میلی لیتر)، به ظرف واکنش اضافه شده و در دمای 5°C به مدت ۳۰ دقیقه هم خورد. در مرحله بعد در مدت زمان ۱ ساعت پتانسیم پرمنگنات (۱۱ گرم) آهسته به ظرف واکنش اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت هم زده

مورد بررسی قرار گرفته شد که نتایج آنها در ادامه آورده شده است.



شکل ۲- طیف SEM مربوط به (a) GO، (b) PMnW₁₁ و (c) PMnW₁₁-GO.

در شکل ۳ تأثیر دما بر حذف رنگ از محلول متیلن بلو ۴۰ ppm به حجم ۲۵ میلی لیتر آورده شده است. همانطور که مشاهده می گردد با افزایش دما درصد حذف رنگ افزایش می یابد. دمای بهینه جهت حذف رنگ بهینه تا ۹۸٪ دمای ۳۵ °C می باشد.



شکل ۳- تأثیر دما بر درصد حذف رنگ.

در مرحله بعد جهت دسترسی به شرایط بهینه در جهت حذف رنگ تأثیر افزایش غلظت کاتالیست ستر شده مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان میدهند که با افزایش میزان و غلظت کاتالیست

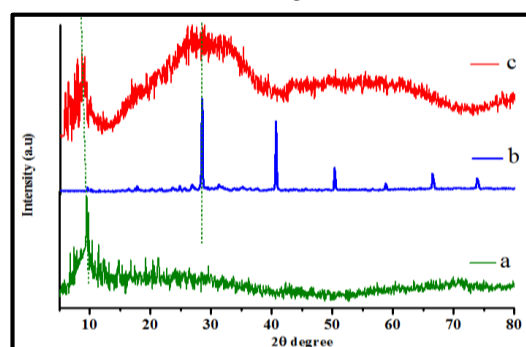
جدول ۱ - داده های مربوط به آنالیز طیف FT-IR.

Wavenumber(cm ⁻¹)			Vibration mode
Compounds			
PMnW ₁₁ -GO	GO	PW ₁₁ Mn	
3438	3415	3546	Hydroxy group, Water in the material
2914	2927	-	CH ₂ , C-H, Stretching of CH ₃
2846	2854	-	CH ₂ , C-H, Stretching of CH ₃
1742	1741	-	Ether & Epoxy groups
-	1237	-	Ether & Epoxy groups
1630,1578	-	-	bending of N-H
-	1620	-	v (C=C)
1423	1423	-	v (CO)
-	1217	-	v (Si-O-Si)
-	1129	-	v (Si-O-C)
1066	-	1083	v (P-O ₂)
931	-	952	v (W = O ₂)
877	-	889	v (W-O _v -W)
811	-	830	v (W-O _c -W)
509	-	510	Mn-O

با توجه به طیف حاصل از ستر کامپوزیت جدید، پیک های مربوط به GO و PMnW₁₁ خالص در محصول هم مشاهده می شود با این تفاوت که از شدت پیک های موجود کاسته شده است که دلیلی بر هیبریداسیون کامل مواد اولیه با هم و ایجاد محصول می باشد. همچنین با استفاده از داده های حاصل از آنالیز XRD نیز با استفاده از معادله دبی-شرر سایز نانو کاتالیست سنتزی محاسبه گردید:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

سایز نانو کامپوزیت حاصل ۱۵ تا ۵۰ نانومتر می باشد.



شکل ۱- طیف XRD مربوط به (a) GO، (b) PMnW₁₁ و (c) PMnW₁₁-GO.

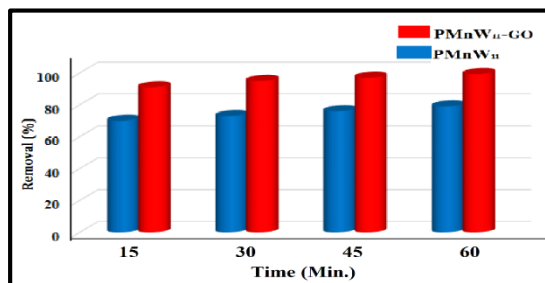
تصاویر SEM مربوط به مواد اولیه و نانو کامپوزیت سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. جهت انجام تست فتو کاتالیستی بر روی محلول حاوی رنگ متیلن بلو، فاکتورهای مختلف از جمله غلظت کاتالیست سنتز شده، زمان انجام واکنش، دمای واکنش رنگزدایی

اکساید به روش اصلاح شده هامر انجام شد. در ابتدا پلی اکسومتالات تنگستن توسط منگنز حفزه دار شد و سپس بر روی بستر گرافن اکساید اصلاح شده تثبیت شد و به عنوان فتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اثبات می کنند که کاتالیست سنتزی دارای پایداری شیمیایی بالایی بوده بطوریکه تا چهارمین مرتبه بازیافت، شاهد کاهش کوچکی در درصد حذف رنگ مشاهده می گردد.

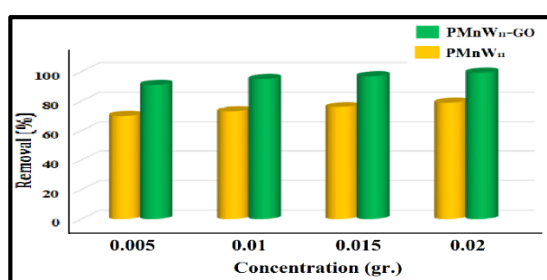
منابع

- [1] Ramaswamy V., Jagtap N. B., Vijayanand S., Bhangre D. S., Awati P.S., photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods, *mater. Res. Bull.*, **2008**, 43: 1145-1152.
- [2] Ramalho P. A., Scho H., Ze M. H., Cardose M. T., Ramalho, Oliveira Campos A.M., Improved conditions for the aerobic reductive decolorisation of azo dyes by candida zeylanoides. *Enzyme Microb. Technol.*, **2002**, 31: 848-854.
- [3] Arabatzis I. M., Stergiopoulos T., Bernard M. C., Labou D., Neophytides S. G., Falaras P., silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange, *Applied catalysis B: Environmental*, **2003**, 42:187-201.
- [4] Wiklund L., Basu S., Miclescu A., Neuro and cardioprotective effects of blockade of nitric oxide action by administration of methylene blue. *Ann N Y Acad sci*, **2007**, 1122: 231-244.
- [5] Rajeswari S., Namasivayam C., Kadivelu K., Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *waste management*, **2001**, 21:105-110.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Rezvani M. A., Shokri Aghbolagh Z., Hosseini Monfared H., Khandan S., Mono Mn(II)-substituted phosphotungstate@modified graphene oxide as a high-performance nanocatalyst for oxidative demercaptanization of gasoline, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2017**, 52:42-50.

درصد حذف رنگ افزایش می یابد بطوریکه غلظت بهینه جهت تخریب رنگ ۰,۰۲ گرم می باشد (شکل ۵).

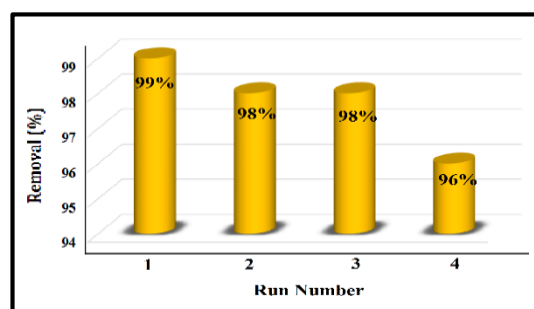


شکل ۵- تأثیر زمان بر درصد حذف رنگ.



شکل ۵- تأثیر غلظت کاتالیست بر درصد حذف رنگ.

در پایان، جهت مطالعه توانایی بازیابی کاتالیست هتروژن سنتز شده این کاتالیست پس از هربار تست کاتالیستی با استفاده از دی کلرومتان شستشو و خشک شد و مجدداً تحت شرایط بهینه (دمای ۳۵ °C، زمان ۶۰ دقیقه و مقدار ۰,۰۲ گرم از کاتالیست سنتز شده). نتایج اثبات می کنند که کاتالیست سنتزی دارای پایداری شیمیایی بالایی بوده بطوریکه تا چهارمین مرتبه بازیافت، شاهد کاهش کوچکی در درصد حذف رنگ مشاهده می گردد (شکل ۶).



شکل ۶- تأثیر بازیافت کاتالیست بر درصد حذف رنگ.

نتیجه گیری

در مقاله حاضر، رنگ زدایی از محلول رنگی متیلن بلو به روش فتوکاتالیستی انجام شده است. در مطالعه حاضر سنتز نانو گرافن

Synthesis of PMnW₁₁-GO nanocatalyst and for the photocatalytic degradation of methylene blue

Mohammad Ali Rezvani, Hassan Hosseini Monfared, Zahra Shokri Aghbolagh*

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 451561319, Zanjan, Iran

Abstract:

Artificial colors of nature are such pollutants that along with industrial wastewater treatment plants into the environment and can cause significant problems to them. Methylene blue is very common in the pulp and paper industries such as cationic dyes, hair color, canvas, wood, silk is used. Colors are aromatic organic compound that absorbs light at a wavelength of 355-700 nm. The aim of this study is photocatalytic decolorization of methylene blue in circulation. In the present study the synthesis of nano graphene oxide method was modified hummers. In this work synthesized polyoxometalate Cs₅PMnW₁₁O₃₉ (PMnW₁₁) was immobilized on modified graphene oxide (mGO) and studied as photocatalyst. The materials characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), and X-ray powder diffraction (XRD). According results after 4 runs, the catalytic activity of PMnW₁₁-GO was almost the same as that freshly used photocatalyst.

Keywords: Graphene oxide; Photocatalytic; Polyoxometalate.

*Corresponding author: zahar.shokri@znu.ac.ir

اثر متقابل ماده‌ی فعال سطحی CTAB و نانو ذرات سیلیس بر کشش بین سطحی

نفت سفید/آب

جواد صاین، وحید فدائی*

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده: در این پژوهش، تأثیر ماده فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) به تنهایی و در حضور نانوذرات سیلیس در اندازه‌های مختلف بر کشش بین سطحی سیستم شیمیایی نفت سفید/آب در دمای $298/2\text{ K}$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوذرات سیلیس به تنهایی تأثیری بر روی کشش بین سطحی ندارند. با این وجود در حضور ماده فعال سطحی، جذب همزمان نانوذرات و ماده فعال سطحی در سطح مشترک، یک اثر هم افزایی برای کاهش بیشتر کشش بین سطحی ایجاد می‌کند. مقادیر تجربی کشش بین سطحی تعادلی، در غلظت‌های کمتر از غلظت بحرانی مایسلی با ایزوترم جذب سطحی فرومکین برازش شدند. نتایج برازش نشان داد که مقدار پارامتر غلظت سطحی ماکزیمم با افزایش pH محلول آبی کاهش و مقدار ثابت جذب تعادلی فرومکین افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش اندازه نانوذرات سیلیس، تأثیر آنها در کاهش کشش بین سطحی کمتر می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ستیل تری متیل آمونیوم برماید، نانوذرات سیلیس، کشش بین سطحی، ایزوترم جذب سطحی فرومکین، اثر هم افزایی

مقدمه

کشش بین سطحی (IFT) به عنوان معیاری از کار لازم برای افزایش سطح بین دو سیال امتزاج ناپذیر معرفی می‌شود. این کمیت برای تفسیر رفتار مخلوط‌های دو تایی بکار می‌رود و نقش بسیار مهمی را در فرآیندهایی مانند استخراج مایع - مایع، استحصال نفت، جذب گاز، تقطیر و تراکم ایفا می‌کند [۱]. مواد فعال سطحی ترکیباتی هستند که اگر با غلظت کم به یک سیستم اضافه شوند، در مرز مشترک هوا-آب یا فاز آلی-آب تجمع یافته و با ضعیف کردن نیروهای بین مولکولی فازها باعث کاهش کشش سطحی و یا کشش بین سطحی می‌شوند مواد فعال سطحی در زمینه‌های مختلف به عنوان ماده اولیه در تولید کف، پاک-کننده‌ها، امولسیون‌کننده‌ها، پایدارکننده‌ها کاربرد دارند [۲]. در سال‌های اخیر ترکیب مواد فعال سطحی و نانوذرات مختلف و تأثیر آنها روی سطح مشترک گاز-مایع و مایع-مایع مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. نانوذرات سیلیس در زمینه‌های

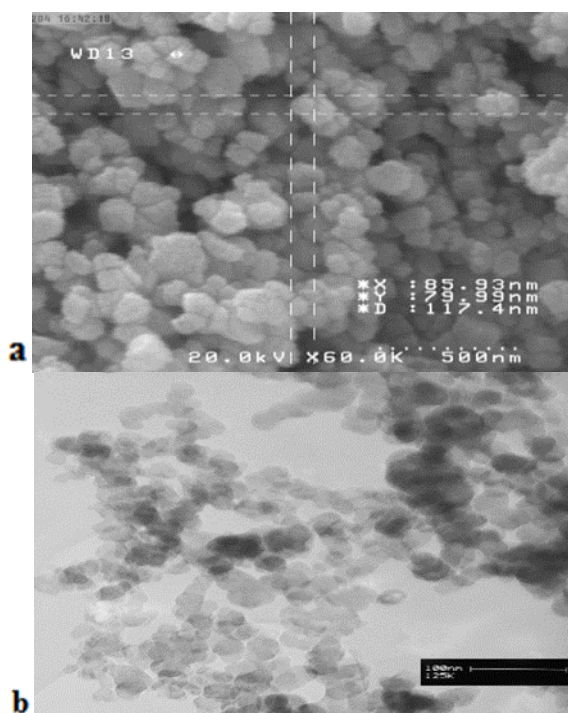
مختلفی مانند الکترونیک، کاتالیزورها، پوشش‌ها و رنگدانه‌ها استفاده می‌شوند. اخیراً فریدونی مقدم و همکاران [۳] تأثیر نانوذرات اکسید روی بر کشش بین سطحی سیستم نرمال دکان/آب در حضور مواد فعال سطحی مختلف را بررسی کرده‌اند. نتایج آنها نشان داد که نانوذرات اکسید روی کارایی مولکولهای مواد فعال سطحی را در کاهش کشش بین سطحی، به دلیل اثر هم افزایی بین مولکولهای مواد فعال سطحی و نانوذرات اکسید روی افزایش می‌دهند. تا کنون چندین پژوهش در خصوص به کارگیری نفت سفید در فرآیند استخراج مایع - مایع انجام شده است که در آنها از نانوذره استفاده شده است [۴و۵]. لیکن هیچ گزارشی در خصوص خواص فیزیکی مهم این سیستم مانند کشش بین سطحی در حضور نانوذرات و ماده فعال سطحی انتشار نیافته است. در پژوهش حاضر اثر ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برماید بر کشش بین سطحی تعادلی سیستم نفت سفید / آب در حضور نانوذرات سیلیس در اندازه‌های

نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات

در این پروژه از نانوذرات سیلیس (SiO₂) با سه اندازه متفاوت در بازه‌های (۱۱-۱۴)، (۲۰-۳۰) و (۶۰-۷۰) نانومتر استفاده گردید.

تصویر SEM و TEM نانوذرات سیلیس (با اندازه متوسط) مورد استفاده در این پژوهش که به ترتیب در شکل (۱) آورده شده‌اند. تصاویر نشان می‌دهند نانوذرات دارای ساختار کروی و با اندازه متوسط ۲۰-۳۰ نانومتر می‌باشند. طیف FT-IR نانوذره سیلیکا که آمورف می‌باشد دارای یک پیک پهن و تقریباً دو شاخه در عدد موجی ۱۱۰۹ و ۱۱۹۰ cm⁻¹ می‌باشد که مربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه Si-O-Si می‌باشد. همچنین یک پیک مشاهده شده در ۸۱۳ cm⁻¹ به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه Si-O-Si و پیک موجود در ۴۷۱ cm⁻¹ به ارتعاشات خمشی گروه O-Si-O اختصاص دارد [۷]. بر اساس یک روش استاندارد [۸] pH نقطه بار صفر ذرات سیلیس در حدود ۲/۸ به دست آمد.



شکل ۱- تصاویر SEM (a) و TEM (b) نانوذرات سیلیس با اندازه متوسط ۲۰-۳۰ نانومتر.

مختلف بررسی می‌شود. همچنین اثر pH محلول آبی بر کاهش کشش بین سطحی در حضور نانوذرات مد نظر قرار می‌گیرد. داده‌های تجربی با ایزوترم‌های جذب سطحی برازش می‌شوند.

بخش تجربی

نفت سفید و ستیل تری متیل آمونیوم برماید و سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش همگی از شرکت مرک آلمان با بیشترین خلوص تهیه شدند.

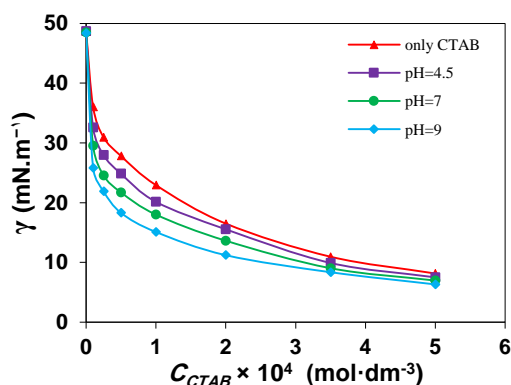
همچنین نانوذرات سیلیکا (با قطر ۲۰-۳۰ نانومتر) از شرکت Degussa تهیه شدند. کشش بین سطحی با روش قطره آویزان (Pendant drop) اندازه‌گیری شد. در این روش کشش بین سطحی بر اساس شکل قطره و توسط رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g D^2}{H} \quad (1)$$

که در آن $\Delta \rho$ اختلاف چگالی دو فاز، g شتاب گرانش، D قطر قطره و H کمیّت وابسته به شکل قطره می‌باشند [۶]. اندازه‌گیری کشش بین سطحی تعادلی بین فاز آلی و آبی با استفاده از یک تنسیومتر قطره آویزان مجهز به مجموعه کنترل دما از شرکت فناوری ازدیاد برداشت فارس انجام گردید. دانسیته محلول‌های آبی ماده فعال سطحی و فاز آلی در ۲۹۸/۲ K با استفاده از دستگاه چگالی‌سنج Anton Paar مدل DMA 4500 اندازه‌گیری شد (با دقت ۰/۰۱ kg·m⁻³). برای محاسبه دانسیته نانو سیالات از معادله تجربی مربوطه استفاده گردید. دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی مورد استفاده در این پژوهش مجهز به یک مجموعه کنترل دما می‌باشد. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت ۲۹۸/۲ K انجام شدند. محلول‌های آبی محتوی ماده فعال سطحی و نانوذره به صورت روزانه و با روش وزنی با استفاده از ترازوی دیجیتال (با دقت ۰/۱ mg) تهیه گردیدند. محلول‌های هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید هر دو با غلظت ۰/۱ مولار برای تنظیم pH فاز آبی با استفاده از pH متر مدل CORNING-M140 استفاده شدند. کسر وزنی نانوذرات در تمام آزمایش‌ها برابر با مقدار ثابت ۱×۱۰^{-۴} درصد وزنی و محدوده غلظتی CTAB صفر تا ۵×۱۰^{-۴} مول بر لیتر بود.

مطالعات تعادلی

دست آمده نشان می‌دهد که ماده فعال سطحی به تنهایی کشش بین سطحی را با غلظت نمونه 1×10^{-5} مولار به مقدار ۲۶/۱٪ کاهش می‌دهد و در حضور نانوذرات و با افزایش pH محلول آبی، درصد کاهش کشش بین سطحی به ترتیب برابر با ۳۳/۱، ۳۹/۴ و ۴۶/۹٪ می‌باشند. همانطور که قبلاً ذکر شد چون pH نقطه صفر نانوذرات SiO_2 برابر ۲/۸ است، در نتیجه در pH های بزرگتر، بار سطحی نانوذرات منفی و برهمکنش آنها با مولکولهای CTAB (کاتیونی) از نوع جاذبه و در pH های کمتر، بار سطحی نانوذرات مثبت و برهمکنش آنها با مولکولهای CTAB از نوع دافعه می‌باشد که این دافعه باعث رانده شدن بیشتر مولکولهای CTAB به سطح مشترک و کاهش بیشتر کشش بین سطحی می‌شود. کاهش بیشتر کشش بین سطحی در pH های قلیایی ناشی از افزایش آبگریزی سطح نانوذرات با جذب مولکولهای CTAB روی سطح نانوذرات و در نتیجه افزایش تمایل آنها برای مهاجرت به سطح مشترک می‌باشد.



شکل ۳- تغییرات کشش بین سطحی در حضور و در غیاب 10^{-5} درصد وزنی نانوذره با اندازه متوسط در pH های متفاوت.

داده‌های کشش بین سطحی تعادلی با معادله فرومکین (۲)

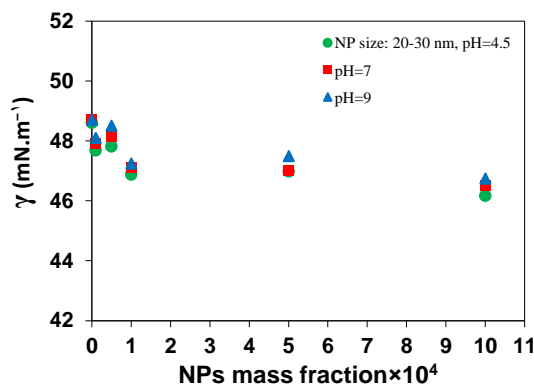
برازش شدند:

$$\gamma = \gamma_0 + 2RT\Gamma_{m,F} [\ln(1-\theta) + \beta\theta^2]$$

$$b_F f_{\pm} [C(C + C_{\text{electrolyte}})]^{1/2} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\beta\theta) \quad (2)$$

که در آن γ_0 کشش بین سطحی سیستم خالص، R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق، $\Gamma_{m,F}$ بیشترین فزون سطح، θ پوشش سطحی، β پارامتر برهم کنش بین مولکولی، b_F ثابت تعادلی جذب، f_{\pm} میانگین ضریب فعالیت، C و $C_{\text{electrolyte}}$ به

تغییرات کشش بین سطحی بر حسب کسر وزنی نانوذره برای اندازه متوسط ۲۰-۳۰ نانومتر در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد کشش بین سطحی در محلول‌های حاوی نانوذره با افزایش غلظت نانوذره، کشش بین سطحی سیستم تغییر نمی‌کند به عبارت دیگر نانوذرات سیلیس به تنهایی تمایلی برای مهاجرت به سطح و تغییر نیروهای بین مولکولی را ندارند. همچنین در شکل (۲) اثر pH بر کشش بین سطحی نفت سفید و آب در حضور نانوذره را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرات کشش بین سطحی با pH در این شرایط نیز قابل ملاحظه نیست. بنابراین می‌توان گفت، نانوذرات سیلیس، فعال سطحی نبوده و بر کشش بین سطحی تاثیری ندارند، این مشاهدات با گزارش مربوط به نانوذرات اکسید روی در تماس با فازهای آب و نرمال هگزان در تطابق است [۳].

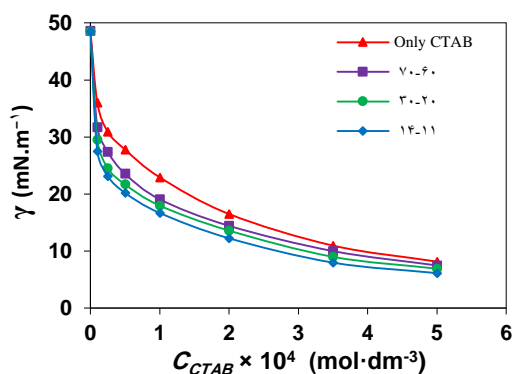


شکل ۲- تغییرات کشش بین سطحی نسبت به کسر وزنی نانوذره با اندازه متوسط در pH های متفاوت.

تغییرات کشش بین سطحی بر حسب غلظت ماده فعال سطحی

در دمای ۲۹۸/۲ K در غیاب و در حضور نانوذرات سیلیس با اندازه متوسط ۲۰-۳۰ نانومتر در pH های متفاوت در شکل (۳) نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که در حالتی که فقط ماده‌ی فعال سطحی در سیستم وجود دارد، با افزایش غلظت ماده فعال سطحی طبق انتظار کشش بین سطحی کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت ماده فعال سطحی، مهاجرت به سطح مشترک افزایش می‌یابد که منجر به جذب سطحی مثبت و در نتیجه باعث کاهش بیشتر در مقدار کشش بین سطحی می‌شود [۹]. نتایج به

مشترک دارا می‌باشند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که میزان کاهش کشش بین سطحی در حضور ماده فعال سطحی با غلظت 1×10^{-5} مولار و نانوذرات با اندازه‌های ۱۱-۱۴، ۲۰-۳۰ و ۶۰-۷۰ نانومتر در $\text{pH}=9$ به ترتیب برابر با ۴۹/۸، ۴۶/۷ و ۴۳/۱٪ می‌باشند.



شکل ۴- تغییرات کشش بین سطحی بر حسب غلظت ماده فعال سطحی در حضور و در غیاب ۰/۰۰۰۱ درصد وزنی نانوذره با اندازه‌های متفاوت در $\text{pH}=7$.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات سیلیس به تنهایی تأثیری بر کشش بین سطحی سیستم نفت سفید / آب ندارند اما در حضور همزمان نانوذرات سیلیس و ماده‌ی فعال سطحی CTAB، کارآیی مولکولهای CTAB برای کاهش کشش بین سطحی افزایش می‌یابد. این کاهش به ویژه با افزایش pH محلول آبی و کاهش اندازه نانوذرات بیشتر می‌شود. نتایج برازش داده‌های کشش بین سطحی تعادلی با مدل فرومکین نشان داد که در حضور نانوذرات با افزایش pH محلول آبی، بیشترین فزونی سطح کاهش و ثابت تعادلی جذب افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش اندازه نانوذرات تأثیر آنها در کاهش کشش بین سطحی بیشتر می‌شود.

تقدیر و تشکر

از حمایت مالی دانشگاه بوعلی سینا همدان برای پیشبرد این پروژه قدردانی می‌گردد.

ترتیب غلظت‌های ماده‌ی فعال سطحی و الکترولیت در ایزوترم فرومکین می‌باشند. نتایج این برازش که در جدول (۱) آورده شده، نشان می‌دهند که در حضور نانوذرات، مقدار $\Gamma_{m,F}$ کمتر از حالتی است که نانوذره در سیستم وجود ندارد. همچنین ثابت جذب تعادلی فرومکین (b_F) در حضور نانوذرات بزرگتر از حالتی است که نانوذره در سیستم وجود ندارد. همچنین با افزایش pH محلول آبی $\Gamma_{m,F}$ کاهش و b_F افزایش یافته‌اند.

جدول ۱- پارامترهای به دست آمده از معادله فرومکین برای جذب ماده فعال سطحی

سیستم	pH	$\Gamma_{m,F}$ (mol.m^{-2})	b_F (L.mol^{-1})	R^2
نفت سفید/آب و CTAB	۷	$1/88 \times 10^{-6}$	$8/46 \times 10^5$	۰/۹۹۶
نفت سفید/آب، CTAB و نانوذره	۴/۵	$1/55 \times 10^{-6}$	$4/48 \times 10^6$	۰/۹۹۵
	۷	$1/33 \times 10^{-6}$	$2/73 \times 10^7$	۰/۹۹۶
	۹	$1/22 \times 10^{-6}$	$1/01 \times 10^8$	۰/۹۹۷

تأثیر اندازه ذرات سیلیس

شکل (۴) تأثیر اندازه نانوذرات بر کشش بین سطحی را نشان می‌دهد. همانطور که در نمودار مشاهده می‌گردد نانوذرات با اندازه کوچکتر تأثیر بیشتری بر کاهش کشش بین سطحی بیشترین درصد کاهش کشش بین سطحی در حضور همزمان نانوذرات و ماده فعال سطحی برای اندازه‌های ۱۱-۱۴ نانومتر برابر با ۸۹/۴٪ به دست آمد. در یک غلظت ثابت (درصد وزنی)، تعداد ذرات موجود در واحد حجم با کاهش اندازه آنها افزایش می‌یابد [۱۰] و بنابراین تعداد بیشتری از نانوذرات کوچکتر به سطح مشترک مهاجرت می‌کنند و در سطح مشترک قرار می‌گیرند، بنابراین کاهش کشش بین سطحی در حضور نانوذرات کوچکتر بیشتر است [۱۱]. بر این اساس با افزایش اندازه نانوذرات نسبت سطح به حجم آنها و متناسب با آن برهم‌کنش نانوذرات با مولکول‌های ماده فعال سطحی نیز کاهش می‌یابد. بنابراین نانوذرات بزرگتر در مقایسه با دیگر اندازه‌ها تمایل کمتری برای مهاجرت به سطح

منابع

- [1] Al-Bahry, S.; Al-Wahaibi, Y.; Elshafie, A.; *et al.* Biosurfactant production by *Bacillus subtilis* B20 using date molasses and its possible application in enhanced oil recovery. *Int. Biodeter. Biodegr.*, **2013**, 81: 141-146.
- [2] Kundu, P.; Agrawal, A.; Mateen, H.; Mishra, I. M. Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic surfactant: Effect of electrolytes and temperature. *Chem. Eng. Sci.*, **2013**, 102: 176-185.
- [3] Moghadam, T. F.; Azizian, S. Effect of ZnO nanoparticles on the interfacial behavior of anionic surfactant at liquid/liquid interfaces. *Colloids Surf., A*, **2014**, 457: 333-339.
- [4] Roozbahani, M. G.; Najafabadi, M. S.; Hassanabadi, K. N.; Bahmanyar, H. Simultaneous Investigation of the Effect of Nanoparticles and Mass Transfer Direction on Static and Dynamic Holdup in Pulsed-Sieve Liquid-Liquid Extraction Columns. *Chem. Eng. Commun.*, **2014**, 202: 1468-1477
- [5] Bahmanyar, A.; Khoobi, N.; Mozdianfard, M. R.; Bahmanyar, H. The influence of nanoparticles on hydrodynamic characteristics and mass transfer performance in a pulsed liquid-liquid extraction column. *Chem. Eng. Process.*, **2011**, 50: 1198-1206
- [6] Erbil, H. Y. *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*; Blackwell Publishing: Oxford, **2006**
- [7] Musić, S.; Filipović-Vinceković, N.; Sekovanić, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2011**, 28: 89-94.
- [8] Faria, P.; Orfao, J.; Pereira, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.*, **2004**, 38: 2043-2052.
- [9] Pashley, R., Karaman, M. *Applied colloid and surface chemistry*; John Wiley and Sons. **2005**
- [10] Kronberg, B., Lindman, B. *Surfactants and Polymers in aqueous Solution*; John Wiley and Sons. **2003**
- [11] Saien, J.; Bahrami, M. Understanding the effect of different size silica nanoparticles and SDS surfactant mixtures on interfacial tension of n-hexane-water. *J. Mol. Liq.*, **2016**, 224: 158-164.

Interaction of a cationic surface active agent and silica nano particles on interfacial tension of kerosene / water

Javad Saïen, Vahid Fadaei*

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

Abstract: In this study, the effect of surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) solely and in the presence of silica nanoparticles in various sizes on the interfacial tension of kerosene / water chemical system at 2982.2K was investigated. The results showed that the silica nanoparticles alone have no effect on the interfacial tension. However, in the presence of surfactant, simultaneous adsorption of nanoparticles and the surfactant at the interface, creates a synergistic effect to further reduce of interfacial tension. The experimental values of equilibrium interfacial tension, in concentrations below the critical micelle concentration were fitted by Frumkin adsorption isotherm. The Fitting results showed that the value of maximum surface concentration parameter decreases with increasing the pH of aqueous solution and the value of frumkin equilibrium adsorption constant increases. Also, by increasing the size of silica nanoparticles, their effect on reducing the interfacial tension decreases.

Keywords: Cetyltrimethyl ammonium bormide (CTAB), silica nanoparticles, interfacial tension, frumkin adsorption isotherm, synergistic effect

*Corresponding author: vahid.fadaee2026@yahoo.com

کاربرد شیمی در حفاظت از محیط زیست

نرگس سیری^{۱*}، سیمین سیری^۲

۱- تهران - پاکدشت سه راه جیتو - مدرسه شهید گلسفیدی

۲- تهران - پاکدشت - خیابان شهید مطهری مدرسه ایران

مقدمه

یکی از مهمترین مسائل دنیای امروز، آلودگی محیط زیست به فلزات سمی و خطرناک می باشد. استخراج فلزات از معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین در صنایع باعث شده است که غلظت این فلزات در آب، فاضلاب، هوا و خاک بیشتر از مقادیر زمینه ای افزایش پیدا کند. مکانیزم اثر سمیت فلزات سنگین، ناشی از تمایل شدید کاتیونهای این فلزات به گوگرد و بدین طریق مختل کردن فعالیت آنزیمهای حیاتی در موجودات زنده می باشد بنابراین حذف فلزات سنگین از محیط آبی، موضوع مهمی در بهداشت عمومی جامعه محسوب می شود که از دو جنبه اهمیت دارد:

الف - جداسازی فلزات سنگین سمی از پسابهای صنعتی، زهاب کشاورزی، معادن و خنثی کردن اثرات سمی آنها
ب - احیا و بازیافت فلزات که با کاهش تدریجی منابع معدنی امری ضروری است.

فلزات سنگین در پساب بسیاری از صنایع مانند صنایع استخراج روی و سایر فلزات سنگین از سنگ معدن، صنایع پتروشیمی، صنایع پالایش نفت، صنایع کاغذسازی، صنایع دارویی، صنایع رنگسازی، صنایع فرآورده های پلاستیکی و... وجود دارند و در صورت راهیابی به سیستمهای تصفیه

فاضلاب روی میکروارگانیزمها و سنتتیک واکنشهای تصفیه فاضلاب به علت ویژگی سمیت خود تأثیر گذاشته، باعث کاهش راندمان سیستم می شوند. این امر سبب می گردد که غلظت این ترکیبات در فاضلاب خروجی تصفیه خانه های مذکور با استاندارد تعیین شده از سوی مراجع داخلی و بین المللی مطابقت ننماید. از سوی دیگر راهیابی این عناصر سنگین و ترکیبات به محیط زیست، اثرات جبران ناپذیری را بر محیط زیست و انسان خواهد داشت. با عنایت به موارد ذکر شده، تصفیه این ترکیبات و حذف آنها مطابق استانداردهای داخلی و بین المللی از اهمیت بسیاری برخوردار است.

از جمله منابع آلاینده محیط زیست در ارتباط با فلزات سنگین عبارتند از:

صنایع استخراج فلزات سنگین، صنایع فلزی، ریخته گری، آبکاری، رنگ سازی، باتری سازی، دباغی، نساجی، کاغذسازی و سایر صنایع مشابه که با دفع و انتشار عناصری همچون کادمیوم، جیوه، نیکل، سرب، روی، کروم، مس و نقره در محیط باعث آلودگی می شوند.

لزوم استفاده از شیمی:

باتوجه به پیشرفت روزافزون صنایع شیمیایی و تولید پسابهای شیمیایی که بعضاً به همان صورت در طبیعت رها شده و سبب

۱- حذف فسفر آلی از فاضلاب با استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی

ترکیبات فسفر از جمله آلاینده های بالقوه منابع آب می باشند که از طریق راه های مختلف از جمله تخلیه فاضلاب وارد منابع آب می شوند. اگرچه فرآیندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک جهت زدایش فسفر آلی از فاضلاب وجود دارد لیکن امروزه استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی توجه بیشتری را به خود معطوف داشته است.

در طی یک فرایند با استفاده از الکترودهایی از جنس فولاد و شدت جریان ثابت ۰/۶ آمپر و زمان واکنش بین ۱۰ تا ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه فسفر آلی ۲ تا ۳۲ میلی گرم در لیتر می توان غلظت فسفر را به کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر (استاندارد تخلیه پساب) رساند. در این روش راندمان حذف فسفر آلی به میزان ۹۸ درصد رسیده است.

۲- بررسی حذف یون کلرید از آب به کمک روش الکتروشیمیایی

کمبود آب در بسیاری از مناطق دنیا بشر را به فکر استفاده از آبهای بی کران اقیانوسها انداخته است. برای این منظور روشهای متفاوتی به کار گرفته شده است که بسیاری از آنها علاوه بر مصرف انرژی زیاد منجر به تولید پسابی با شوری و یا بعضاً دمای بالا می گردد. آزاد سازی پساب مذکور خطرات زیست محیطی بسیاری برای اکوسیستم های دریایی خصوصاً موجودات کفزی ایجاد می نماید. به همین دلیل محققین به دنبال روشهایی هستند که علاوه بر کارایی بالا، پساب آلوده نیز تولید ننماید. استفاده از الکترولیز یکی از این روشها می باشد. هدف از این تحقیق بررسی حذف کلرید (عامل اصلی شوری) به کمک روش الکترولیز می باشد.

آلودگی محیط زیست میگردد، لزوم راههایی برای تصفیه این پسابهای شیمیایی ضروری می باشد. یکی از بهترین راههای تصفیه این آلودگیهای شیمیایی استفاده از روشهای الکتروشیمیایی می باشد. زیرا با استفاده از واکنشهای الکتروشیمی می توان مواد آلوده کننده را به مواد کم خطر و بی خطر تبدیل کرده و مجدداً در صنایع به عنوان مواد اولیه استفاده کرد.

هدف از پژوهش:

وجه اشتراک بین خوردگی، نظافت آشپزخانه، نیش زنبور، خاموش کردن آتش و سوء هاضمه اشتراک بین مواد شیمی از جمله اسید و بازهاست. دانش ما درباره رفتار اسیدها و بازها، ساخت مواد شیمیایی مختلف، امور کشاورزی، مهندسی و مسایل مربوط به محیط خانه استفاده می شود. این دستاوردها تنها بخش کوچکی از عرصه وسیع علم شیمی را تشکیل می دهند. بیشتر فرایندهای شیمیایی خارج از محیط آزمایشگاهها، در کارخانجات و مجتمعهای شیمیایی روی می دهد. از علم شیمی در تهیه انواع متعددی نظیر الیاف مصنوعی، داروهای مختلف، مواد منفجره و محترقه، حلالهای صنایع رنگسازی و کودهای شیمیایی استفاده می شود. از این روبرو برای پیشگیری از آثار سوء این مواد شیمی سبزهامیتی صدچندان پیدا می کند. بارها از آسیبهای مواد شیمیایی به بدن آدمی و محیط زیست شنیده و خوانده ایم. اما، چاره کار چیست؟ به نظر می رسد در کنار راهکارهای پیش گیرانه، که تا کنون کارآمدی چشمگیری از خود نشان نداده اند، باید به راههای کارآمدتری نیز بیاندیشیم که دگرگونی در شیوهی ساختن مواد شیمیایی در راستای کاهش آسیبهای آنها به آدمی و محیط زیست، یکی از این راههاست.

امروزه، از این رویکرد نوین با عنوان شیمی سبز یاد می شود که عبارت است از: طراحی فرآورده ها و فرآیندهای شیمیایی که به کارگیری و تولید مواد آسیب رسان به سلامت آدمی و محیط زیست را کاهش می دهند یا از بین می برند.

روشهای کاربردی شیمی:

از ابتدای دهه 1970 به بعد این روش بخصوص در اروپا و روسیه جهت تصفیه اولیه آب مورد نیاز صنایع آبکاری و تکمیل فلزات و همچنین تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفت.

در سال 1995 ماتسون و همکاران طرحی را که در دهه 1940 ارائه شده بود و منعقد کننده الکتریکی نام داشت را تشریح کردند. بر اساس این طرح آلومینیوم به صورت الکتروشیمیایی حل می شد و با یون های هیدروکسید آزاد شده از کاتد ترکیب شده و هیدروکسید آلومینیوم جهت فرآیند انعقاد به کار می رفت. فرآیندی مشابه نیز در سال 1956 در انگلستان جهت تصفیه آب به کار گرفته شد. در آمریکای شمالی بیشتر از این روش در تصفیه پساب صنایع چوب و کاغذ، معادن و تکمیل فلزات استفاده می شود. با طراحی درست می توان این سیستم ها را به صورت وسیع در تصفیه انواع فاضلاب ها، آبهای زیرزمینی و سطحی به کار برد. شناور سازی الکتریکی فرآیند ساده ای است که در آن آلاینده ها از طریق حبابهای اکسیژن و هیدروژن تولید شده از الکترولیز آب بر روی سطح آب شناور می مانند. به صورت کلی در این فرآیند در کاتد گاز هیدروژن و در آنند گاز اکسیژن آزاد می گردد

۳- استفاده از فرآیند انعقاد الکتریکی در تصفیه آب

از این فرآیند می توان در تصفیه آب زیرزمینی، آب آشامیدنی، پساب های حاصل از شستشو، آب برج های خنک کننده، تصفیه اولیه آب جهت فرآیندهای اسمز معکوس، اولترا فیلتراسیون و غیره استفاده نمود در این روش آب ابتدا به داخل مخزن پمپ می شود. سپس الکترودها با استفاده از جریان برق فعال شده و در نتیجه عوامل منعقد کننده در آنند و گاز هیدروژن در کاتد متصاعد می شود. عوامل منعقد کننده به مواد آلاینده چسبیده و باعث تشکیل

همچنین برای تعیین شرایط بهینه به کارگیری این روش برخی پارامترهای موثر بر آن در این مطالعه مورد بررسی دقیق قرار گرفته اند.

با کمک الکترولیز محلول آب نمک غلیظ و حذف کلرید موجود در آن با استفاده از الکترودمس و $\text{pH} 7$ امکان حذف ۸۷ درصد یون کلرید از محیط وجود دارد.

۲- انعقاد و شناور سازی الکتریکی

انعقاد الکتریکی عبارت است از تولید مواد منعقد کننده در محل با استفاده از تجزیه الکتریکی الکترودهای آلومینیوم یا آهن. تولید یونهای فلزی در آنند و گاز هیدروژن در کاتد انجام می گیرد.

در این روش با استفاده از جریان الکتریکی و نصب الکترودهای شیمیایی از جنس آلومینیوم، آهن و ... که به صورت آنند و کاتد عمل می کنند ذرات کلوئیدی موجود در محیط آب یا فاضلاب از طریق تولید بارهای مثبت الکتریکی و ... فرآیند لخته سازی فراهم می گردد. این فرآیند در Fe^{3+} ، از لحاظ الکتریکی خنثی شده و در نتیجه تولید Al^{3+} صنایع مختلف از قبیل آبکاری، استخراج فلزات از معادن، چوب و کاغذ، صنایع فلزی، خودروسازی، صنایع شیمیایی، داروسازی و ... در مقیاس واقعی طراحی و اجرا گردیده و از لحاظ راندمان تصفیه و حذف انواع آلاینده های زیست محیطی از بازده بسیار مطلوبی برخوردار بوده است.

این روش اولین بار در سال 1889 جهت تصفیه فاضلاب همراه با اختلاط با آب دریا و فرآیند الکترولیز در تصفیه خانه فاضلاب لندن انجام شد. در سال 1909 و در آمریکا توسط هریس این روش جهت تصفیه فاضلاب با استفاده از انحلال فلزات آلومینیوم و آهن در آنند انجام گرفت.

امولسیونهای روغن-چربی و گریس باعث آزاد شدن جابجایی گاز در کاتد و شناور شدن امولسیونها می شود.

۵- حذف نیترات از آبهای زیرزمینی:

آلودگی آب زیرزمینی به نیترات، به عنوان آلاینده مقدم، جدی ترین و متداول ترین مشکل زیست محیطی در برخی از نواحی روستایی دنیا محسوب می شود. منابع آلودگی آب

های زیرزمینی و سطحی به نیترات شامل منابع طبیعی و انسان

ساخت می شوند. مصرف آب آشامیدنی زیرزمینی دارای

غلظت نیترات ۲۰۰-۱۰۰ mg.l-1 خطر بالقوه بهداشت

عمومی، بخصوص در کودکان محسوب می شود نظیر

سندرم کودک آبی. بنابراین حذف نیترات از آب دارای

اهمیت می باشد. مقدار قانون آب آشامیدنی سالم در مورد

نیترات آب آشامیدنی 10 mg.N.l-1 می باشد. فناوری

های تصفیه آب زیرزمینی آلوده به نیترات در محل شامل

روش های بیولوژیکی و روشهای الکتروشیمیایی می باشد.

هدف در این تحقیق کاربردی-تحلیلی بررسی امکان و تعیین

درصد حذف نیترات از آب آشامیدنی توسط رآکتور

ناپیوسته الکترولیز با استفاده از الکترودهای روی و مس به

ترتیب به عنوان آند و کاتد می باشد متغیرهای مورد بررسی

شامل PH، زمان، فاصله بین الکترودها و ولتاژ است. روش

کار: نمونه آب آشامیدنی شهری دارای ۱۰۰ mg.l-1 نیترات

تهیه گردید. آب دارای نیترات وارد رآکتور الکتروشیمیایی

شدو کارایی حذف در حالت مختلف متغیرهای PH

(6 و 7 و 8)، زمان (5 و 10 و 20 و 40 دقیقه)، فاصله

(2 و 3 و 5 سانتیمتر) و ولتاژ (10 و 20 و 30 و 40 ولت)

مورد بررسی قرار گرفت. نتایج: مقدار حذف نیترات در فاصله

۲ سانتی متر، ولتاژ 30 ولت و زمان 40 دقیقه در PH های 6

و 7 و 8 به ترتیب 5/79٪ و 3/82٪ و 100٪ بدست آمد. یافته

ها نشان دادند که میزان حذف نیترات با افزایش ولتاژ (جریان

لخته می شود و سپس گاز هیدروژن در حین بالا آمدن آنها را به سطح می آورد و پس از شناور شدن در سطح به حوض

ته نشینی منتقل می شوند. معمولاً مقدار جریان خروجی

همراه با مواد آلاینده از سطح، 5٪ حجم کل جریان موجود

در مخزن می باشد. در نهایت آب تمیز از سیستم به تانک

ذخیره پمپ می شود.

۴- کاربرد فرآیند انعقاد الکتریکی در تصفیه فاضلاب

این روش می تواند برای تصفیه انواع فاضلاب های صنعتی،

شهری و کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد. از جمله صنایعی

که تاکنون این روش برای تصفیه فاضلاب آنها با نتایج بسیار

موفقیت آمیزی روبرو بوده است، می توان به موارد ذیل اشاره

کرد.

-کارخانجات و صنایع فلزی (صنایع خودرو، تراشکاری ها،

صافکاری ها و ...)

-صنایع استخراج فلزات سنگین از معادن

-صنایع پرداخت سطوح (آبکاری)

-صنایع چینی و سرامیک

-صنایع کاغذ سازی

-صنایع پاک کننده و چربی زدا (موتور شوئی و ...)

-صنایع فولاد

-صنایع نساجی، کارگاه های رنگ، چرم، چاپخانه و ...

-صنایع شیمیایی (تولید مواد اولیه و محصولات واسطه، علف

کش، حشره کش، لاک سازی و ...)

در اغلب موارد و بخصوص در مورد فاضلاب های شهری،

کیفیت پساب خروجی از این فرآیند دارای کیفیتی حتی بهتر از منابع

آب خام را دارا خواهد بود. از این فرآیند تاکنون در تصفیه فاضلاب

های حاوی چربی، روغن و گریس استفاده شده است. به طور کلی یکی

از مزایای این روش کارایی آن در تصفیه فاضلاب های مختلف با

مشخصات مختلف می باشد. کاربرد جریان برق در آب حاوی

محیط زیست ما نقش اساسی دارد. مردم بیشتر مسائل آلودگی جاری را به گردن مواد شیمیایی سنتزی و پدید آورندگان آنها می ندازند. اما این نکته ناگفته می ماند که بیشتر مسائل زیست محیطی، قرنها و دهه های گذشته، مانند آلودگی میکروبی آب آشامیدنی، تنها زمانی برطرف شدند که روشهای علمی بطور کلی و شیمی بطور اخص در مورد آنها بکار گرفته شد. افزایش شگفت انگیز عمر انسان و بهبود کیفیت زندگی در دهه های اخیر به مقدار زیاد به علت پیشرفت شیمی و پدید آمدن مواد شیمیایی جدید بوده است. می توان گفت که شیمی مانند یک تیغه دولبه عمل می کند درست است که با استفاده ناصحیح و عدم رعایت نکات ایمنی سبب آلودگی محیط زیست می شود اما میتوان همین آلودگیهای ایجاد شده را با روشها و واکنشهای مناسب شیمی قبل از ورود آلودگی به محیط زیست حذف نمود.

منابع

- [۱] انسان و محیط زیست، انجمن متخصصان محیط زیست شماره ۱۷ تابستان ۱۳۹۰، تاثیرات محیط زیستی معدن سرب و روی زه آباد قزوین، ستوهیان فرزاد و همکاران
- [۲] بررسی آلودگی های زیست محیطی در معادن، ماهنامه علمی تخصصی فناوری سیمان تیرماه ۹۳ شماره ۳ عزیزاده سیدی، وحید. درزی نفت چالی، فخرالدین
- [۳] مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه ای - دکتر سید مهدی گلابی

الکتریکی)، مدت زمان الکترولیز و PH افزایش می یابند. لکن میزان حذف نیترات با افزایش فاصله کاهش می یابد. بهترین درصد حذف نیترات در شرایط $PH = 8$ ، مدت زمان الکترولیز ۴۰ دقیقه، فاصله ۲ سانتیمتر بین الکترودها، ولتاژ ۳۰ و ۴۰ ولت برابر ۱۰۰٪ بدست آمد.

نتیجه گیری:

شیمیدان های شیمی سبز در پی آن هستند که روندهای شیمیایی سالم تری را دایگزین روندهای کنونی کنند یا با جایگزین کردن مواد اولیه ی سالم تر یا انجام دادن واکنش ها در شرایط ایمن تر، فرآورده های سالم تری را به جامعه هدیه دهند. برخی از آن ها می کوشند شیمی را به زیست شیمی نزدیک کنند، چرا که واکنش های زیست شیمیایی طی میلیون ها سال رخ داده اند و گاه برای آدمی و گاه برای محیط زیست، چالش ها نگران کننده ی به وجود نیآورده اند. بسیاری از این واکنش ها در شرایط طبیعی رخ می دهند و به دما و فشار بالا نیاز ندارند. فرآورده های آن ها نیز به آسانی به چرخه ی مواد بازمی گردند و فرآورده های جانبی آن ها برای جانداران سودمند هستند. الگوبرداری از این واکنش ها می تواند چالش های بهداشتی و زیست محیطی کنونی را کاهش دهد. بازطراحی واکنش ها و روندهای شیمیایی فرصت های تازه و بی شماری برای شیمیدان ها به وجود آورده است و هر شیمیدانی می تواند به طراحی هر یک از واکنش های شناخته شده ای که سا لها در کارخانه ها یا آزمایشگاه های دانشگاه ها به کار گرفته می شد، در راستای سالم کردن آن و کاهش هزینه ها و افزایش کارآمدی و بازده، پردازد. از این رو، به نظر می رسد فرصت هایی که برای شیمیدان ها طی تاریخ دراز و کهن این دانش فراهم شده، اکنون بار دیگر برای شیمیدان های امروزی فراهم شده است تا با ویرایش آنچه آنان در تاریخ شیمی به یادگار گذاشته اند، یادگارهای سالم تری برای آیندگان بر جای گذارند. از طرفی شیمی در

Application of chemistry in protecting the environment

Narges Siri^a, Simin Siri^{b*}

^a*Tehran-Pakdasht- Shahd Golsefidi school*

^b*Tehran-Pakdasht- Iran school*

Abstract:

Chemistry plays a fundamental role in the advancement of human civilization, and its place in the economy, politics and everyday life has become more colorful. However, chemistry in its development process, which has always been beneficial to human beings, has also caused significant damage to human health and the environment. Over the years, researchers have taken raw materials from nature, which are highly adaptable to human health and the environment, and they have been transformed into materials that challenge human health and the environment. Also, these materials do not easily return to the natural cycle of materials, and for many years they remain in the form of highly harmful and permanent waste in nature. Hence, due to the high efficiency of electrochemical, it is possible to eliminate some of these contaminants and, at the same time, to the advantages of chemistry It also has the power of life.

The environment is a huge enormous set of factors influenced by the evolution of living organisms and components of the earth's surface over millions of years, and thus directly affect human activities. The environment has a striking diversity of marine ecosystems, oceans, forests, mountains and the natural environment, from various biomes to animal diversity and plant species. Thus, considering the combination of environmental protection and the balance between nature manipulation, attention must be paid both to the development standards and to the conservation of the environment

Keywords: Environment; chemistry; pollution

*Corresponding author: sirinarges@yahoo.com

کاربرد ریزاستخراج فاز مایع ترکیب شده با طیف سنج تحرک یونی به منظور اندازه گیری آفت کش کربندازیم در نمونه برنج

نسیم نجفلو، بهمن فرجمند*، حامد بهرامی

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: در این تحقیق از روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی جهت استخراج آفت کش کربندازیم از نمونه برنج استفاده شده است. طیف سنج تحرک یونی جهت اندازه گیری نهایی آفت کش استخراج شده به کار گرفته شده است. عوامل موثر بر استخراج و پارامترهای دستگاهی طیف سنج تحرک یونی مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار گرفت. شرایط بهینه دستگاه شامل دمای محفظه تزریق دستگاه، ۲۶۰ درجه سانتی گراد، دمای لوله رانش، ۲۰۰ درجه سانتی گراد، اختلاف پتانسیل لوله رانش ۸ کیلوولت، سرعت جریان گاز رانش و گاز حامل به ترتیب ۶۰۰ و ۵۰۰ میلی لیتر بر دقیقه به دست آمد. ناحیه خطی برای ترکیب مورد مطالعه در محدوده ۲-۲۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. شرایط بهینه استخراج شامل کربن تتراکلرید به عنوان حلال استخراجی، متانول به عنوان حلال پخشی به دست آمد. تحت شرایط بهینه، پارامترهای تجزیه ای روش مورد ارزیابی قرار گرفت. فاکتور تغلیظ ۵۵۰ و حد تشخیص ۱ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. نهایتاً روش مورد نظر جهت اندازه گیری کربندازیم در نمونه برنج متعلق به شمال کشور قرار گرفت و مقدار ۱۰ میکروگرم بر کیلوگرم در این نمونه اندازه گیری شد.

واژه های کلیدی: کربندازیم، طیف سنج تحرک یونی، ریزاستخراج فاز مایع پخشی، برنج.

مقدمه

استفاده می شود. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل ۱ آورده شده است. این آفت کش در نگهداری مواد غذایی بعد از برداشت و به عنوان یک درمان قبل از کاشت بذر استفاده می شود. کربندازیم هم به صورت مستقیم و هم به صورت اسپری به محصولات اعمال می شود [۲]. همچنین کربندازیم به عنوان یک عامل کنترل کرم در زمین های گل و تنیس استفاده می شود. اثرات منفی این سم در سیستم تولید مثل پستانداران نر گزارش شده است. همچنین کربندازیم باعث ایجاد آسیب جدی به سیستم غدد درون ریز و اثرات ژنتیکی و سرطان زایی بر روی حیوانات می شود بنابراین تعیین کمی کربندازیم بسیار حائز اهمیت است

آفت کش ها گروهی از مواد شیمیایی که بطور خاص برای استفاده در کنترل آفات کشاورزی و بهداشتی توسعه یافته اند. با این حال، استفاده گسترده آنها در کشاورزی منجر به تجمع باقیمانده آنها در محصولات کشاورزی می شود که یک خطر جدی برای سلامت انسان و محیط زیست در سراسر جهان به شمار می رود [۱]. کربندازیم یک قارچ کش است که به طور گسترده در بخش کشاورزی برای حفاظت و مبارزه با انواع آفات موثر بر میوه ها، آجیل، سبزیجات، چمن و محصولات زراعی

و تحت میدان الکتریکی یکنواخت این ناحیه، به سمت آشکارساز حرکت می‌کنند. گونه‌ها بر حسب میزان تحرک از یکدیگر جدا شده و در زمان‌های متفاوت به آشکارساز می‌رسند. با برخورد هر دسته از یون‌ها به آشکارساز، یک سیگنال ایجاد می‌شود که محل هر سیگنال نشان دهنده نوع گونه و شدت یا سطح زیر پیک آن متناسب با غلظت آن گونه است. با تغییر قطبش دستگاه می‌توان یون‌های مثبت یا منفی را آشکار نمود. طیف سنج تحرک یونی تاکنون برای تشخیص و شناسایی آفت کش‌ها در مواد غذایی بکار رفته است [۵].

در این تحقیق روش طیف سنجی تحرک یونی برای اندازه‌گیری بقایای کربندازیم در نمونه برنج ایرانی بکار رفته است. روش ریزاستخراج فاز مایع پخش‌شده جهت آماده‌سازی نمونه برنج به کار گرفته شده است.

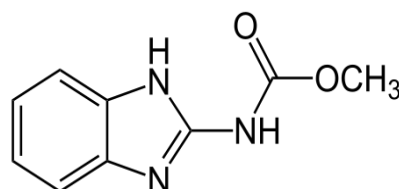
بخش تجربی

تمامی آزمایش‌ها با طیف سنج تحرک یونی (مدل IMS-۳۰۰) ساخت شرکت تاف فناوری پارس (اصفهان-ایران) انجام شد. شرایط بهینه دستگاه به صورت زیر تنظیم گردید: دمای محفظه تزریق: ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد، دمای لوله رانش: ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، ولتاژ لوله رانش: ۸ کیلوولت، گاز رانش: هوا، سرعت جریان گاز رانش: ۶۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، سرعت جریان گاز حامل: ۵۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه.

آفت کش کربندازیم با خلوص ۹۹٪ از شرکت سیگما-آلدریج تهیه گردید. سپس محلول مادر با غلظت ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از آفت کش فوق در داخل متانول تهیه گردید. سایر محلول‌ها مورد نیاز با رقیق‌سازی محلول مادر تهیه گردید. برای تهیه محلول‌های آبی از آب دو بار تقطیر استفاده شد. متانول، کربن تتراکلرید، کلروفرم از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

جهت آماده‌سازی نمونه برنج، مقدار ۲ گرم از نمونه آسیاب شده داخل ظرف شیشه‌ای انتقال داده شده و به آن ۸ میلی‌لیتر متانول اضافه گردید. سپس نمونه به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰

[۳]. باقیمانده این سم در محصولات مختلف کشاورزی از جمله چای یافت شده است [۴].



شکل ۱- ساختار شیمیایی آفت کش کربندازیم.

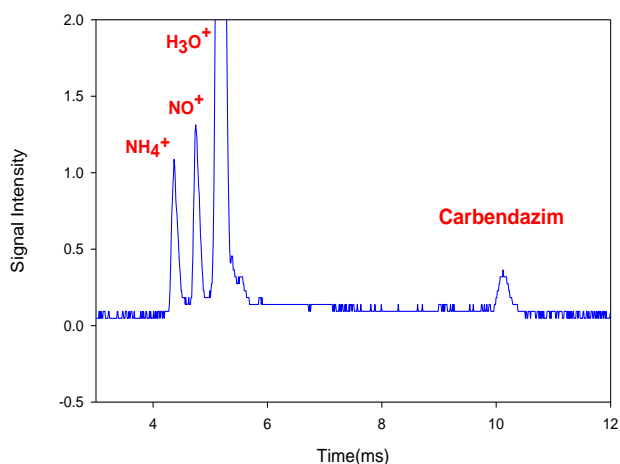
تعیین قارچ کش کربندازیم در نمونه‌های آب و خاک با استفاده از میکرو استخراج مایع-مایع پخش‌شده^۱ و روش اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش-مرئی انجام شده است. از مزایای این روش سادگی، سرعت، هزینه کم عملیات و کاهش حجم حلال، زمان استخراج کوتاه می‌توان نام برد. با روش فوق دامنه خطی ۶۰۰ - ۵ ng/ml و حد تشخیص ۲/۱ ng/ml برای کربندازیم گزارش شده است [۲]. تعیین همزمان از دو آفت کش و کربندازیم و ایزوپروترون^۲ توسط آنالیز تک قطره^۳ با استفاده از یک سنسور الکتروشیمیایی مبتنی بر گرافن گزارش شده است. دامنه خطی بین ۱۰ - ۰/۵ mg/L و حد تشخیص ۰/۱۱ mg/L برای کربندازیم گزارش شده است [۱].

روش طیف سنجی پخش رامان روی سطح طلا برای اندازه‌گیری کربندازیم در برگ چای به کار رفته است. دامنه خطی بین ۸ - ۰/۵ mg/L به دست آمده و حد تشخیص برای کربندازیم ۰/۱ mg/L گزارش شده است [۴].

طیف سنجی تحرک یونی یک تکنیک سریع و کارآمد برای جداسازی و شناسایی انواع ترکیبات شیمیایی است. این تکنیک دارای زمان پاسخ کمتر از پنج ثانیه و حد تشخیص در حد پیکوگرم برای تعداد زیادی از ترکیبات شیمیایی است [۵].

اساس کار طیف سنج تحرک یونی به این صورت است که نمونه به همراه گاز حامل به ناحیه یونش دستگاه وارد می‌شود و فرآیند یونش بر روی آن صورت می‌گیرد. سپس یون‌های تولید شده در هنگام باز بودن دریچه ورود به ناحیه رانش وارد می‌شوند

شود که یکی به عنوان حلال پخشی و دیگری به عنوان حلال استخراج کننده شناخته می شوند. حلال پخشی باید قابلیت امتزاج پذیری با آب و حلالهای آلی را داشته باشد. به منظور استخراج از نمونه های جامد، فرایند استخراج در دو مرحله انجام می گیرد. در مرحله اول حلال پخشی به نمونه جامد اضافه می شود و فرایند استخراج اولیه به کمک این حلال بر روی نمونه جامد انجام می گیرد، سپس این حلال در مرحله دوم پس از افزودن حلال استخراجی به داخل محلول آبی تزریق می گردد تا فرایند پخش حلال استخراجی انجام می گیرد. در این مرحله، فرایند پاکسازی و تغلیظ ترکیب هدف در حلال استخراجی انجام می گیرد و در پایان حلال استخراجی به دستگاه تزریق می گردد. سه حلال استون، اتانول و متانول به عنوان حلال پخشی مورد ارزیابی قرار گرفت و از بین آنها حلال متانول به عنوان حلال پخشی انتخاب گردید. جهت انتخاب حلال استخراجی نیز سه حلال کلروفرم، کربن تتراکلرید و تتراکلرواتیلن مورد بررسی قرار گرفتند که حلال کربن تتراکلرید به عنوان حلال بهینه انتخاب گردید. مقدار حلالهای مورد بررسی نیز بهینه سازی شد و مقادیر ۲۰ میکرولیتر و ۱/۵ میلی لیتر به ترتیب برای کربن تتراکلرید و متانول به دست آمد.



شکل ۲- طیف تحرک یونی کربندازیم با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر.

پارامترهای تجزیه ای مرتبط با روش مانند فاکتور تغلیظ روش و حد تشخیص، مورد ارزیابی قرار گرفت و مقدار ۵۵۰ و ۱ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

دور در دقیقه به کمک همزن مغناطیسی به هم زده شد. پس از اتمام مرحله همزدن نمونه به داخل لوله آزمایش منتقل شده و به کمک سانتریفیوژ، فاز آلی از مواد جامد به طور کامل تفکیک گردید. مقدار ۲۰ میکرولیتر از حلال کربن تتراکلرید به ۱/۵ میلی لیتر از متانول استخراجی اضافه شده و سپس مخلوط مورد نظر به کمک یک سرنگ گازبندی شده به سرعت به داخل ۵ میلی لیتر آب حاوی ۰.۲٪ نمک تزریق گردید. در این شرایط یک محلول کدر که شامل قطرات بسیار ریز از حلال کربن تتراکلرید می باشد شکل می گیرد. بلافاصله پس از شکل گیری محلول مورد نظر فرایند استخراج به داخل حلال انجام می گیرد. نهایتاً به کمک سانتریفیوژ حلال مورد نظر از فاز آبی جدا شده و به کمک سرنگ مقدار ۳ میکرولیتر به کمک پروب به دستگاه طیف سنج تحرک یونی تزریق گردید.

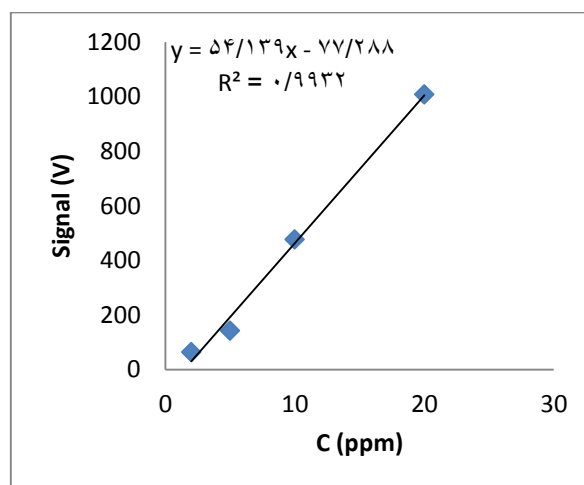
نتایج و بحث

در ابتدا به منظور تعیین محل پیک مربوط به ترکیب مورد مطالعه در طیف سنج تحرک یونی، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر از ترکیب کربندازیم در متانول تهیه و مقدار ۳ میکرولیتر از آن به دستگاه تزریق گردید. اثر عوامل مختلف دستگاهی مانند ولتاژ لوله رانش، سرعت جریان لوله رانش، گاز رانش و عامل دوپانت مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار گرفت. شکل ۲ طیف تحرک یونی مربوط به ترکیب کربندازیم را تحت شرایط بهینه نمایش می دهد.

به منظور تعیین ناحیه خطی دستگاه برای ترکیب هدف، غلظت‌های مختلف از ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در متانول تهیه شده و مقدار ۳ میکرولیتر از آن به دستگاه تزریق گردید. شکل ۳ منحنی درجه بندی برای ترکیب را نمایش می دهد. همانطور که مشاهده می شود، ناحیه خطی در محدوده ۲ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر و ۱ مرتبه بزرگی به دست آمد. میزان ضریب همبستگی ۰/۹۹۳۲ به دست آمد.

چون هدف از این تحقیق اندازه گیری باقیمانده کربندازیم در نمونه برنج بود، برای این منظور از روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی استفاده گردید. در این روش دو حلال به کار گرفته می

آفت کش کربندازیم یکی از سموم مرسوم در مورد برنج در شمال کشور می باشد. جهت تعیین باقیمانده کربندازیم در نمونه برنج، این نمونه تحت شرایط بهینه مورد آماده سازی قرار گرفت. شکل ۴ طیف تحرک یونی مربوط به نمونه برنج را نمایش می دهد. همانطور که مشاهده می شود، در زمان رانش ۱۰/۱ میلی ثانیه ترکیب مورد مطالعه دیده شد و غلظت آن به کمک منحنی درجه بندی ۱۰ میکروگرم بر کیلوگرم به دست آمد.



شکل ۳- منحنی درجه بندی ترکیب کربندازیم.

نتیجه گیری

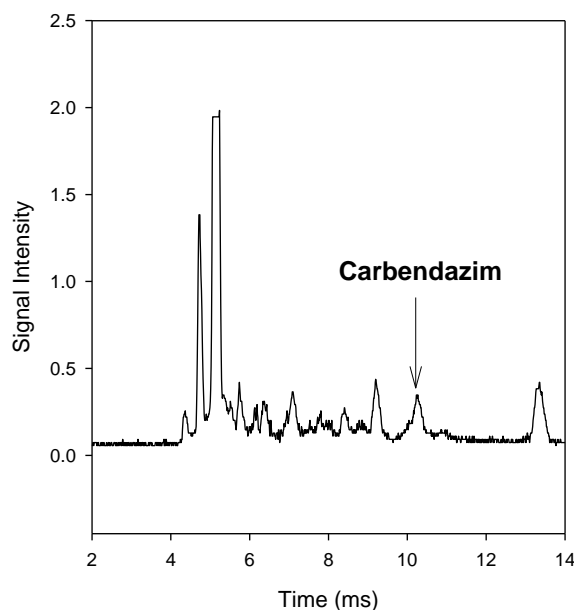
در این تحقیق، قابلیت روش طیف سنجی تحرک یونی ترکیب شده با ریزاستخراج فاز مایع پخشی برای اندازه گیری باقیمانده فارچ کش کربندازیم مورد بررسی قرار گرفت. روش طیف سنج تحرک یونی یک روش سریع و ارزان محسوب می گردد از سوی دیگر روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی نیز یک تکنیک آماده سازی سریع و با قدرت تغلیظ بالا می باشد که ترکیب این دو روش نتایج مطلوبی را فراهم نمود. ناحیه خطی دستگاه ۲ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر برای ترکیب مورد مطالعه به دست آمد. نهایتاً باقیمانده کربندازیم در نمونه برنج مقدار ۱۰ میکروگرم بر کیلوگرم به دست آمد.

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی این پژوهش تشکر می کنند.

منابع

- [1]. Noyrod P., Chailapakul O., Wonsawat W., Chuanuwatanakul S., The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor, *J. Electro Anal Chem.*, **2014**, 719: 54–59.
- [2]. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A., Determination of fungicide carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV–vis spectrophotometry, *Talanta*, **2014**, 134: 24-29.
- [3]. İltaç R., Aksuner N., Henden E., Selective and sensitive fluorimetric determination of carbendazim in apple and orange after preconcentration with magnetite-molecularly imprinted polymer, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2017**, 174: 86–93.
- [4]. Ma C.H., Zhang J., Hong Y.C., Wang Y.R., Chen X., Determination of carbendazim in tea using surface enhanced Raman spectroscopy, *Chin. Chem. Lett.*, **2015**, 26: 1455-1459.



شکل ۴. طیف تحرک یونی نمونه برنج استخراج شده.

[5]. Jafari M.T., Azimi M., Analysis of Sevin, Amitraz, and Metalaxyl Pesticides Using Ion Mobility Spectrometry, *Anal. Lett.*, **2006**, 39: 2061–2071.

Application of Liquid phase microextraction combined with ion mobility spectrometry for determination of carbendazim in rice sample

Nasim Najafloo, Bahman Farajmand*, Hamed Bahrami

Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract:

In this research, dispersive liquid phase microextraction has been used for the extraction of carbendazim pesticide from rice sample. Ion mobility spectrometry has been applied to measure the final extracted sample. The influencing factors of extraction and instrumental parameters of ion mobility spectrometry were evaluated and optimized. The optimum conditions of the device, including the temperature of inlet chamber, 260 ° C, the temperature of the drift tube, 200 ° C, the 8 kV drift potential, the flow rate of the drift and carrier gases were 600 and 500 ml/min, respectively. The linear range for the target compound was obtained in the range of 2-20 mg/L. The optimal extraction conditions included carbon tetrachloride as extraction solvent and methanol as dispersion solvent. Under optimum conditions, the analytical parameters of the method were evaluated. Enrichment factor of 550 and detection limit of 1 µg/L were obtained. Finally, the method was utilized for determination of carbendazim in rice sample belonged to the north of the Iran and 10 µg /Kg was measured in this sample.

Keywords: Carbendazim; Ion mobility spectrometry; Liquid phase microextraction; Rice

*Corresponding author: farajmand@znu.ac.ir

آب با درجه حرارت بالا حلالی سبز برای واکنش نوناکل

افشین سروری*، مسعود نهالی، غزاله توکلی

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی و تجزیه

چکیده: در پژوهش حاضر به بررسی واکنش تراکم نوناکل در آب با درجه حرارت بالا بعنوان حلال سبز و بدون استفاده از کاتالیست پرداخته شده است. بازده حاصل از واکنش نسبت به روش‌های عمومی گزارش شده قابل قیاس و حتی از برخی روش‌ها بهتر می‌باشد. ترکیبات β, α -غیراشباع از آلدهیدهای آروماتیک و ترکیبات متیلنی فعال تهیه شده‌اند. پارامترهای واکنش مانند دما و زمان واکنش برای درک اثر مثبت حلال HTW در روند واکنش مطالعه شده است. غلظت بالای یون‌های H^+ و OH^- به دلیل بالا بودن ثابت یونش مایع آب با درجه حرارت بالا سبب تسریع، واکنشی که با باز کاتالیست می‌شود، می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: آب با درجه حرارت بالا، حلال سبز، سنتز سبز، تراکم نوناکل، ترکیبات β, α -غیراشباع

مقدمه

آب مایع با درجه حرارت بالاتر از $100^\circ C$ و زیر دمای آب فوق بحرانی ($374^\circ C$ و 218 atm) بعنوان آب با درجه حرارت بالا (HTW) تعریف می‌شود [1]. HTW بعنوان محیطی مناسب برای انجام واکنش‌های شیمیایی، تخریب زباله، بازیافت پلاستیک، مایع کردن زغال سنگ، تبدیلات زیست توده و استخراج مواد طبیعی از گیاهان می‌باشد. HTW محیطی پاک، ایمن و دوستدار محیط زیست برای فرآیندهای فوق می‌باشد. همچنین HTW خواصی متفاوت مانند ثابت دی الکتریک پائین تر، پیوند هیدروژنی کمتر و ضعیف تر، تراکم همدمای بالاتر، ثابت یونش و نفوذ پذیری بیشتر نسبت به آب معمولی دارد [2]. این ویژگی‌های منحصر به فرد HTW سبب شده که پژوهشگران از HTW بعنوان حلالی مناسب برای فرآیندها و واکنش‌های شیمیایی استفاده نمایند. HTW ساختار متفاوتی نسبت به آب معمولی دارد. این تفاوت

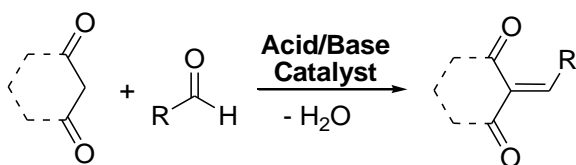
سبب منحصربه فرد شدن خواص آن می‌گردد. خواص ساختاری و فیزیکی آب خالص در دما و فشار بالا با انواع آزمایش‌ها و تکنیک‌های محاسباتی تعیین شده است. این داده‌ها اطلاعات مهمی برای فهم اثرات حلالی HTW بروی فرآیندها و واکنش‌های شیمیایی را ارائه می‌نماید [3-4].

پیوند هیدروژنی که منشاء بسیاری از خواص ویژه آب معمولی می‌باشد با تغییرات دما تغییر می‌یابد. مطالعات نشان داده است که با افزایش دما از تعداد پیوند هیدروژنی در آب کاسته شده و قدرت این پیوند بین مولکولی تضعیف می‌گردد [3].

کاهش و تضعیف پیوند هیدروژنی در آب با افزایش دما سبب می‌شود که تعداد مولکول‌های آب در شبکه کلاستری آن کاهش یافته و آنهم منجر به تغییر ثابت دی الکتریک آب می‌گردد. بعنوان مثال ثابت دی الکتریک آب در $300^\circ C$ برابر ۲۱ دمای و در $500^\circ C$ برابر ۴٫۱ دمای می‌باشد در حالیکه این مقدار برای آب در دمای محیط برابر ۷۸ دمای می‌باشد. کاهش ثابت

*E-mail: a.sarvary@nit.ac.ir

واکنش تراکم نووناگل گونه خاص از تراکم آلدولی می‌باشد. این واکنش شامل حمله هسته دوستی ترکیب متیلنی فعال به گروه کربونیل می‌باشد که با حذف یک مولکول آب ترکیب β,α -غیراشباع تشکیل می‌شود (شکل ۲) [۵].



شکل ۲-واکنش تراکم نووناگل

واکنش تراکم نووناگل که با انتقال پروتون همراه می‌باشد در مجاورت کاتالیزورهای که دارای خصلت بازی یا اسیدی ضعیفی هستند صورت می‌گیرد. از جمله کاتالیست‌هایی که برای انجام این واکنش استفاده شده است می‌توان به پی‌یریدین، پی‌یریدین و مایعات یونی اشاره نمود [۶-۸].

بخش تجربی

واکنش در راکتور استیلی انجام شد. پیشرفت واکنش با TLC پیگیری گردید. شناسایی فرآورده‌های تهیه شده با مقایسه دمای ذوب اندازه‌گیری شده با مقادیر گزارش شده و همچنین براساس R_f حاصل از TLC صورت پذیرفت. دمای ذوب محصولات با استفاده از دستگاه Electrothermal-9100 اندازه‌گیری شده است.

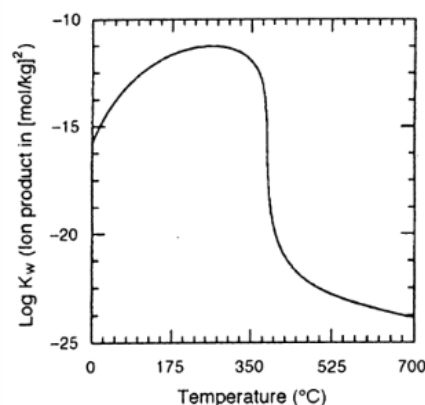
با استفاده از ویژگی‌های منحصر به فرد HTW مانند افزایش غلظت گونه‌های یونی H^+ و OH^- در محدوده دمایی $325-325^\circ C$ و انجام واکنش تراکم نووناگل در مجاورت کاتالیست‌هایی با خصلت بازی یا اسیدی ضعیف، انجام واکنش نووناگل در HTW مدنظر قرار گرفت.

ابتدا واکنش بین ۴-کلروبنزآلدئید (۲) با دایمدون (۳) در دماهای متفاوت از HTW مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱).

دی الکتریک آب با افزایش دما سبب می‌شود که قطبیت HTW مشابه حلال‌های آلی قطبی شود. این امر سبب افزایش در انحلال‌پذیری ترکیبات آلی و کاهش انحلال‌پذیری ترکیبات یونی در آن می‌گردد [۳].

همچنین تغییر در ساختار آب در HTW سبب می‌شود که نفوذپذیری در آن با افزایش دما و کاهش دانسیته بیشتر گردد. این تغییر برای واکنش‌های شیمیایی که تحت اثر حلال‌پوشی غیرتعادلی یا کنترل شده با نفوذ هستند موثر می‌باشد.

ثابت یونش آب (K_w) از ویژگی‌های مهم دیگر آب می‌باشد که نسبت به تغییرات دما و دانسیته حساس بوده و تغییر می‌یابد (شکل ۱) [۳].

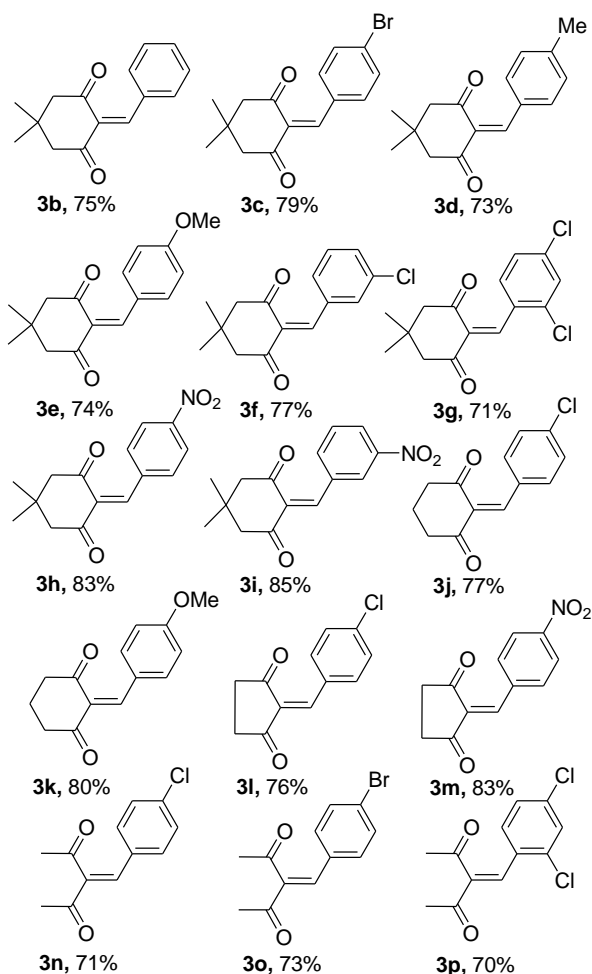


شکل ۱- نمودار اثر افزایش دما بر K_w

همانطوریکه در شکل ۱ مشاهده می‌شود ثابت یونش آب با افزایش دما بیشتر شده و حداکثر مقدار را در محدوده دمایی $325-325^\circ C$ دارد. پس از این دما با افزایش دما K_w کاهش می‌یابد. بعبارت دیگر، غلظت گونه‌های یونی H^+ و OH^- در محدوده دمایی $325-325^\circ C$ نسبت به آب معمولی بیشتر می‌باشد. بنابراین HTW برای واکنش‌های شیمیایی که تحت کاتالیست اسید یا باز ملایم هستند در این محدوده دمایی محیطی مناسب می‌باشد [۳].

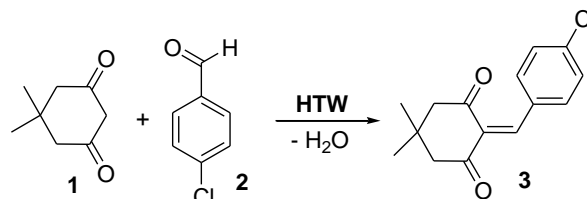
واکنش در دمای 175°C و زمان ۲ ساعت در ۰٫۱ مولار HCl انجام شد که بازده واکنش ۷۱ درصد حاصل گشت. واکنشی دیگر در دمای 175°C و زمان ۲ ساعت در ۰٫۱ مولار NaOH انجام شد که بازده واکنش ۸۰ درصد حاصل گشت. این نتایج بیانگر این است که واکنش تراکم نووناگل تحت کاتالیست بازی بهتر انجام می‌شود.

پس از اینکه شرایط بهینه واکنش مشخص شد. برای بسط و توسعه واکنش و همچنین نشان دادن کارآیی شرایط حاصل واکنش، تراکم نووناگل با بنزآلدهیدهای متنوع (۲a-i) و ۱،۳-دی‌کتون‌های مانند دایمدون (1a)، ۱،۳-سیکلو‌هگزادی‌اون (1b)، ۱،۳-سیکلوپنتادی‌اون (1c) و پنتا-۲،۴-دی‌اون (1d) انجام شد (شکل ۳).



شکل ۳-فرآورده‌های متنوع تراکم نووناگل

جدول ۱- بررسی تراکم نووناگل در HTW بادماهای مختلف



Entry	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	Yield/%
1	50	2	0
2	100	2	10
3	150	2	30
4	175	2	78
5	175	4	80
6	200	2	77
7	250	2	55
8	350	2	45

نتایج حاصل شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که واکنش در 50°C طی دو ساعت پیشرفتی ندارد (جدول ۱، ردیف ۱). بازده واکنش در 100°C و 150°C طی دو ساعت به ترتیب ۱۰ و ۳۰ درصد می‌باشد (جدول ۱، ردیف ۲ و ۳). بازده واکنش در 175°C و 200°C طی دو ساعت به ترتیب ۷۸ و ۷۷ درصد می‌باشد (جدول ۱، ردیف ۴ و ۶). بنابراین افزایش دمای HTW سبب افزایش بازده واکنش می‌شود این امر منطبق با کاهش K_w مطابق نمودار شکل ۱ که افزایش یونش آب را در پی دارد می‌باشد. نکته قابل توجه مربوط به نتایج در 250°C و 350°C می‌باشد که با افزایش دما کاهش بازده واکنش را در پی دارد (جدول ۱، ردیف ۷ و ۸). این نتیجه، حاصل تجزیه مواد اولیه و محصول حاصل در این دماها می‌باشد. برای بررسی اثر زمان در بازده واکنش، واکنش در 175°C طی چهار ساعت انجام پذیرفت (جدول ۱، ردیف ۵) همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش زمان واکنش تاثیری در بازده ندارد. بنابراین دمای 175°C و زمان ۲ ساعت بعنوان شرایط بهینه واکنش انتخاب گردید.

برای بررسی اینکه واکنش تراکم نووناگل تحت کاتالیست اسیدی یا بازی بهتر انجام می‌شود دو واکنش انجام شد. یک

[6] Fiorito S., Taddeo V. A., Genovese S., Epifano F., A green chemicals synthesis of coumarin-3-carboxylic and cinnamic acids using crop-derived products and waste waters as solvents, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 4795–4798.

[7] Dandia A., Gupta S. L., Parewa V., An efficient ultrasound-assisted one-pot chemoselective synthesis of pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitriles in aqueous medium using NaCl as a catalyst, *RSC Adv.* **2014**, 4, 6908–6914.

[8] Naeimi H., Didar A., Efficient sonochemical green reaction of aldehyde, thiobarbituric acid and ammonium acetate using magnetically recyclable nanocatalyst in water, *Ultra. Sonochem.* **2016**, 2017, 889–895.

نتایج حاصل در شکل ۳ نشان می‌دهد که وجود استخلاف‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی جزء بنزآلدهیدی تاثیر چشم‌گیری در بازده واکنش ندارد. همچنین استفاده از ۱،۳-دی‌کتون‌های متنوع تغییر خاصی در بازده واکنش ایجاد نمی‌نماید.

نتیجه‌گیری

واکنش تراکم نووناگل در HTW با دمای 175°C بازده خوب انجام می‌شود. در دماهای پایین‌تر از 175°C و بالاتر از 200°C بازده واکنش کاهش می‌یابد. دلیل کاهش بازده در دماهای پایین‌تر از 175°C به یونش کم آب و کاهش غلظت OH^- می‌باشد. همچنین دلیل کاهش بازده در دماهای بالاتر از 200°C به خاطر تجزیه مواد اولیه و فرآورده ایجاد شده در این دماها می‌باشد. روش ارائه شده برای تراکم نووناگل از مزیت‌های استفاده از حلال سبز و عدم استفاده از کاتالیست برخوردار می‌باشد. از معایب این روش می‌توان به دما و فشار بالا و تجزیه مواد اشاره نمود.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به دلیل حمایت‌های مادی و معنوی از پژوهش‌های انجام شده در آزمایشگاه تحقیقاتی آلی و تجزیه تشکر می‌شود.

منابع

- [1] Jessop P. G., Searching for green solvents, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1391-1398.
- [2] Kus N. S., Organic reactions in subcritical and supercritical water, *Tetrahedron* **2012**, 68, 949-958.
- [3] Akiya N., Savage P. E., Roles of water for chemical reactions in high-temperature water, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2725–2750.
- [4] Fraga-Dubreuil J., Poliakoff M., Organic reactions in high-temperature and supercritical water, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 1971–1982.
- [5] Chaudhari B. R., Recent Advances in Knoevenagel condensation using sonochemistry, *ejpmr*, **2016**, 3, 592-598.

Main high-temperature water as green solvents for Knoevenagel reaction

Afshin Sarvary*, Gazaleh Tavakoli, Masoud Nahali

Research Laboratory of Analytical & Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Babol University of Technology, Babol, Iran

Abstract:

The objective of this research was to conduct constructive Knoevenagel condensation reaction in high-temperature water (HTW) without using any catalyst to achieve yields that were comparable to, or better than, those in conventional media. The synthesis of α,β -unsaturated compounds from aromatic aldehydes with active methylene groups was chosen as a benchmark reaction. The reaction parameters, such as temperature and reaction time, have been systematically studied to understand whether the solvent properties of high-temperature water can have a positive effect on the chemistry. The high natural concentrations of the H^+ and OH^- ions resulting from the high K_w of liquid HTW facilitate base-catalyzed reactions in HTW.

Keywords: High-temperature water; Green solvent; Green synthesis; Knoevenagel condensation; α,β -Unsaturated compounds.

*E-mail: a.sarvary@nit.ac.ir

روانکارهای زیست تجزیه پذیر: جایگزینهای سازگار با محیط زیست روانکارهای پایه

نفتی

یحیی ایزدمنش^۱، حسن وفایی^۲، شهریار کشاورزی^{۳*}

۱- دکتری شیمی تجزیه، شرکت نفت پارس، کارشناس تحقیق و توسعه

۲- مهندس شیمی، مدیر عامل شرکت نفت پارس

۳- دکتری شیمی آلی، شرکت نفت پارس، مدیر کنترل کیفی و تحقیقات

چکیده: دلیل اصلی استفاده از روغن پایه‌های نفتی خواص روانکاری خوب و قیمت مناسب است. با این حال بدلیل ماهیت سیاسی قیمت گذاری نفت در سطح بین المللی اکنون بشر پی برده است که نفت منبع پایدار روانکاری نیست. همچنین، به علت ضررهای جبران ناپذیر مواد نفتی بر محیط زیست و ظرفیت محدود کره زمین در تحمل این مواد، روانکارهای معدنی با چالش عمده تری مواجه شده‌اند. عیب روانکارهای بر پایه نفت این است که به راحتی تجزیه نمی شوند و سبب آلودگی دراز مدت محیط زیست می شوند. از زمان شروع توسعه روانکارهای با کاربرد ویژه (برای مثال روغن‌های توربوجت‌ها) بشر پی برده است که پلی اول استرهای اسیدهای چرب خواص روانکاری مشابه و بعضاً بهتری از مشتقات نفتی دارند. به همین دلیل، تعداد بیشماری از استرهای سنتزی با تغییر اسیدهای چرب و الکل‌ها سنتز شده‌اند. در حالیکه، قسمت الکلی استرهای سنتزی از پتروشیمی‌ها بدست می‌آیند، اسیدهای چرب آنها منحصراً از منابع تجدیدپذیر^۱ بدست می‌آیند. به لحاظ فیزیکوشیمیایی، استرهای طبیعی^۱ دارای تمام خواص مورد نیاز برای روانکاری (جلوگیری از سایش، پایداری حرارتی بالا، شاخص ویسکوزیته بالا، فراریت کم و پایداری برشی بالا) هستند.

واژه های کلیدی: روانکار، روغن‌های سنتزی، استر، روانکار زیست تجزیه پذیر.

مقدمه

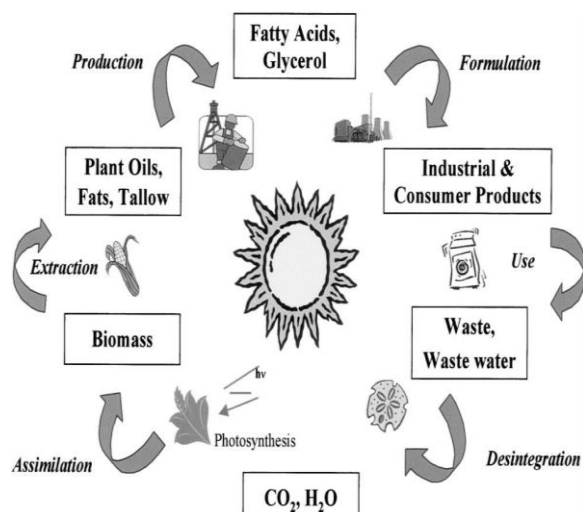
(metalworking fluid) استفاده می‌شود. سهم بازار روانکارهای بدست آمده از منابع تجدیدپذیر (biodegradable sources) تنها ۲/۵ درصد بوده است. اگر به جنبه مثبت بنگریم این بدین معنی است که روانکارهای تجدیدپذیر پتانسیل خیلی خوبی در بازار دارند، با این حال واقعیت متفاوت است. گرچه روانکارهای استری از اوایل دهه

بنا بر گزارش سال ۱۹۹۸ بازار کل روانکارها در آلمان حدوداً یک میلیون تن در سال است. بیشترین مصرف مربوط به روغن‌های موتوری و دنده‌ای با میزان حدود ۴۵۰ هزار تن در سال است. در رده دوم حدود ۴۰۰ هزار تن روغن و چربی برای مصارف صنعتی از قبیل گریس و سیالات برشی

Error! Reference source not found. چرخه

زندگی مواد شیمیایی بدست آمده از طبیعت (oleochemical) را نشان می‌دهد. در ابتدا در اثر واکنش کاتالیز شده با آنزیم، کربن تشکیل دهنده ساختار استرها در برگ‌های گیاهان سبز با مصرف دی اکسید کربن هوا تولید می‌شود. در اثر این فرایند مقدار زیادی از مولکول‌های آلی حاوی انرژی به صورت نشاسته یا چربی ذخیره می‌گردد. چربی‌ها استرهای اسیدهای چرب با الکل سه عاملی گلیسرول هستند. توده زیستی گیاه (plant biomass) برای استخراج تری گلیسرول‌ها استفاده شود. برای تولید روانکار استری، اسیدهای چرب‌ها از تری گلیسرول‌ها جدا می‌شوند و برای تولید روغن پایه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

بعد دفع روغن‌های استری به درون فاضلاب، توسط میکروارگانیسم‌ها تبدیل به آب و دی اکسید کربن می‌شوند. میزان کربن دی اکسید تولیدی برابر با میزان کربن دی اکسید مصرفی هنگام تولید مواد است. چون چرخه تولید بسته است افزایشی در میزان CO₂ اتمسفر رخ نمی‌دهد. اما روغن پایه‌های معدنی سبب افزایش میزان CO₂ اتمسفر و گرمایش جهانی می‌شوند [۳-۵].



شکل ۱. چرخه زندگی روانکارهای تجدیدپذیر

۹۰ میلادی در دسترس بوده اند، ولی به دو دلیل در رقابت با روغن پایه‌های معدنی در اولویت قرار نگرفته اند. عامل اول این است که چون در ابتدا بدون در نظر گرفتن تمام جوانب در سیستم‌های هیدرولیک بکار گرفته شدند و سبب خسارت-های پیش بینی نشده‌ای شدند و اعتماد به آنها تا حدی از بین رفت. این مشکلات امروزه در روانکارهای استری مرتفع شده‌اند. دومین و اصلی‌ترین عامل قیمت بالاتر روانکارهای استری می‌باشد. در مقایسه با روغن معدنی قیمت روانکارهای استری آنها ۲-۵ برابر بیشتر است [۱].

بعد از مصرف به عنوان روانکار، روغن‌های استری به درون فاضلاب دفع می‌شوند و بوسیله میکروارگانیسم‌ها و یا سوزاندن به آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌شوند. میزان کربن دی اکسید تولید شده برابر با میزان کربن دی اکسید مصرف شده برای تولید این مواد است. چون چرخه تولید کربن دی اکسید بسته است افزایشی در میزان کربن دی اکسید اتمسفر وجود ندارد. اما روغن پایه‌های معدنی بدلیل باز بودن چرخه، سبب افزایش میزان کربن دی اکسید اتمسفر و سبب گرمایش جهانی می‌شوند [۳-۵].

بخش تجربی

قابلیت استفاده از مواد شیمیایی به دو جنبه برمی‌گردد. جنبه اول مربوط به منبع این مواد است. روغن معدنی از نفت خام بدست می‌آید که میلیون‌ها سال پیش در اثر پوشانده شدن جنگل‌ها بوسیله رسوبات تشکیل شده است. به همین دلیل هیچگونه تضمینی در آینده وجود ندارد که روغن پایه‌های معدنی با همین قیمت و به مدت نامحدود در دسترس باشند. از طرف دیگر قیمت روغن پایه‌های معدنی شدیداً متأثر از سیاست است. در مقابل روغن پایه‌های استری از چربی‌های حیوانی و روغن‌های گیاهی به عنوان مواد اولیه استفاده می‌کنند و همیشه قابل تولید هستند. جنبه دوم به آلودگی محیط زیست طبیعی ما در اثر استفاده و دفع مواد شیمیایی برمیگردد.

نتایج و بحث

که توسط OECD (OECD 301) و ASTM (ASTM D5864 و ASTM D6731) تدوین شده‌اند.

ب) تجدیدپذیری (Renewability): روانکار بایستی از یک منبع آلی طبیعی به مقدار کافی موجود بدست آید. استاندارد ویژه در این زمینه مقدار کربن با عمر پنج سال طبق استاندارد ASTM D6866 می‌باشد. اکثر محصولات که دارای تجدیدپذیری حداقل ۲۵٪ باشند، تجدیدپذیر یا دارای منشأ زیستی خوانده می‌شوند.

ج) سمیت (Toxicity): میزان مضر بودن یک ماده را نسبت به یک ارگانسیم نشان می‌دهد. تست‌های سمیت روانکار مختلفی وجود دارد. متداولترین آنها، روش‌های OECD 201-203 برای اندازه‌گیری سمیت حاد و OECD 210-211 برای اندازه‌گیری سمیت مزمن هستند.

با تعریف شاخص‌های روانکار دوستدار محیط زیست، امکان جستجوی برای روانکار کلاسیک و دوستدار محیط زیست وجود دارد. شاخص تجدیدپذیری بیانگر اهمیت منبع تهیه^۱ روغن پایه می‌باشد. برای اینکه روغن بدست آمده از یک منبع جوابگوی نیاز بازار باشد، بایستی موارد زیر در مورد آن بررسی شود:

- تجهیزات پایین دستی برای تولید روغن پایه از ماده اولیه وجود داشته باشد.
- مقرون به صرفه باشد.
- درجه تجزیه پذیری زیستی و سمیت آن کم باشد.
- ایجاد محدودیت برای چرخه غذایی انسان^۲ نکند.
- همیشه در دسترس باشد^۳
- با گذر زمان عملکرد آن افت نکند.

روانکارهای زیست‌تجدیدپذیر و دوستدار محیط زیست به علت ملاحظات زیست محیطی، کاهش میزان ذخایر نفتی و قانون‌گذاری‌های سخت گیرانه دولت‌ها در حال توسعه هستند. این روانکارها در مقایسه با روغن‌های نفتی تجزیه‌پذیری عالی، سمیت اکولوژیکی کمتر، شاخص ویسکوزیته بالاتر، خواص روانکاری مرزی بالاتر، فراریت کمتر و نقطه اشتعال بالاتر دارند. نیاز به روانکارها در سطح جهانی هر ساله ۲ درصد افزایش می‌یابد و پیش‌بینی شده است که تا سال ۲۰۱۷ این میزان به ۴۲/۱ میلیون تن برسد. بر طبق یک مطالعه نیاز جهانی به روانکارهای تجزیه پذیر در حال افزایش است و میزان مصرف از ۰/۳ درصد در سال ۱۹۹۷ به ۰/۶ درصد در سال ۲۰۱۰ و ۱/۲ درصد در سال ۲۰۱۷ افزایش یافته است. میزان افزایش تقاضا برای روانکارهای زیست‌تجدیدپذیر در اروپا ۱۶/۳ درصد است که با در نظر گرفتن افزایش تقاضای کلی روانکارها (۲درصد) بسیار مهم می‌باشد. روانکارهای تجزیه‌پذیر به راحتی در صنایع غذایی قابل استفاده می‌باشند و میزان افزایش تقاضا در این بخش سالانه ۵ درصد می‌باشد.

صنعت روانکاری برای کاهش خطرات زیست محیطی، استانداردها و مقررات گوناگونی را وضع نموده است. بر مبنای این استانداردها، روانکار سازگار با محیط زیست بایستی دارای خواص زیر باشد:

الف) تجزیه‌پذیری زیستی (Biodegradability): خاصیت قابل مصرف بودن بوسیله میکروارگانیسم‌ها و تبدیل به مولکول‌های طبیعی را نشان می‌دهد. متداولترین استاندارد تجزیه پذیری زیستی تجزیه حداقل ۶۰ درصد روانکار در طی ۲۸ روز است

1. Feedstock

2. food versus feul

3. Sustainability

در دراز مدت، بازده محصولات کشاورزی سالانه بواسطه بهبود تکنیک‌های کشاورزی افزایش می‌یابد، اما این میزان افزایش، کمتر از میزان نیاز روزافزون بشر بوده و به همین دلیل قیمت مواد غذایی افزایش می‌یابد.

نقش سوخت‌های تجزیه‌پذیر در افزایش قیمت مواد غذایی از سال ۲۰۰۷ در محافل گوناگون و وسایل ارتباط جمعی به طور گسترده ای مورد بحث قرار گرفته است. در تابستان ۲۰۱۲، سازمان غذا و کشاورزی بین المللی خواستار بازنگری در سیاست‌های تولید سوخت‌های زیستی شده است.

در سال ۲۰۱۲ رییس شرکت نستله، سوخت‌های زیستی را عامل گرانی مواد غذایی عنوان کرده و گفته است: "واضح است که اگر غذا برای تولید سوخت زیستی مورد استفاده قرار نگیرد، قیمت مواد غذایی کاهش می‌یابد". با این حال تعدادی از گزارشات با این ادعاها در تناقض هستند. مخالفان ادعا می‌کنند که علت اصلی افزایش قیمت مواد غذایی افزایش شهرنشینی است که سبب مصرف غذای بیشتر می‌شود و تولید سوخت‌های تجدیدپذیر سبب فراهم شدن منابع مالی بیشتر برای بازارهای کشاورزی شده است.

چون امنیت تامین و در دسترس بودن منبع اولیه یک شاخصه بسیار مهم در مورد روانکارهای تجدیدپذیر است، پس منطقی است که بحث غذا در برابر سوخت در مورد روانکارها مورد موشکافی قرار گیرد. روانکارها به لحاظ حجم تقاضا نسبت به سوخت‌های تجدیدپذیر دوبرابر کوچکتر هستند. و روانکارهای زیست‌تجدیدپذیر مشکلی را در تامین امنیت غذایی ایجاد نمی‌کند. در واقع اگر حجم کل تقاضای روانکارهای ویژه را که روانکارهای تجزیه‌پذیر فقط بخش جزئی از آنها تشکیل می‌دهند. در نظر بگیریم، باز هم سهم کوچکتر می‌شود. با سرمایه‌گذاری بیشتر در زمینه روانکارهای تجدیدپذیر، هزینه تمام شده کمتر شده و تکنولوژی پایدار

با بهبود تکنولوژی و افزایش تقاضا برای روانکارهای زیستی، معیارهای جدیدی از قبیل آنالیز طول عمر، زمان تخلیه، میزان کاهش دی‌اکسید کربن و قابلیت بازیافت اضافه خواهند شد. اکثر تکنولوژی‌های تجدیدپذیر نوین در ابتدا برای سوخت ایجاد شده‌اند. به همین دلیل روانکارهای زیست تجزیه پذیر اشتباها در هنگام ارزیابی با سوخت زیستی در یک دسته قرار می‌گیرند. این اشتباه این حقیقت را که صنعت روانکاری یک سری شاخصه‌های ویژه کاملا متفاوت از سوخت دارد را نادیده می‌گیرد. بعضی از این تفاوت‌های کلیدی در جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱. شاخص‌های ارزیابی روغن پایه و سوخت		
سوخت	روغن پایه	
وزن مولکولی	مولکولهای بزرگ دارای ۸۰-۳۰ کربن	مولکولهای کوچک دارای ۱۵-۵ کربن
زمان عمر	چندسال	یکبار مصرف
عملکرد	شرایط عملکردی بسیار سخت بر مبنای کاربرد.	تمیز می‌سوزد و عدد اکتان برای آن تعریف می‌شود.
ارزش	در صورت عملکرد خوب تقاضای زیادی دارد	بسته به میزان انرژی آزاد شده و کیفیت سوخت
تقاضای بازار	حجم کم	حجم زیاد
معیار زیست محیطی	تجزیه پذیری، تجدیدپذیری، سمیت	تجدیدپذیری، ترکیب آلی فرار، NO _x ، نشت ذرات معلق
اهمیت سیاسی	تجزیه پذیر، تجدیدپذیر، سمیت کم	بهبود امنیت، کاهش CO ₂

جمعیت بشر در حال افزایش است و به دلیل نیاز به غذای بیشتر و بالا رفتن امید به زندگی مصرف انرژی افزایش می‌یابد. این مسئله سبب مطرح شدن بحث "غذا در برابر" (Fuel-versus food debate) سوخت می‌شود و در استفاده از زمین‌های کشاورزی و دیگر منابع بایستی اولویت‌گذاری صورت گیرد.

biodegradability test data, Chemosphere, 28 (1994) 787-800.

[۴]N. Battersby, S. Pack, R. Watkinson, A correlation between the biodegradability of oil products in the CEC L-33-T-82 and modified Sturm tests, Chemosphere, 24 (1992) 1989-2000.

[۵]N. Battersby, D. Ciccognani, M. Evans, D. King, H. Painter, D. Peterson, M. Starkey, C.B.T. Force, An 'inherent' biodegradability test for oil products: description and results of an international ring test, Chemosphere, 38 (1999) 3219-3235.

[۶]L.R. Rudnick, Lubricant additives: chemistry and applications, CRC press 2009.

[۷]L.R. Rudnick, Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology, CRC press 2013.

[۸]S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (2010) 578-597.

[۹]H. Wagner, R. Luther, T. Mang, Lubricant base fluids based on renewable raw materials: their catalytic manufacture and modification, Applied Catalysis A: General, 221 (2001) 429-442.

[۱۰]S.Z. Erhan, J.M. Perez, Biobased industrial fluids and lubricants, The American Oil Chemists Society 2002.

ایجاد می‌شود. در خوشبینانه ترین حالت، روانکارهای تجدیدپذیر فقط ۵٪ کل بازار روانکارها را به خود اختصاص می‌دهند که اندازه آن تقریباً ۱/۹ میلیون تن در سال است. این میزان از مصرف تاثیر منفی در قیمت چرخه غذایی و تامین امنیت غذایی نخواهد داشت.

نتیجه گیری

به علت سیاست‌های محیط زیستی سخت گیرانه تر، خواص اکولوژیکی مواد شیمیایی طبیعی به طور گسترده‌ای در سال‌های گذشته زیر ذره بین قرار گرفته است. به طور کلی سمیت آبی^۱ استرهای طبیعی بسیار پایین بوده و در اکثر موارد به راحتی تجزیه زیستی می‌شوند. استرهای طبیعی بر مبنای رهنمودهای مواد خطرناک اروپا^۲ به در زمره مواد خطرناک قرار نمی‌گیرند. استفاده از مواد اولیه طبیعی سبب محافظت منابع طبیعی می‌شود و در مقایسه با روغن پایه های معدنی سبب تولید کمتر دی اکسید کربن و در نتیجه گرمایش جهانی کمتر می‌شود. هیچ گروه دیگری از روانکارها چنان خواص مثبت اکولوژیکی ندارند. خواص اکولوژیکی مطلوب همراه با عملکرد فنی مناسب استرها سبب می‌شود که آنها به عنوان روغن پایه‌های مناسب برای توسعه روانکارهای سبز با عملکرد مناسب باشند [۷, ۶].

منابع

[1]A. Willing, Lubricants based on renewable resources—an environmentally compatible alternative to mineral oil products, Chemosphere, 43 (2001) 89-98.

[۲]A. Willing, Oleochemical esters—environmentally compatible raw materials for oils and lubricants from renewable resources, European Journal of Lipid Science and Technology, 101 (1999) 192-198.

[۳]N. Battersby, P. Fieldwick, T. Ablitt, S. Lee, G. Moys, The interpretation of CEC L-33-T-82

1. Aquatic Toxicology

2. EU Dangerous Substance Directive

Biodegradable lubricants: an environmentally friendly alternatives to petroleum based lubricants

Yahya Izadmanesh¹, Hassan Vafae¹, Shahriyar Keshavarzi¹

¹ Research and Development, Pars Oil Company, Tehran-Iran

² Executive Manager of Pars Oil Company

³ Head of quality control and researches, Pars Oil Company

Abstract:

The main reason for broad use of petroleum based lubricants is good tribological behavior and price. However, because of the direct influence of the politics in the pricing of the oil and environmental pollution originated from petroleum derived lubricants and limited capacity of earth for enduring pollutions, there is a urgent need to introduce new sources for lubricants. Petroleum derived oils don't readily degrade and cause long term pollution of the environment. From the beginning of the specialty lubricants (turbo jet oils) development, the specialists had realized that esters of fatty acids have better or comparable tribological properties in comparison with petroleum derived lubricants. For this reason, a great number of esters are synthesized by changing the fatty acids and alcohols. While, the alcohols are derived from petrochemical units, the fatty acids are derived exclusively from biodegradable sources. These natural esters have desirable tribological properties including good wear protection, oxidation stability, high viscosity index, low volatility and desirable shear stability

Keywords: Biodegradable lubricants, esters, bio-based chemicals, tribology.

*Corresponding author: izadmanesh@parsoilco.com

تهیه و بررسی خواص نانو کامپوزیت‌های اکسید سریم و فنل فرمالدئید

مهدی حاتمی*، محمد رضا یزدان پناه

گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه بناب، بناب، ایران، کدپستی ۵۵۵۱۷۶۱۱۶۷

چکیده: در این پروژه تحقیقاتی، نانو کامپوزیت‌های با کارایی بالای نوین بر پایه استفاده از ماتریس‌های فنل فرمالدئیدی و نانوذرات اکسید سریم سنتز گردیدند. ماتریس پلیمری از طریق پلیمر شدن تراکمی فنل و فرمالدئید در حضور کاتالیزورهای بازی تهیه شدند. بعد از تایید ساختار و بررسی خواص مختلف پلیمر سنتز شده در بخش بعدی پروژه، با استفاده از فرآیندهایی، سطح نانوذرات اصلاح شده و نانو کامپوزیت‌های بر پایه نانوذرات معدنی اکسید سریم تهیه گردیدند. نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های متفاوتی از جمله طیف‌سنجی FT-IR، XRD و FE-SEM بررسی شدند. FE-SEM بدست آمده از نانو کامپوزیت‌های مربوطه، به نانوذرات اصلاح شده اکسید سریم اشاره داشته است که نانوذرات به صورت همگون در ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت، نانوذرات اکسید سریم، مورفولوژی، فنل فرمالدئید، معرف‌های اصلاح‌کننده سطح، خواص حرارتی.

مقدمه:

تمامی علوم مورد نیاز می‌باشد. اصل چند رشته‌ای بودن نانو تکنولوژی بیانگر این حقیقت است که این علم، رشته جدیدی نیست بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌هاست و تمام عرصه‌های مختلف علم و فناوری را دربرمی‌گیرد [۴-۲]. به بیان ساده علم نانو مطالعه اصول اولیه مولکول‌ها و ساختارهای با ابعاد بین ۱-۱۰۰ nm است. [۵-۶].

با توجه به گستره وسیع کاربردی نانوفناوری، ارائه تعریفی دقیق و جامع از نانو تکنولوژی که بتواند به تمام ابعاد کاربردی و تخصصی آن بپردازد بسیار دشوار است. به علت این که نانو تکنولوژی یک دانش چند موضوعی و میان رشته‌ای است و رشته‌هایی چون فیزیک کاربردی، مهندسی مواد، نیمه هادی‌ها، شیمی ابرمولکول‌ها و حتی پزشکی، مهندسی مکانیک و برق نیز مرتبط می‌باشد، تعریف دقیق از این علم را دشوارتر می‌کند [۱]. برای درک مفاهیم پایه‌ای و تدوین قوانین در مقیاس نانو تقریباً

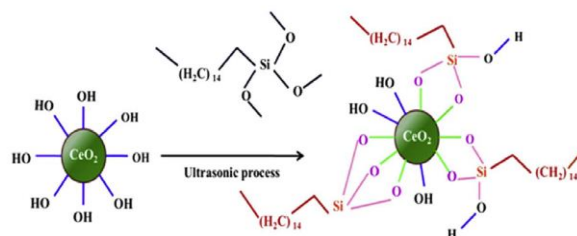
بخش تجربی

ماتریسی و جزء تقویت کننده می باشد که این جاذبه ها از طریق نانوذرات یا از طریق ماتریس یا از هر دو جزء در کامپوزیت نهایی پایه گذاری می گردد. [۱۱-۱۲] طراحی نانوکامپوزیت ها با بکارگیری پلیمرها برای افزایش اثر بخشی توزیع نانومواد در ماتریس پلیمری یکی از مهمترین نکات در این زمینه می باشد که از اهمیت بالایی برخوردار است. این تکنیک در مجموع می تواند باعث ایجاد ساختاری از نانوکامپوزیت گردد که خواص نهایی این ساختار در مقایسه با والد های پلیمری از استحکام و خواص فیزیکی بهبود یافته تری برخوردار باشد استفاده از پلیمرهای مقاوم حرارتی از جمله فنل فرمالدئید در این زمینه به دلیل خواص مطلوب این پلیمرها از جذابیت ویژه ای برخوردار بوده است. برای تولید نانوکامپوزیت های PF/CeO₂، مقدار مشخصی از پودر نانوذرات اصلاح شده سطحی شده 20Ce با فنل و فرمالدئید به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس امونیاک به آن اضافه شده و پلیمریزاسیون در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت انجام شد. سپس محصول دوباره در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار می گیرد تا نانوکامپوزیت های مربوطه تشکیل گردد. نانوکامپوزیتها به صورت درصد های وزنی / وزنی شامل ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی نسبت به ماتریس پلیمری است .

نتایج و بحث

از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) برای تایید نشانده شدن مولکول HDTMS به ساختار سطح نانوذرات اکسید سریم استفاده می شود. شکل (۲) طیف های FT-IR نانوذرات اکسید سریم، ترکیب HDTMS و نانوذرات اکسید سریم اصلاح شده با HDTMS را نشان می دهد. ش (۲) (a) طیف FT-IR نانوذرات اکسید سریم را نشان می دهد. در طیف FT-IR این ترکیب پیکی که در ناحیه 3449 cm^{-1} دیده می شود مربوط به ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسی بر روی سطح نانوذرات CeO₂

معرفی که برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید سریم استفاده شده است معرف هگزا دیسیل تری متوکسی سیلان (HDTMS)^۱ می باشد. اصلاح نانوذرات اکسید سریم توسط معرف اصلاح کننده HDTMS با کمک استفاده از دستگاه فراصوت انجام شد. برای این منظور ابتدا نانوذرات به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد درون آون قرار داده می شوند تا آبی که بطور فیزیکی در سطح نانوذرات جذب شده است حذف گردد. نانوذرات برای اینکه به خوبی از هم جدا شوند ابتدا در اتانول تحت امواج فراصوت^۲ قرار می گیرند، سپس معرف اصلاح کننده به مخلوط اضافه شده و دوباره تحت امواج فراصوت قرار داده می شود. سوسپانسیون حاصل را پس از رسوب گیری، شستشو داده تا HDTMS اضافی حذف شود و سپس رسوبات بدست آمده درون آون در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت تحت خلاء خشک گردیدند. [۱۰-۱۷]. که در شکل ۱ مشاهده می شود.



شکل ۱- اصلاح سطحی نانوذرات سریم اکسید به وسیله هگزادسیل تری متوکسی سیلان

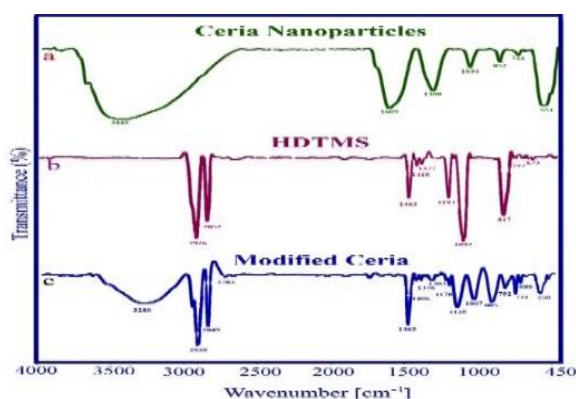
سنتز نانوکامپوزیت های PF/CeO₂

امروزه ساخت کامپوزیت های نانو ساختار هم از جنبه مطالعاتی و هم از نظر عملیاتی توجه بسیاری از دانشمندان و صنعتگران را به خود جلب کرده است. یکی از مهمترین استراتژی ها در زمینه تهیه و تولید نانوکامپوزیت ها ایجاد برهمکنش های موثر بین فاز

¹HDTMS

²ultrasonic

	(s)
HDTMS	۲۹۲۶ (s), ۲۸۵۲ (s), ۱۷۳۴ (w), ۱۴۶۳ (m), ۱۴۱۰ (m), ۱۳۲۷ (w), ۱۱۹۳ (m), ۱۱۵۴ (m), ۱۰۹۲ (s), ۸۱۷ (s), ۶۷۴ (s), ۶۱۰ (br)
Modified CeO ₂	۳۲۸۰ (br), ۲۹۲۰ (br), ۲۸۴۹ (s), ۲۷۸۳ (s), ۱۴۶۵ (s), ۱۳۷۶ (w), ۱۳۰۳ (m), ۱۱۷۸ (w), ۱۱۲۵ (m), ۱۰۰۷ (m), ۸۸۵ (m), ۷۹۲ (w), ۷۲۱ (w), ۵۵۰ (s)



شکل (۲): طیف‌های FT-IR (a) CeO₂, (b) HDTMS, (c) نانوذرات اصلاح شده با HDTMS

می‌باشد که به دلیل وجود برهمکنش‌های گوناگون از نظر تعداد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسی پهن شده‌اند. پیک‌های موجود در 852 cm^{-1} و 551 cm^{-1} به ترتیب مربوط به جذب کششی نامتقارن و متقارن پیوند Ce-O می‌باشد. شکل ۲ (b) طیف FT-IR ترکیب HDTMS را نشان می‌دهد. پیک‌های جذبی موجود که در نواحی 2854 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} ظاهر شده‌اند نشان دهنده ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های CH آلیفاتیک، پیکی که در ناحیه 1464 cm^{-1} ظاهر گردیده است مربوط به ارتعاشات کششی CH₂ آلیفاتیک و پیک ظاهر شده در ناحیه 1092 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Si-O می‌باشد. شکل (۲) (c) طیف نانوذرات CeO₂ اصلاح شده با معرف اصلاح 3280 cm^{-1} مشاهده شده مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسی بر روی سطح نانوذرات سریم اکسید می‌باشد. ارتعاشات کششی مربوط به C-H گروه آلکیل در ناحیه 2849 و 2920 در طیف مربوط به نانوذرات اصلاح شده با HDTMS ظاهر شده‌اند، پیک جذبی در ناحیه 1465 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH₂، پیک جذبی در ناحیه 1125 cm^{-1} HDTMS را نشان می‌دهد. پیک پیوند Si-O، پیک‌های موجود در نواحی 885 cm^{-1} و 550 cm^{-1} به ترتیب مربوط به جذب کششی نامتقارن و متقارن پیوند Ce-O می‌باشد. در جدول (۱) مشخصات طیف سنجی FT-IR نانوذرات CeO₂، ترکیب HDTMS و نانو ذرات CeO₂ اصلاح شده با HDTMS آورده شده است. [۱۳]. با مشاهده این طیف‌ها می‌توان نتیجه‌گیری کرد که معرف اصلاح کننده بر روی سطح نانو ذرات اکسید سریم تثبیت شده است.

جدول (۱): مشخصات طیف سنجی FT-IR (KBr)

ترکیبات	FT-IR (KBr) cm ⁻¹
CeO ₂	۳۴۴۹ (s), ۱۶۰۹ (w), ۱۳۰۸ (s), ۱۰۵۴ (m), ۸۵۲ (m), ۷۲۳ (m), ۵۵۱ (w)

سنتز نانو کامپوزیت‌های PF/CeO₂

واکنش پلیمر شدن فنل با فرمالدئید

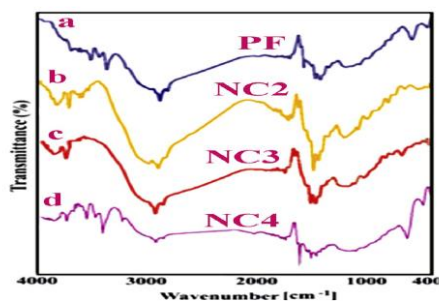
ترموستها^۴ موادی هستند که در اثر گرما و تشکیل اتصالات عرضی، تغییر برگشت ناپذیری را از فرم محلول و قابل ذوب به

^۴Termosetes

^۳CeO₂

مطالعات طیف سنجی مادون قرمز

مهمترین مرحله بعد از مرحله ساخت نانوکامپوزیت‌ها مرحله ارزیابی این مواد می‌باشد. در این تحقیق از روش‌های FT-IR، XRD، FE-SEM و TGA برای شناسایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با PF/CeO_2 استفاده شده است. از طیف‌های FT-IR برای تشخیص تمایل برهمکنش بین نانومواد با بسترهای پلیمری، تایید ساختارهای پلیمری استفاده شده، ماهیت شیمیایی نانوذرات و تعیین ساختار و احتمال حضور آنها در ساختار نهایی نانوکامپوزیت استفاده شده است. طیف‌های FT-IR پلیمر و نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با درصد‌های مختلف شامل ۴، ۸، و ۱۲ درصد وزنی سریا اصلاح شده با معرف HDTMS در شکل‌های (۳-ا) تا (۳-د) آورده شده است. از طیف سنجی مادون قرمز برای تایید فرآیند پلیمری شدن فنل و فرمالدئید استفاده شد. شکل (۳-ا) طیف FT-IR پلیمر سنتزی را نشان می‌دهد. در شکل (۳-ب) جذبی در ناحیه $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- می‌باشد. همچنین پیک مربوط در 1329 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات در صفحه گروه هیدروکسیل می‌باشد. CH آلیفاتیک پیک جذبی در ناحیه 2953 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی داخل صفحه ای و 2895 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خارج صفحه ای CH_2 می‌باشد. باندهای جذبی در ۱۵۹۸، ۱۱۵۲ و 753 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات حلقه بنزنی می‌باشد. همچنین پیک جذبی در ناحیه 1451 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH_2 ، پیک جذبی در ناحیه 1154 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-O می‌باشند. [۱۵-۱۶].



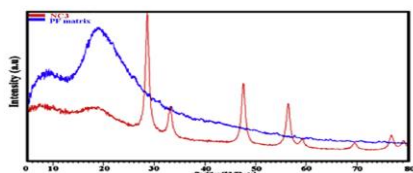
شکل ۳- مربوط به طیف FT-IR نانوکامپوزیت فنول فرمالدهید و سریم اکسید با درصد‌های ۴، ۸، ۱۲

فرم نامحلول و غیر قابل ذوب، دارا هستند. مهمترین ترموستها شامل فنوپلاستها، آمینوپلاستها، رزین‌های اپوکسی، رزین‌های پلی استر غیر اشباع و اسفنج‌های یورتانی است. تولید پلیمرهایی با اتصالات عرضی و شبکه ای شده از نظر تجاری بسیار حائز اهمیت است، اما چون ایجاد اتصالات عرضی موادی سفت و شدیداً مستحکم تولید می‌کنند، معمولاً فرایند ساخت در دو مرحله صورت می‌پذیرد. در مرحله اول یک پیش پلیمر که واکنش آن تکمیل نشده است تولید می‌شود، پیش پلیمر حاصل در این مرحله به صورت جامد و یا مایع و دارای جرم مولکولی تقریباً پایینی می‌باشد. مرحله دوم شامل تبدیل پیش پلیمر به محصول نهایی و دارای اتصالات عرضی در ظرف واکنش است. رزین فنل فرمالدئید اولین پلاستیک تجاری بوده که از مواد اولیه کاملاً مصنوعی بدست آمده است. رزین‌های PF از واکنش چندتراکمی فرمالدئید و فنل بدست می‌آیند. فنل به عنوان یک ترکیب سه عاملی در نظر گرفته می‌شود که در موقعیت‌های ارتو و پارا با فرمالدئید دو عاملی یک شبکه سه بعدی ایجاد می‌کند. پس از ژل شدن (یا پخت شدن) پلیمر مزور نمی‌تواند ذوب یا فرایند گردد. بنابراین هر فرایندی در مورد رزین‌های PF باید قبل از رسیدن به نقطه ژل شدن انجام گیرد. محصول ابتدایی واکنش فنل با فرمالدئید به دو صورت رزول^۵ و نووالاک^۶ وجود دارد. رزول از واکنش بین فنل و فرمالدئید در شرایط بازی و نسبت فنل به فرمالدئید کمتر از واحد بدست می‌آید. نووالاک از واکنش بین فنل و فرمالدئید در شرایط اسیدی و نسبت فرمالدئید به فنل کمتر از یک به دست می‌آید. در این پروژه برای سنتز این پلیمر از نسبت وزنی ۱ : ۰/۸ منومرهای فنل و فرمالدئید استفاده شده است [۱۴].

شناسایی نانوکامپوزیت‌های PF/CeO_2

^۵Resol

^۶Novalak



شکل ۵- مربوط به طیف XRD، رزین های فنول فرمالدهید، نانوکامپوزیت فنول فرمالدهید و سربیم اکساید، نانوکامپوزیت ۸ درصد

بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت های PF/CeO₂

اضافه کردن پرکننده های معدنی به ساختارهای پلیمری آلی معمولاً باعث افزایش مقاومت حرارتی آنها می گردد. برای بررسی رفتار حرارتی نانوکامپوزیت ها از روش ها تجزیه حرارتی وزن سنجی (TGA) تحت اتمسفر ازت با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه استفاده شده است. طیف TGA و DTA نانوکامپوزیت تهیه شده با درصد ۸ درصد وزنی از نانوذرات اصلاح سطحی شده مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلفی برای ارزیابی مقاومت حرارتی این نانوکامپوزیت از جمله دمای آغاز تخریب حرارتی، دمای ۵ درصد افت وزنی، دمای ۱۰ درصد کاهش وزن نانوکامپوزیت و همچنین بازده زغالی شدن نانوکامپوزیت با استفاده از ترموگرام بدست آمده است. منحنی های TGA و DTA نانوکامپوزیت تهیه شده در شکل (۵) ارائه شده است. نتایج بدست آمده از آنالیز TGA نشان از بهبود خواص حرارتی نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر اولیه دارد. جدول (۲) نشان می دهد که در نانوکامپوزیت ها وجود نانوذرات معدنی به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا و پایداری حرارتی مناسب در مقایسه با پلیمرهای معمول باعث تقویت و افزایش استحکام حرارتی ساختارهای تولید شده از این اجزاء می گردند. می توان نتیجه گیری کرد که با افزایش درصد نانومواد در ساختار نانوکامپوزیت خواص حرارتی آنها بهتر خواهد شد که این موضوع هم به دلیل حضور نانوذرات CeO₂ در ساختار نانوکامپوزیت و هم پراکندگی و توزیع مناسب این نانوذرات در ماتریس پلیمری بوده است. همچنین وزن باقیمانده از جزء آلی که معرف بازده زغالی شدن می باشد در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر ازت در

مشخصه یابی نانوکامپوزیت های PF/CeO₂ با استفاده

از پراش پرتو-ایکس

روش پراش پرتو ایکس (XRD) از روش های آنالیز ساختاری مواد است که اطلاعاتی در مورد ساختار بلوری، ترکیب شیمیایی، اندازه دانه ها، جهت گیری های اصلی در بلورها و ویژگی های فیزیکی مواد ارائه می دهد. هنگامی که الگوی پراش پرتو X یک نمونه بدست آمد، با توجه به زوایای پراش (2θ) صفحات بلور و شدت نسبی آنها و مقایسه آن با کارت های استاندارد مربوط به ساختارهای گوناگون می توان به نوع فازها و مقدار کمی آنها در نمونه مورد بررسی دست یافت. در روش پراش اشعه ایکس معمولاً از پرتوهای تک فام با انرژی مشخص استفاده می شود. با برخورد این پرتو به جسم بلوری، مطابق قانون براگ تفرق اتفاق می افتد. در واقع قانون براگ گویای این مطلب است که تقویت بازتابش شده از سطح بلوری زمانی حاصل می شود که اختلاف دو مسیر تابش نورانی برابر مضرب کاملی از طول موج باشد. در این مطالعه از پراش پرتو ایکس یا XRD به منظور آنالیز فازی و بررسی ساختار بلوری و بررسی اندازه دانه ها و ذرات نانومواد در دمای اتاق در ناحیه ۲θ=۳-۸۰° استفاده شده است. در شکل (۴) نانوکامپوزیت ۸ درصد وزنی نشان داده شده است. میانگین اندازه کریستالی نانوذرات CeO₂ براساس پهنای پیک در نیمه ارتفاع از پیک شاخص با استفاده از معادله دبای-شرر (معادله ۱)، به طور تقریبی ۴۸-۶۵ نانومتر تخمین زده شده است. [۱۷].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{معادله (۱)}$$

D اندازه بلور در لایه نازک، k مقدار ثابت (۰/۹۶) می باشد که از پارامترهای مربوط به اشعه تابش داده شده است، λ طول موج پرتو-ایکس (CuKα=۱/۵۴۰۶ Å)، β پهنای پیک در نیم ارتفاع پیک شماره ۱ از جدول (۱) که به صورت تک کریستال و مشخصه CeO₂ می باشد و θ نصف زاویه پراش می باشد.

بررسی مورفولوژی و ریخت شناسی نانوکامپوزیت‌های PF/CeO₂ با استفاده از مشاهدات FE-SEM

تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) به طور واضح و دقیق مورفولوژی نانوذرات و ساختارهای پلیمری و نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. تفاوت تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی در منبع نشر کننده الکترون‌ها می‌باشد که در SEM از فیلمان تنگستن استفاده می‌گردد، در حالی که در FE-SEM از منبع، نوک تنگستنی نشر میدانی می‌باشد. به همین دلیل تصاویر بدست آمده از FE-SEM دارای کیفیت بهتری نسبت به تصاویر بدست آمده از SEM است. در این تحقیق نیز پلیمر سنتز شده و همچنین نانوکامپوزیت‌های PF/CeO₂ با درصد‌های وزنی مختلف (۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار داده شده است. تصاویر FE-SEM از پلیمر فتل فرمالدئید در شکل (۶) نشان داده شده است. مشاهدات انجام شده بر روی ساختار پلیمر سنتز شده نشان می‌دهد که ابعاد ذرات پلیمری در محدوده میکرونی می‌باشد. پلیمرهای سنتز شده دارای ساختارهای کروی (دانه‌ای) و الیافی مانند می‌باشند. همچنین تصاویر تهیه شده نشان می‌دهد که ساختارها تقریباً همگون و به صورت یکنواخت می‌باشد. تصاویر FE-SEM از نانوکامپوزیت‌های ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی از نانوذرات اصلاح شده با معرف HDTMS در شکل (۶) ارائه شده است. تصاویر FE-SEM با بزرگنمایی‌های ۵۰۰ نانومتر و یک تا ۲ میکرومتر نشان داده شده اند. از موارد مهم می‌توان به همگونی پخش نانوذرات در ساختار ماتریس پلیمری به دلیل اصلاح سطح نانوذرات اکسید سریم

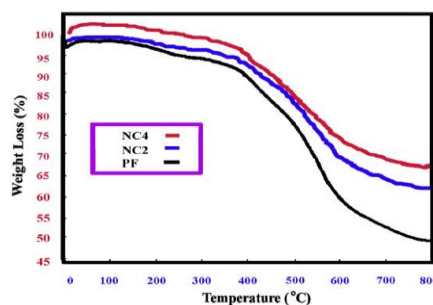
نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص بهبودی را نشان می‌دهد. به طور کلی حضور نانوذرات در ماتریس پلیمری باعث افزایش دمای تخریب پلیمرها شده است. دمای مربوط به تخریب ۱۰ درصد افت وزنی نانوکامپوزیت بالاتر از دمای مربوط به پلیمر خام می‌باشد البته با افزایش درصد نانومواد این مقدار افزایش جزئی نیز از خود نشان می‌دهد. این افزایش در خواص پایداری حرارتی می‌تواند مربوط به جلوگیری از خروج مواد و تخریب ساختارهای ضعیف به دلیل حضور نانوذرات در ماتریس نانوکامپوزیتی باشد.

جدول ۲- درجه حرارت‌های T_{max}، ۱۰، ۵، ۰ با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه در نیتروژن.

Thermal Properties of the PF and NCs.

Sample	T ₀ (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)	Char yield at 800 °C (%)
PF	125	270	402	491	49
NC1	245	355	434	508	58
NC2	257	368	441	521	61
NC3	274	384	451	545	64
NC4	281	401	462	552	67

نتایج بدست آمده از ترموگراف‌های آنالیز حرارتی نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به دلیل اصلاح سطحی و حضور گروه‌های آلی در لایه خارجی نانوذرات افت وزنی بسیار کوچکی را در محدوده دمایی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند. همچنین به دلیل حضور نانوذرات معدنی در ساختار نانوکامپوزیت‌ها مقاومت حرارتی آنها نسبت به پلیمرهای عادی افزایش محسوسی را نشان می‌دهد. [۱۸].



شکل ۵-مربوط به طیف گرمایزن سنجی نانوکامپوزیت ۱۲ درصد با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه

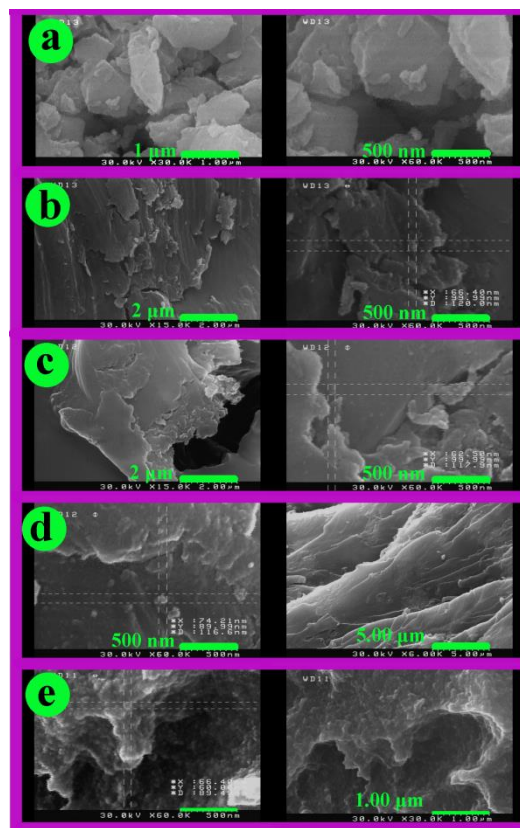
^۶Filide emission scanning electron microscopy .

نانو ذرات به خوبی در ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند. مورفولوژی این نانوکامپوزیت‌های ساخته شده حاکی از این است که نانوذرات اصلاح شده از طریق برهمکنش‌های مختلف از جمله برهمکنش‌های واندروالسی، هیدروژنی در ماتریس پلیمری پراکنده شده‌اند. مقایسه تصاویر شکل (۶) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانومواد در ساختار نانوکامپوزیت احتمال تشکیل گونه‌های مجتمع در نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. اندازه‌گیری‌های انجام شده توسط نرم افزار دستگاه FE-SEM بیان داشته است که برای نانوکامپوزیت ۴ درصد وزنی اندازه میانگین ذرات اکسید سریم حاضر در ساختار برابر ۴۲ یا ۶۵ نانومتر و برای ساختار با ۸ درصد وزنی نانوذرات برابر ۷۴ نانومتر بوده است که در پاره ای از موارد تجمعات بالای صد نانومتر نیز مشاهده می‌شود. همچنین برای نانوکامپوزیت ۱۲ درصد وزنی نیز ساختارهای غار مانند با برآمدگی‌های دارای نانوذرات قابل تشخیص می‌باشد که از نظر مورفولوژی حالتی متفاوت از پلیمر سنتزی را نشان می‌دهد و تایید می‌کند که با افزایش درصد نانومواد آرایش مندی آنها در حالت‌های ساختاری اندکی تغییر یافته است. با مقایسه تصاویر اخذ شده می‌توان استنباط کرد که الگوهای ساختاری نانوکامپوزیت‌ها در اکثر موارد حالت پیوستگی خاصی نشان می‌دهد که تاییدی بر اثر تقویت کنندگی ساختاری نانومواد در این ماتریس بوده است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله نانوکامپوزیت‌های فنل فرمالدهید با سریم اکسید که حاوی معرف هگزادوسیل تری متوکسی سیلان بوده با درصدهای مختلف نانوذرات به روش پلیمریزاسیون درجا و با کمک التراسونیک تهیه شده است. ساختار نانوکامپوزیت‌های فنل فرمالدهید با سریم اکسید توسط تست‌هایی همچون FT-IR, FE-SEM و TGA نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج در این تست‌ها نشان داده شده که نانوذرات سریم اکسید به یک شکل در پلیمر پخش شده‌اند که به وضوح دیده می‌شود. فنل فرمالدهید خالص نشان داده شده که ساختار آمورفی داشته و نانو

اشاره کرد که این تصاویر نشان دهنده این مطلب هستند که نانو ذرات CeO_2 به خوبی اصلاح شده و در سطح و داخل پلیمر پراکنده شده‌اند.



شکل (۶): تصاویر FE-SEM مربوط به پلیمر و نانوکامپوزیت‌ها

تصاویر FE-SEM به خوبی نشان می‌دهند که پلیمر دارای سطوح صاف می‌باشند. همچنین نانوذرات اکسید سریم دارای حالات کروی هستند. زمانی که نانوذرات اکسید سریم اصلاح شده در این ماتریس‌ها وارد می‌شوند، به دلیل برهمکنش‌های اضافی که ممکن است به علت حضور گروه‌های عاملی موجود در سطح نانوذرات و یا گروه کوپل کننده استفاده شده برای اصلاح سطح نانوذرات وارد سیستم شده باشند، برهمکنش‌هایی بین ذرات پلیمری و این عوامل ایجاد شود که باعث شده پلیمرها در ساختار نانوکامپوزیت در فرم‌هایی با ساختارهایی متفاوت نسبت به پلیمر خام نشان داده شوند. این تصاویر نشان می‌دهند که

interlayer for high-performance polymer solar cells, *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces.*, **2016**, 8:29101–29109.

[10] Bhanvase B.A., Darda N.S., Veerkar A.S., Shende S.R., Satpute S.H., Ultrasound assisted synthesis of PANI/ZnMoO₄ nanocomposite for simultaneous improvement in anticorrosion, physico-chemical properties and its application in gas sensing, *Sonawane, Ultrason. Sonochem.*, **2015**, 24: 87–97.

[11] Karimi-Maleh H., Biparva P., Hatami M., A novel modified carbon paste electrode based on NiO/CNTs nanocomposite and (9, 10-dihydro-9, 10 ethanoanthracene-11, 12-dicarboximido)-4-ethylbenzene-1, 2-diol as a mediator for simultaneous determination of cysteamine, nicotinamide adenine dinucleotide and folic acid, *Biosens. Bioelectron.*, **2012**, 48 : 270–275.

[12] Hatami M., Production and morphological characterization of low resistance polyimide/silver nanowire nanocomposites: potential application in nanoconductive adhesives, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **2017**, 28 :3897–3908.

[13] Yazdani S., Hatami M., Vahdat S.M., The chemistry concerned with the sonochemical-assisted synthesis of CeO₂/poly(amic acid) nanocomposites *Turk. J. Chem.*, **2014**, 38: 388–401.

[14] Hou Y., Cao S., Li X., Wang B., Pei Y., Wang L. Pei Z., One-step synthesis of dual clickable nanospheres via ultrasonic-assisted click polymerization for biological applications, *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces.*, **2014**, 6:16909–16917.

[15] Gardziella A., Pilato L.A., Knop A., Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, *Springer., New York*, **2000**.

[16] Hatami M., Azarkar B.F., Qandalee M., Hasanabadi H., Morphological investigation of synthetic poly(amic acid)/cerium oxide nanostructures *Polym. Eng. Sci.*, **2015**, 55:2339–2348.

[17] Hemalatha K.S., Rukmani., *K RSC Adv.*, **2016**, 6: 74354–74366.

[18] Lee S.S., Song., W Cho., M Puppala., H.L Nguyen., P Zhu., H Segatori., L Colvin., V.L Antioxidant properties of cerium oxide nanocrystals as a function of nanocrystal diameter and surface coating, *ACS Nano.*, **2013**, 7 :9693–9703.

کامپوزیت ها نیز شبکه ای شده اند. اتصالات عرضی قوی بین فنل فرمالدهید با نانوذرات سریم اکسید باعث افزایش خواص فیزیکی و شیمیایی این نانو کامپوزیت ها شده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت آموزشی و پژوهشی دانشگاه بناب و همچنین اعضای گروه مهندسی پلیمر به جهت حمایت از این فعالیت علمی اعلام می دارند.

منابع

- [1] Hatami M., Yazdan Panah M., Ultrasonic assisted synthesis of nanocomposite materials based on resole resin and surface modified nano CeO₂: Chemical and morphological aspects, *Department of Polymer Science and Engineering, University of Bonab.*, **2017**, 39 : 160–173.
- [2] Merhari L., Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology, *Springer, New York, Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications.*, **2009**.
- [3] Koo J.H., Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites, *Cambridge University Press., New York*, **2016**.
- [4] Huang X., Zhi C., Polymer Nanocomposites, *Springer., New York*, **2016**.
- [5] Delogu F., Gorrasi F., Sorrentino G. A., Kinetics and Nature of Mechanochemical Reactions, *Prog. Mater. Sci.*, **2017**, 86: 75–126.
- [6] Mallakpour S., Hatami M., Bionanocomposites preparation and characterization: dispersion of surface-modified ZnO nanoparticles in optically active poly(amide-imide) derived from 3,5-diamino-N-(4-hydroxyphenyl)benzamide and amino acid, *Des. Monomers Polym.*, **2011**, 14: 461–473.
- [7] Mallakpour S., Hatami M., Optically active poly(amide-imide)/zinc oxide hybrid nanocomposites based on hydroxyphenylbenzamide segments: Compatibility by using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane coupler, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2013** 55: 643–650.
- [8] Asghari S., Ramezani S., Ahmadipour M., Hatami M., Fabrication and morphological characterization of immobilized silver-loaded titanium dioxide nanoparticles poly vinyl alcohol nanocomposites, *Des. Monomers Polym.*, **2013**, 16:349–357.
- [9] Wang C., Cui Q., Wang X., Li L., Solution-processed 8-hydroquinolatholium as effective cathode

Preparation and characterization of cerium oxide and phenol formaldehyde nanocomposites

Mehdi Hatami*, Mohammadreza Yazdan Panah

Polymer Research Laboratory, Departemet of Polymer Science and Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran

Abstract:

A novel series of phenol formaldehyde (PF)/Cerium oxide (CeO₂) nanocomposites were prepared by insertion of different contents of surface modified CeO₂ nanoparticles into the in-situ polymerization media. The structural features of pure PF and PF/CeO₂ nanocomposites were studied by several techniques such as FT-IR, X-ray diffraction (XRD) and their morphology were inspected by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). FE-SEM micrographs demonstrated uniform nanostructure inorganic moieties in polymeric matrix and confirmed that the metal oxide nanoparticles were presented in nanoscale in nanocomposites structures.

Keywords: nanocomposites, phenol-formaldehyde, CeO₂ nanoparticles,

*Corresponding author: hatami@bonabu.ac.ir

سنتر نانو کامپوزیت پلی ۲ - آمینو بنزوئیک اسید - مونت موریلونیت برای جذب کروم (III)، بهینه سازی چند متغیره، مطالعه سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

سارینا احتشام زاده گنج بخش^۱، مصطفی حسین بیکی^{۲*}

۱- دانشگاه الزهراء، دانشکده زیست شناسی، گروه میکروبیولوژی

۲- دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

چکیده: تمرکز این پژوهش بر روی سنتر نانو کامپوزیت پلی-۲-آمینو بنزوئیک اسید - مونت موریلونیت برای جذب Cr^{3+} است. برای به حداکثر رساندن جذب Cr^{3+} ، پارامترهای مؤثر به روش سطح پاسخ بهینه سازی شدند. pH بهینه، زمان تعادل و مقدار جاذب به ترتیب برابر با ۰،۱، ۱۱ دقیقه و ۱۳ میلی گرم بود. مطالعه سینتیک نشان داد که فرایند جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می کند. مطالعه ترمودینامیک نشان داد که فرآیند جذب به صورت خود به خودی و گرماگیر است. علاوه مطالعه ایزوترمهای لنگمویر و فروندلیچ نشان داد که جذب کروم از مدل لنگمویر با ماکسیم ظرفیت ۲۵۰ میلی گرم بر گرم تبعیت می کند. بازیابی جاذب نیز با محلول ۱،۰ مول بر لیتر HCl انجام شد به طوری که بازده پس از ۳ چرخه جذب و واجذب بیش از ۷۰٪ بود.

واژه های کلیدی: فلزات سنگین؛ مونت موریلونیت؛ نانو کامپوزیت؛ پلیمر؛ کروم

۱- مقدمه

۰،۵ گرم MMT در ۵۰ میلی لیتر H_2SO_4 ۰،۲۵ مولار در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد. بعد از شستشو به ۵۰ میلی لیتر محلول آبی ۱،۰ گرم ۲-آمینو بنزوئیک اسید اضافه شده و ۱ ساعت در دمای ۵ تا ۱۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. در ادامه محلول آبی $K_2S_2O_8$ (۱ گرم در ۳۰ میلی لیتر آب) قطره قطره به مدت ۳۰ دقیقه به آن اضافه شد و واکنش بعد از ۱۲ ساعت هم خوردن در دمای اتاق تکمیل شد. رسوب سیاه به دست آمده با محلول HCl (۰،۱ مولار) و آب مقطر شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد بمدت ۶ ساعت خشک شد.

به علت خواص مکانیکی، حرارتی و مساحت سطح مناسب، خاک رس در تهیه نانو مواد هیبریدی به خصوص نانو کامپوزیت های پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. بر همین اساس خاک رس مونت موریلونیت (MMT) اسید فعال شده به عنوان یک بستر برای تهیه کامپوزیت پلی-۲-آمینو بنزوئیک اسید- خاک رس به کار گرفته شد و به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف یون های Cr^{3+} از محیط آبی استفاده شد. پارامتر مؤثر بر جذب Cr^{3+} با روش سطح پاسخ^۱ (RSM) بهینه سازی شد و همچنین مدل های سینتیک، ترمودینامیک و ایزوترم مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۲- بخش تجربی

۳-۱- مشخصه یابی نانو کامپوزیت

شکل ۱ - a الگوهای XRD مربوط به مونت موریلونیت خالص و نانو کامپوزیت پلیمری را نشان می دهد. با توجه به معادله براگ: $\lambda = 2d \sin \theta$ [۲] و نتایج XRD، فاصله ی صفحات (۰۰۱) برابر با ۱۲،۰۱

۲-۱- سنتر نانو کامپوزیت پلیمری

^۱ Response surface method

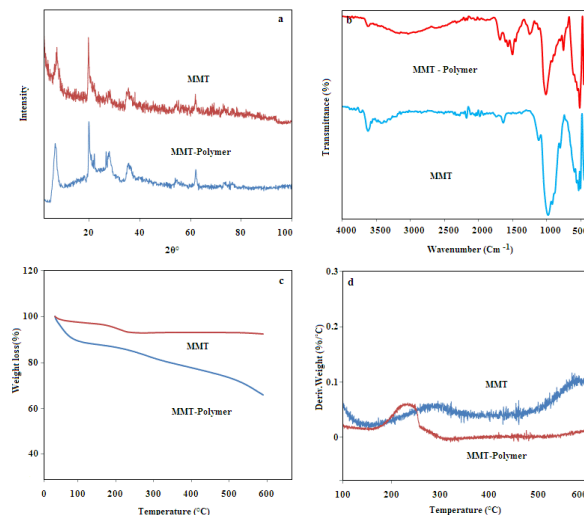
*hosseinbakim@gmail.com

شکل ۲ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که رس - پلیمر در قالب ذرات صفحه مانند کوچکی با ساختار غیرمتخلخل ظاهر شده است.

آنکستروم ($2\theta = 7.3$) بدست آمد. پس از پلیمریزاسیون، پیک اصلی به علت افزایش فاصله‌ی صفحات به یک زاویه پراکندگی پایین‌تر ($2\theta = 6/46$) شیفت پیدا کرد.

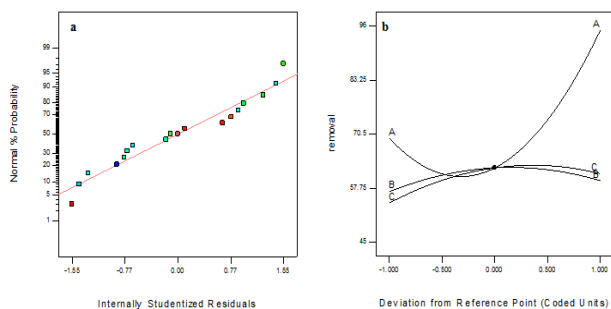
۳-۲- روش سطح پاسخ برای بهینه سازی پارامترها

سه متغیر مستقل که در این پژوهش بهینه شدند عبارتند از: pH (A)، زمان (B) و مقدار جاذب (C). نرم افزار Design-Expert 7.0.0 با طراحی باکس بنکن (BBD) مورد استفاده قرار گرفت. تعیین معناداری آماری معادله مدل، از آزمون F-test برای تجزیه و تحلیل واریانس ANOVA استفاده شد [4]. نتایج نشان می‌دهد که مقدار P برای درصد حذف ۰,۰۰۰۲ است که کمتر از ۰,۰۵ می‌باشد و اثبات می‌کند که مدل درجه دوم برای توصیف رابطه ریاضی بین پاسخ (درصد حذف، R%) و سه متغیر معنی‌دار است. انحراف معیار بین مقدار پیش بینی شده و تجربی برابر با ۳,۹۳ است و مقدار R^2 و R^2 معادل به ترتیب ۰,۹۷ و ۰,۹۳ است که همبستگی خوب پاسخ مشاهده شده و مقادیر پیش بینی شده را نشان می‌دهد. نسبت سیگنال به نویز ۱۶,۰۲ بود که نشان می‌دهد مدل برای جذب Cr^{3+} معنی‌دار است. شکل ۳-a نشان‌دهنده احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها است (NP). بر اساس نمودار اختلال در شکل ۳-b منحنی pH(A) انحنای شیب داری دارد که تأیید می‌کند که راندمان حذف نسبت به این عامل بسیار حساس است. خط مسطح مقدار جاذب و زمان تماس، بیانگر حساسیت کم پاسخ به تغییر این پارامترها است.



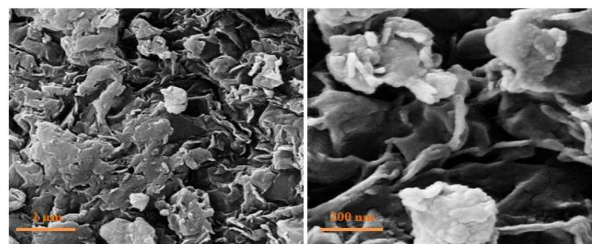
شکل ۱: الگوی پراش (a)، FTIR (b)، TGA (c) و DTG (d)

طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مربوط به خاک رس (شکل ۱-b)، حالت کششی OH و H_2O آزاد بر روی ساختار خاک رس را در 3630 cm^{-1} و 3440 cm^{-1} نشان می‌دهد. خمش Si-O، کشش Si-O-Si، و ارتعاش Al-OH و Mg-Al-OH به ترتیب در 1115 cm^{-1} ، 1060 cm^{-1} ، 920 cm^{-1} و 850 cm^{-1} نشان داده شده است. باندهای موجود در نواحی 3323 cm^{-1} (NH)، 2500 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} (COOH)، 1676 cm^{-1} (کشش C=O) و 1585 cm^{-1} (ارتعاش کربن-کربن حلقه بنزن) به بخش پلیمری مربوط می‌شود [۳]. تجزیه و تحلیل وزن سنجی گرمایشی برای خاک رس و نانوکامپوزیت پلیمری در شکل ۱-c و ۱-d نشان داده شده است. کاهش وزن ۳۱ درصد برای نانوکامپوزیت با افزایش دما تا $600\text{ }^\circ\text{C}$ به دلیل تخریب پلیمر رخ می‌دهد.



شکل ۳: نمودار احتمال نرمال (a) و منحنی اختلال (b)

نمودارهای سه بعدی (3-D) پاسخ (شکل ۴) برحسب دو عامل تجربی رسم شده است در حالی که عامل سوم در سطح مرکزی خود ثابت نگه داشته شده است. بر اساس نتایج، سطح بهینه پارامترها



شکل ۲: تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت

۳-۴ - مطالعه ایزوترم و تجزیه و تحلیل خطا

دو مدل ایزوترم پرکاربرد، یعنی لنگمویر و فروندلیچ برای توصیف اثر غلظت Cr^{3+} در فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفت. معادلات خطی به شرح زیر است:

$$C_e/Q_e = 1/(b Q_m) + (1/Q_m) C_e \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (4)$$

که در آن C_e (mg L⁻¹) مقدار تعادلی آنالیت هدف در فاز مایع است و Q_e مقدار یونهای فلزی جذب شده به ازای هر واحد جرم جاذب (mg g⁻¹) است. Q_m حداکثر ظرفیت جذب و b ضریب لنگمویر است. در معادله ۴، n و K_f ، ضرایب فروندلیچ هستند که از شیب و عرض از مبدا نمودارهای خطی بدست می آیند. نتایج مدل های ایزوترم در جدول ۲ نشان داد که هر دو مدل دارای درجه خطی بالایی هستند (بیش از ۹۵٪) و همچنین حداکثر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت های پلیمری ۲۵۰ میلی گرم بر گرم است. خطای میانگین ریشه (RMSE) برای ارزیابی مدل های ایزوترم مورد استفاده قرار گرفت [۶].

$$RMSE = \sum \left(\frac{Q_{exp} - Q_c}{Q_{exp}} \right)^2 \quad (5)$$

در این معادله Q_{exp} و Q_c داده های آزمایشی و محاسبه شده از مدل های غیر خطی هستند. نتیجه در جدول ۲ نشان داد که مدل لنگمویر دارای RMSE کمتری برای جذب کروم است بنابراین این مدل بهتر می تواند رفتار جذبی یونها را توصیف کند.

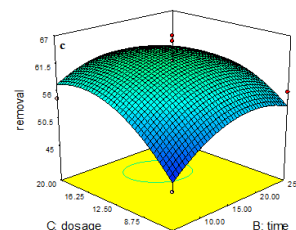
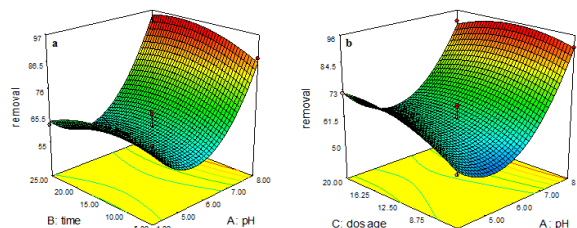
جدول ۲: داده های ایزوترم برای جذب کروم

	Langmuir	Freundlich	
Q_m (mg g ⁻¹)	250	n	1.57
R^2	0.95	K_f	21.1
b	0.072	R^2	0.96
RMSE	0.013	RMSE	0.028

۳-۵ - مطالعه ترمودینامیک و واجذب

برای ارزیابی اثر دما بر جذب کروم، آزمایش در دمای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ درجه سانتی گراد با غلظت اولیه کروم برابر با ۲ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۱۰ میلی گرم انجام شد. مشاهده شد که با افزایش

عبارت است از pH برابر با ۸، زمان ۱۱ دقیقه و میزان جاذب ۱۳ میلی گرم.



شکل ۴: منحنی سه بعدی اثرات متقابل پارامترها

۳-۳ - مدل های سینتیکی

برای ارزیابی تغییرات جذب با زمان، مدل های خطی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد استفاده قرار گرفت.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_1 t \quad (1)$$

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t \quad (2)$$

در این معادلات k_1 ، k_2 ، Q_e و Q_t به ترتیب عبارتند از ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول (min⁻¹)، ثابت سرعت مرتبه دوم (g mg⁻¹ min⁻¹)، مقدار جذب شده به ازای واحد جرم در تعادل و در هر زمان t [۵]. نتایج در جدول ۱ نشان داد که هر دو مدل دارای درجه خطی خوبی هستند، اما Q_e به دست آمده بر اساس مدل مرتبه دوم انحراف کمی (۱،۶٪) از مقدار تجربی دارد، از این رو این مدل به عنوان مکانیزم سینتیکی برای فرایند جذب پذیرفته شد.

جدول ۱: داده های سینتیکی برای جذب کروم

	R^2	0.74
First order	K_1	0.19
	Q (mg/g)	1.0
Second order	R^2	0.99
	K_2	0.63
	Q (mg/g)	8.13
	Q_{exp} (mg/g)	8.0

منابع

- [1] M. Jollands, R.K. Gupta, Effect of mixing conditions on mechanical properties of Poly(lactide)/montmorillonite clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*. 118 (2010) 1489–1493.
- [2] M.H. Baki, F. Shemirani, R. Khani, M. Bayat, Applicability of diclofenac-montmorillonite as a selective sorbent for adsorption of palladium(II); kinetic and thermodynamic studies, *Analytical Methods*. 6 (2014) 1875–1883.
- [3] M. Hossein Beyki, M. Shirkhodaie, M.A. Karimi, M.J. Aghagholi, F. Shemirani, Green synthesized Fe₃O₄ nanoparticles as a magnetic core to prepare poly 1, 4 phenylenediamine nanocomposite: employment for fast adsorption of lead ions and azo dye, *Desalination and Water Treatment*. 3994 (2016) 1–12.
- [4] A. Buntic, M. Pavlovic, K. Mihajlovski, M. Randjelovic, N. Rajic, D. Antonovic, S. Siler-Marinkovic, S. Dimitrijevic-Brankovic, Removal of a cationic dye from aqueous solution by microwave activated clinoptilolite - Response surface methodology approach, *Water, Air, and Soil Pollution*. 225 (2014) 1816–1829.
- [5] K. Zargoosh, H. Abedini, A. Abdolmaleki, M.R. Molavian, Effective Removal of Heavy Metal Ions from Industrial Wastes Using Thiosalicylhydrazide-Modified Magnetic Nanoparticles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52 (2013) 14944–14954.
- [6] P.X. Sheng, Y.P. Ting, J.P. Chen, Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the Marine Alga *Sargassum* sp. in single- And multiple-metal systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46 (2007) 2438–2444.
- [7] H. Daraei, A. Mittal, M. Noorisepehr, J. Mittal, Separation of chromium from water samples using eggshell powder as a low-cost sorbent: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*. 53 (2015) 214–220.

دمای واکنش، حذف افزایش یافت که نشان می‌دهد جذب کروم بر جاذب از فرایند گرماگیر پیروی می‌کند.

جدول ۳: داده‌های ترمودینامیکی جذب کروم

	ΔG (kJ mol ⁻¹)		ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
	298K	308K	318 K	
	-7.4	-7.81	-8.27	+5.52
				+43.33

پارامترهای ترمودینامیکی برای فرآیند جذب، ΔS ، ΔH (kJ mol⁻¹)، ΔG (kJ mol⁻¹) و ΔG (kJ mol⁻¹) را می‌توان با استفاده از معادلات زیر مورد ارزیابی قرار داد [۷]؛

$$\Delta G = -RT \ln (Q_e/C_e) \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\ln (Q_e/C_e) = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (8)$$

که در آن R و T به ترتیب ثابت گازها (۸٫۳۱۴ × ۱۰^{-۳} kJK⁻¹ mol⁻¹) و دمای مطلق (K) است. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش دمای واکنش، مقدار انرژی گیبس کاهش می‌یابد و بیانگر آن است که برهمکنش به صورت خود به خودی است. مقدار ΔH برابر با kJ mol⁻¹ ۵٫۵۲ تخمین زده شد. مقدار مثبت ΔS نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک جامد - محلول است و همچنین نشان دهنده تمایل جاذب به سمت یون‌های کروم است. برای بازیابی جاذب محلول‌های HCl (۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۵، ۱٫۰ و ۱٫۰ مولار) استفاده شد. مشاهدات نشان داد که با استفاده از ۵ میلی لیتر محلول یک مولار HCl و جذب بیش از ۹۰ درصد بود، علاوه بر این، مشخص شد که جاذب پس از ۳ چرخه جذب و جذب، بازده حذف خوبی دارد (بیش از ۷۰٪).

۴ - نتیجه‌گیری

یک سیستم جذبی کارآمد برای حذف Cr³⁺ با استفاده از نانوکامپوزیت پلیمری ایجاد شد. مونت موریلونیت اسید فعال به عنوان یک بستر برای تهیه کامپوزیت پلی ۲- آمینو بنزوئیک اسید- MMT استفاده شد. مدل سینتیک و ایزوترم به خوبی با مدل مرتبه دوم و لنگمویر همخوانی داشت. مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که جذب کروم بر روی نانوکامپوزیت پلیمری خود به خودی و گرماگیر است

Synthesis of poly 2 – aminobenzoic acid – montmorillonite nanocomposite for Cr (III) adsorption: Multivariate optimization, kinetic, isotherm and thermodynamic study

Sarina Ehteshamzadeh Ganjbakhsh^a, Mostafa Hossein Beyki^{b*}

^a Department of Microbiology, Faculty of Biology, Alzahra University, Tehran, Islamic Republic of Iran

^b School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Islamic Republic of Iran

Abstract:

This research focuses on synthesis of poly-2-aminobenzoic acid – montmorillonite for Cr³⁺ adsorption. To maximize Cr³⁺ adsorption effective parameters was optimized with response surface methodology. Optimum pH, equilibrium time and adsorbent dosage were 8.0, 11 min and 13 mg, respectively. Kinetic study revealed that adsorption process followed second order model. Thermodynamic study showed that adsorption process is spontaneous and followed endothermic path. Moreover, Langmuir and Freundlich isotherm model study showed that chromium adsorption followed Langmuir model with maximum capacity of 250 mg/g. To make the adsorption process more economic regeneration of the sorbent was also performed with 1.0 mol L⁻¹ of HCl solution as the adsorption efficiency was more than 70% after 3 cycle of sorption and desorption.

Keywords: Heavy metals; Montmorillonite; Nanocomposite; polymer; chromium

*Corresponding author: hosseinbakim@gmail.com

ساخت و بررسی غشای نانو فیلتراسیون اصلاح شده با گوتیت / لپیدوکروسیت جهت حذف آلودگی رنگ نساجی

الهام امامی^۱، صبا چمن آزاد^۱، میر مهدی ابوالقاسمی^{۱*}

۱- آزمایشگاه پژوهشی، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

چکیده: در پروژه‌ی حاضر، ساخت و بررسی غشای نانو فیلتراسیون که با گوتیت / لپیدوکروسیت جهت حذف آلودگی رنگ نساجی اصلاح شده است مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیزهای متعددی از قبیل SEM برای تشخیص مورفولوژی و بررسی تخلخل غشای نانو فیلتراسیون اصلاح شده با ۰/۵، ۱ و ۲/۵ درصد گوتیت / لپیدوکروسیت انجام شده است. تصاویری که از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بدست آمده، نشان می‌دهد که مورفولوژی غشای نانو فیلتراسیون که اصلاح شده با گوتیت / لپیدوکروسیت به حالت نانو تبدیل شده است. همچنین عملکرد غشای نانو فیلتراسیون اصلاح شده با گوتیت / لپیدوکروسیت بمنظور حذف آلاینده‌ی رنگی راکتیو آبی ۱۹ بررسی شده اند، نتایج نشان می‌دهد که غشای نانو فیلتراسیون که با ۱ درصد گوتیت / لپیدوکروسیت اصلاح شده اند در مقابسه با غشای فاقد آن کارایی حذف را تا ۹۸/۵ درصد افزایش داده است.

واژه‌های کلیدی: غشا، گوتیت، لپیدوکروسیت، راکتیو آبی ۱۹

مقدمه

که در این مورد، روش‌های معمول حذف رنگ از لحاظ اقتصادی نامطلوب و یا از لحاظ فنی پیچیده می‌باشند. روش‌های مختلفی مانند جذب، انعقاد (لخته شدن)، اکسیداسیون پیشرفته، جداسازی غشایی برای حذف رنگ‌ها به کار می‌روند از آنجایی که هزینه‌های مربوط به برنامه‌های تحقیقاتی برای حذف ناخالصی‌ها زیاد می‌باشد. بنابراین، نیاز به توسعه رنگ‌زدایی جدید و ترکیب روش‌ها برای رسیدن به نتایج قابل قبول در کاربردهای صنعتی احساس می‌شود [۱،۲]. به‌طور کلی رنگ‌های پیچیده و مرکب، سرطان‌زا می‌باشند برای نمونه رنگ آنتراکینون مقاومت خوبی در برابر تجزیه شدن داشته و برای مدت زیادی در پساب باقی می‌ماند. رنگ‌های راکتیو محلول در آب می‌باشند و ۵-۱۰٪ از آن‌ها می‌تواند شدت رنگ بالایی ایجاد کند که مشکلات جدی را در محیط به وجود می‌آورد.

در پی جهش بزرگ در پیشرفت فناوری، آلودگی محیط‌زیست به یکی از مهم‌ترین مسائل روز تبدیل شده است. در میان تمام پساب‌های صنعتی، فاضلاب تولیدشده توسط صنعت نساجی یکی از آلوده‌ترین پساب‌ها، با در نظر گرفتن دو مشکل اساسی حجم بالای پساب و ترکیب آن می‌باشد. رنگ اولین آلاینده‌ای است که در پساب‌های صنعتی شناخته می‌شود و مقدار کم آن در آب بسیار نمایان (قابل رؤیت) و نامطلوب می‌باشد. تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های سخت و دشوار است؛ زیرا رنگ‌ها دارای مولکول‌هایی پایدار، مقاوم در برابر هضم هوازی و باثبات در مقابل عوامل اکسیدکننده می‌باشند. مشکل دیگر غلظت پایین مولکول‌های رنگ در پساب‌های صنعتی است

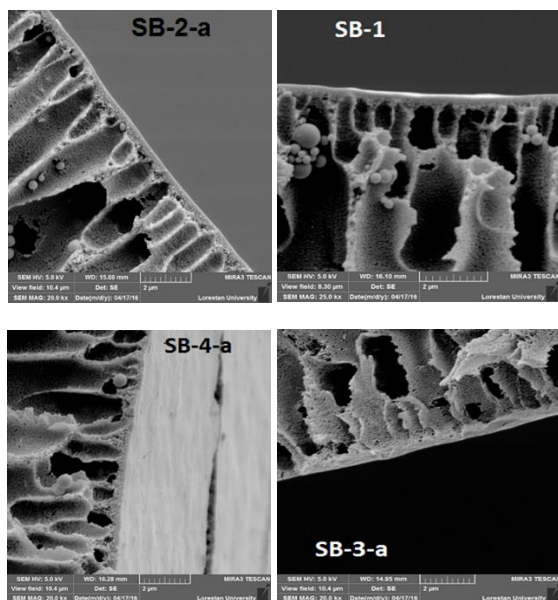
ریخته‌گری اضافه می‌کنیم بعد از گذشت ۲۴ ساعت سپس به مدت ۱۵ ساعت در حالت ساکن نگه‌داشته می‌شود تا حباب‌ها از بین برود، بعد از گذشت این زمان محلول بر روی شیشه کاملاً صاف و تمیز با استفاده از تیغه ثابت‌شده در ضخامت ۱۵۰ میکرومتر کشیده می‌شود. سپس شیشه به‌سرعت وارد حمام آب شده تا غشای نامتقارن متخلخل تشکیل گردد.

جدول ۱- درصد‌های مختلف ترکیبات جهت تهیه نانو ذرات

کد غشا	DMCA	PES	Geo/Lep	PVP
SB1	۷۸	۲۰	-	۲
SB2	۷۷/۵	۲۰	۰/۵	۲
SB3	۷۷	۲۰	۱	۲
SB4	۷۵/۵	۲۰	۲/۵	۲

نتایج و بحث

بررسی مورفولوژی غشاهای ساخته‌شده



شکل ۱- تصاویر FE-SEM مقطع عرضی غشاهای نانو کامپوزیت: (SB1) پلی اتر سولفون خالص، (SB2) ۵٪ درصد وزنی Geo/Lep، (SB3) ۱٪ وزنی Geo/Lep، (SB4) ۲/۵٪ وزنی است به تغییر زبری

این موضوع تمرکز بیشتر بر روش‌ها و فناوری‌های جدید جهت حذف رنگ از انواع مختلف پساب‌ها، را می‌طلبد. یکی از فرآیندهای نوین و روبه رشد در حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی، فیلتراسیون غشایی است. در فرآیندهای غشایی، جداسازی رنگ غالباً با روش اسمز معکوس (RO) و نانو فیلتراسیون (NF) انجام می‌شود. از مزایای سیستم NF در مقایسه با RO می‌توان به فشار عملیاتی پایین‌تر همراه با بازده قابل قبول در جداسازی رنگ اشاره کرد [۳].

بخش تجربی

سنتز نانو ذرات جاذب گوئیت و لپیدوکروسیت

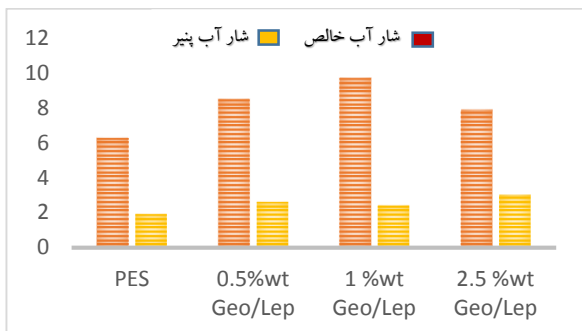
۴/۸۵ گرم از $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ را در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل می‌کنیم و با استفاده از KOH ۴/۸ مولار pH آن را به ۱۲ می‌رسانیم و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار می‌دهیم و بعد از آن به مدت ۷۰ دقیقه در کوره و در دمای $100^\circ C$ نگه‌داشته شده و بعد از آن سانتریفوژ می‌کنیم.

برای سنتز لپیدوکروسیت ابتدا ۱۲g از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، $1/6$ از $(C_6H_{12}N_4)$ و $4/2g$ از $NaNO_2$ هرکدام به ترتیب در ۵۰، ۲۰ و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌شوند. محلول رسوبی $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $C_6H_{12}N_4$ بلافاصله مخلوط می‌شود رسوب حاصل با محلول $NaNO_2$ در دمای $30^\circ C$ تیتیر می‌شود سپس در دمای $55^\circ C$ به مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار می‌دهیم و سپس در دمای محیط خشک می‌کنیم [۴].

روش ساخت غشای پلیمری اصلاح‌شده با نانو ذرات

گوئیت / لپیدوکروسیت

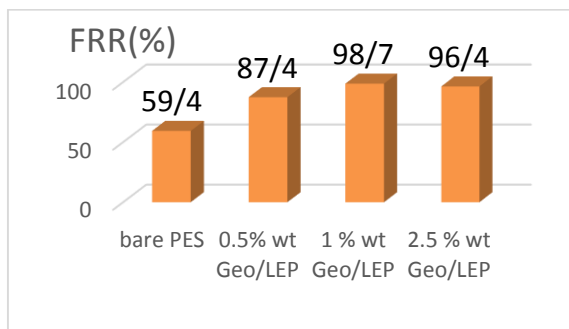
طبق جدول ۱ ابتدا درصد‌های مختلفی از نانو ذرات را در حلال دی متیل استامید حل می‌کنیم سپس در دستگاه امواج فراصوت قرار داده و زمانی که نانو ذرات به‌خوبی در حلال موردنظر پراکنده شدند محلول را روی دستگاه همزن قرار می‌دهیم تا مخلوط گردد سپس پلی اتر سولفون و PVP را به محلول



شکل ۳- مقایسه شار آب خالص و شار آب پنیر در غشاهای نانو کامپوزیت

درصد بازیابی فلاکس (FRR)

پس از بررسی رسوب توسط آب پنیر مقدار بازیابی فلاکس در غشای PES خالص تنها ۵۹/۴ درصد است. افزایش بازیابی فلاکس در غشای اصلاح شده با نانو ساختارها نشان می-دهد پروتئین می تواند به راحتی از غشا شسته شود. این افزایش FRR با افزایش آب دوستی غشا، حداکثر ۹۸/۷ برای ۱ درصد وزنی مشاهده شد و در ۲/۵ درصد وزنی به ۹۶/۴ رسیده است



شکل ۴- نمودار درصد بازیابی جریان (FRR)

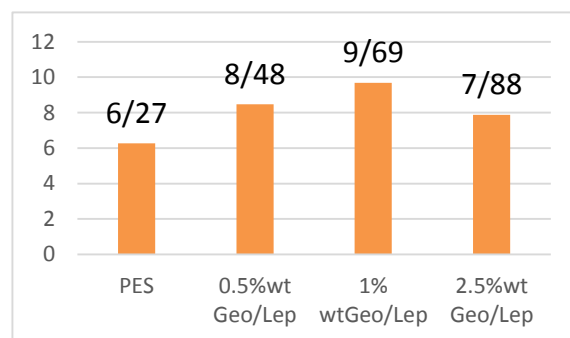
عملکرد نانو فیلتراسیون برای حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود حذف آلاینده در غشای PES خالص ۸۳/۴٪ می باشد، و این مورد برای غشای نانو کامپوزیتی ۱، ۰/۵ و ۲/۵ درصد وزنی به ترتیب به بالاترین مقدار خود رسیده که نشان دهنده عملکرد بهتر غشای اصلاح شده می باشد. وجود گره های هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی سطح

سطح نسبت داده شود. Geo/Lep

در این تصاویر غشای دارای ۰/۵ و ۱ درصد وزنی پخش شدن نانو ذرات را بر روی سطح غشا نسبت به PES خالص را نشان می دهد در حالی که در ۲/۵ درصد وزنی کلوخه شدن ذرات و عدم پخش نامتناسب را نشان می دهد.

با توجه به نتایج نمودار در شکل ۲ شار عبوری آب خالص (PWF) تمامی غشاهای نانو کامپوزیتی از غشای PES بیشتر می باشد. در غلظت ۲/۵ درصد وزنی به دلیل کلوخه شدن نانو ذرات و گرفتگی حفرات و همچنین افزایش ضخامت لایه بالایی غشا و متراکم شدن آن نتایج حاصل از رد و نفوذ کاهش می یابد.



شکل ۲- نمودار شار آب خالص

به منظور بررسی ظرفیت ضد رسوبی غشاهای نانو کامپوزیتی از خوراک آب پنیر استفاده می شود. اثر مثبت آب دوستی سبب کاهش جذب پروتئین در غشا نانو کامپوزیتی شده بنابراین آب دوستی عامل مؤثر در سطح جذب می باشد.

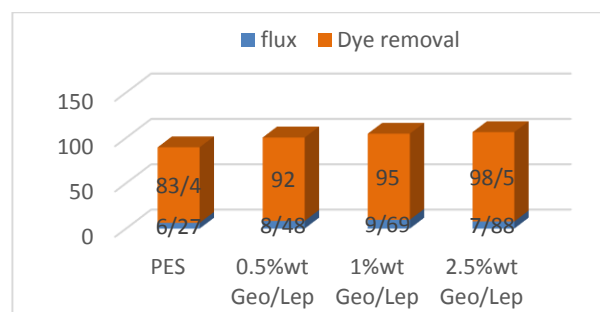
Fe (II) in the presence of citric acid, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2015**, 312, 73-80

[3] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, C. Lan, *Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, Desalination, **2011**, 268, 117-125

110, 7-12

[4] S. Hewa-Kapuge, S. McDougall, A.A. Hoffmann, *Effects of methoxyfenozide, indoxacarb, and other insecticides on the beneficial egg parasitoid Trichogramma nr. brassicae (Hymenoptera: Trichogrammatidae) under laboratory and field conditions*, Journal of Economic Entomology, **2003**, 96, 1083-1090

نانو ذرات گوتیت / لپیدوکروسیت سبب وقوع شار خروجی مناسب و حذف بالاتر مولکول‌هایی با بار منفی رنگ می‌شود.



شکل ۵- میزان حذف آلاینده رنگی راکتیو آبی ۱۹

نتیجه گیری

با در نظر گرفتن مزایای فرآیندهای غشا در مقایسه با روش‌های جداسازی دیگر و همچنین، شار خروجی بالا و درصد حذف مناسب غشاهای نانو فیلتراسیون، روش اصلاحی به کاررفته در این پژوهش می‌تواند در توسعه فرآیند فرآیندهای غشایی مؤثر باشد همچنین می‌تواند غشاهای مناسبی برای تصفیه فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی به شمار آیند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه مراغه بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی اعلام می‌دارد.

منابع

- [1] P. Borer, S.M. Kraemer, B. Sulzberger, S.J. Hug, R. Kretzschmar, *Photodissolution of lepidocrocite (γ -FeOOH) in the presence of desferrioxamine B and aerobactin*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **2009**, 73, 4673-4687
- [2] R. Chen, S. Zhao, H. Liu, X. Song, Y. Wei, *Preparation and photocatalytic activity of lepidocrocites obtained by photocatalytic oxidation of*

composition of nanofiltration membrane modified with goethite/lepidocrocite for the removal textile dye pollutant

Elham Emami^a, Saba Chaman Azad^a, Mehdi Abolghasemi^{a*}

^a *Research Laboratory, Department of Analytical Chemistry, University of Maragheh, Maragheh, Iran*

Abstract:

In the present project, composition of nanofiltration membrane was used to modify with goethite/lepidocrocite for the removal textile dye pollutant. To elucidate the chemical composition, morphology and porosity nanofiltration membrane treated with goethite/lepidocrocite with 0.5, 1, 2.5 percent a thorough characterization such as SEM were performed. The obtained scanning electron microscopy (SEM) images of treated with goethite/lepidocrocite illustrated that nanofiltration treated with goethite/lepidocrocite can converted the morphology to nanoparticle. Also, nanofiltration membrane treated with goethite/lepidocrocite performance was considered for the removal of reactive blue 19 pollutant. Results demonstrate that nanofiltration membrane treated with 1 percent goethite/lepidocrocite enhanced the removal efficiency to 98.5 percent at comparison with untreated nanofiltration.

Keywords: Membrane; Goethite; Lepidocrocite; Reactive blue 19

*Corresponding author: Mehdiabolghasemi@gmail.com

ساخت غشای پلی اترسولفون اصلاح شده با هالوسیت/ پلی آنیلین جهت حذف آفتکش متوکسی فنوزاید

الهام امامی^۱، صبا چمن آزاد^۱، میرمهدی ابوالقاسمی^{۱*}

۱-آزمایشگاه پژوهشی، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

چکیده: در پروژه حاضر، ساخت و بررسی غشای پلی اتر سولفون که با هالوسیت / پلی آنیلین برای حذف آفت کش متوکسی فنوزاید اصلاح شده است مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیزهای متعددی از قبیل SEM، برای تشخیص مورفولوژی و بررسی تخلخل غشای پلی اتر سولفون اصلاح شده با ۰/۵، ۱ و ۲/۵ درصد هالوسیت / پلی آنیلین انجام شده است. تصاویری که از میکروسکوپ الکترونی رومشی (SEM) بدست آمده، نشان می دهد که مورفولوژی غشای فیلتراسیون که اصلاح شده با هالوسیت / پلی آنیلین به حالت نانو تبدیل شده است. هم چنین عملکرد غشای پلی اتر سولفون که با هالوسیت / پلی آنیلین بمنظور حذف آفت کش متوکسی فنوزاید بررسی شده اند، نتایج نشان می دهد که غشای نانو فیلتراسیون که با ۱ درصد هالوسیت / پلی آنیلین اصلاح شده اند در مقابسه با غشای فاقد آن کارایی حذف را تا ۹۲ درصد افزایش داده است.

واژه های کلیدی: غشا، پلی اتر سولفون، هالوسیت، پلی آنیلین، متوکسی فنوزاید

مقدمه

مختلف در زمینه های کاربردی از جمله حذف آلاینده های مختلف باشد [۱-۳].

آفت کش ها ترکیبات سنتزی یا طبیعی هستند که برای کنترل یا از بین بردن آفات مورد استفاده قرار می گیرند آفت کش ها همیشه مستقیماً باعث مرگ آفات نمی شوند بلکه ممکن است وسیله ای برای کشتن آفات باشند (فرمون) یا آفت را پراکنده کنند و باعث کاهش جمعیت آنها در منطقه مورد نظر باشند. بسیاری از محصولات غذایی پس از شسته شدن حاوی باقیمانده آفت کش می باشند که وارد چرخه آب و خاک می شود و سبب کاهش کیفیت آنها می شود با توجه به خطرات و سمیت متوکسی فنوزاید برای سلامت انسان، باقی مانده های آن در میوه ها و سبزی ها می تواند به عنوان خطری برای انسان مطرح و باعث بیماری ها خاص شود، لذا شناسایی و تعیین مقدار آفت کش ها مانند متوکسی فنوزاید که در اثر سم پاشی میوه ها و

هالوسیت کاربردهای فراوانی در آزادسازی مواد به صورت کنترل شده، نانو راکتورها، نانو تمپلت ها و جذب آلاینده ها دارد. با توجه به این که هالوسیت ساختار نانولوله ای دارد انتظار می رود قادر به جذب مواد بخصوصی باشد. اخیراً کاربردهای هالوسیت در جذب آلاینده ها و دیگر مواد به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال جذب آبی متیلن و یا سبز مالاشیت به طور وسیعی به وسیله نانولوله های هالوسیت بررسی شده است. نانو کامپوزیت پلی آنیلین/هالوسیت به دلیل رسانایی الکتریکی بالا، پایداری محیطی خوب، تهیه آسان و کاربردهای بسیار متنوع از مهم ترین نانو کامپوزیت پلیمری محسوب می شود. نانو کامپوزیت های حاوی هالوسیت با قابلیت رسانایی الکتریکی می تواند موضوعی جدید با پتانسیل

سپس به مدت ۱۵ ساعت در حالت ساکن نگه داشته می شود تا حباب ها از بین برود، بعد از گذشت این زمان محلول بر روی شیشه کاملاً صاف و تمیز با استفاده از تیغه ثابت شده در ضخامت ۱۵۰ میکرومتر کشیده می شود. سپس شیشه به سرعت وارد حمام آب شده تا غشای نامتقارن متخلخل تشکیل گردد.

جدول ۱- درصد های مختلف ترکیبات جهت تهیه نانو ذرات

کد غشا	DMCA	PES	HNT-PAN	PVP
SB1	۷۸	۲۰	-	۲
SB2	۷۷/۵	۲۰	۰/۵	۲
SB3	۷۷	۲۰	۱	۲
SB4	۷۵/۵	۲۰	۲/۵	۲

نتایج و بحث

همانطور که در تصاویر شکل ۱ دیده می شود، همه غشاهای ساخته شده، دارای ساختار غشایی قابل قبولی می باشند. نوعی از ساختار غیرمتقارن، شامل لایه بالایی فشرده و متراکم و لایه زیرین حفره دار با ساختار انگشت مانند مشاهده می شود. در تصاویر گرفته شده، غشای پلی اتر سولفون خالص ساختار نسبتاً اسفنجی (تخلخل کمتر) با لایه بالایی ضخیم دارد. متراکم و ضخیم بودن لایه بالایی، بیانگر تأخیر در دوفازی شدن محلول پلیمری در مرحله تشکیل غشا می باشد. تغییر در لایه بالایی با اضافه شدن نانو ذرات هالوسیت/ پلی آنیلین در تصاویر نمایان است. این لایه در غشاهای نانو کامپوزیت، نازک و حفره دار می باشد. در این غشاهای لایه پایینی نیز ساختار حفره دار با حفره های بزرگ (MV) و مقداری نانو ذرات محبوس شده در داخل حفره ها دارد. با توجه به تصاویر SEM مقطع عرضی غشا، اضافه نمودن نانو ذرات به طور چشم گیری سبب افزایش تخلخل توده غشا نسبت به غشای پلی اتر سولفون خالص می شود؛

سبزی ها مصرف می شود، حائز اهمیت می باشد. بنابراین ارائه روش هایی که بتوان این عوامل آلاینده را از محیط حذف کرد حائز اهمیت می باشد [۴].

بخش تجربی

سنتر نانو ذرات هالوسیت پلی آنیلین (HNT-PAN-10)

ابتدا مقدار ۱۰ میلی لیتر (۰/۱ mol) از آنیلین تقطیر شده را با ۳۵۰ میلی لیتر از اسید هیدروکلریک ۱ مولار مخلوط کرده و به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم می زنیم در مرحله ی بعدی، هالوسیت را با الک ۱۰۰ میکرون یکنواخت کرده و به مقدار ۵۰۰ mg وزن می کنیم و به محلول تهیه شده اضافه می کنیم با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم می زنیم و سپس به مدت ۳۰ دقیقه محلول را در حمام التراسونیک و حمام یخ قرار می دهیم تا دمای آن تقریباً به ۵-۰ درجه سانتی گراد برسد. در مرحله بعد مقدار ۲۵ گرم آمونیوم پر سولفات (۰/۱ mol) را در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل می کنیم و در حمام یخ قرار می دهیم تا دمای آن نیز به محدوده ۵-۰ درجه سانتی گراد برسد، محلول آمونیوم پر سولفات را کم کم و در مدت ۳۰ دقیقه به محلول اصلی که با همزن مغناطیسی هم زده می شود اضافه می کنیم تا واکنش پلیمریزاسیون انجام گیرد. سپس به مدت ۲۴ ساعت محلول هم زده می شود تا واکنش به طور کامل انجام گیرد و سپس محلول را با قیف بوختر صاف می کنیم و به وسیله آب شستشو می دهیم، شستشو را تا جایی انجام می دهیم که pH محلول زیر صافی تقریباً به pH آب مقطر برسد. نهایتاً محصول را در آون خشک کرده وزن می کنیم، وزن خالص محصول به دست آمده ۱۵/۸۱۹ g بوده و رنگ ظاهری محصول سیاه می باشد [۵].

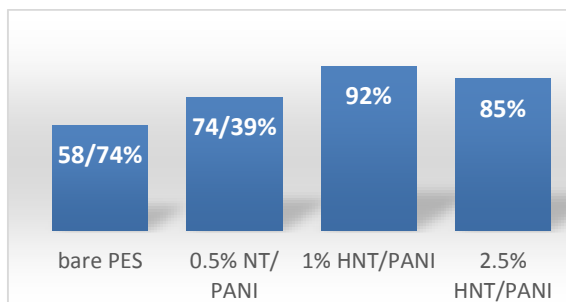
طبق جدول ۱ ابتدا درصد های مختلفی از نانو ذرات را در حلال دی متیل استامید حل می کنیم سپس در دستگاه امواج فراصوت قرار داده و زمانی که نانو ذرات به خوبی در حلال مورد نظر پراکنده شدند محلول را روی دستگاه همزن قرار می دهیم تا مخلوط گردد سپس پلی اتر سولفون و PVP را به محلول ریخته گری اضافه می کنیم بعد از گذشت ۲۴ ساعت

همه‌ی غشاهای اصلاح‌شده با نانو ذرات نسبت به پلی اتر سولفون خالص FRR بالاتری دارند که به‌طور خاص برای ۱٪ وزنی هالوسیت/ پلی آنیلین بیشترین مقدار می باشد.

عملکرد نانو فیلتراسیون در حذف آفت‌کش

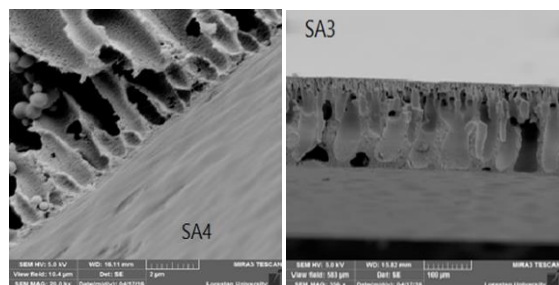
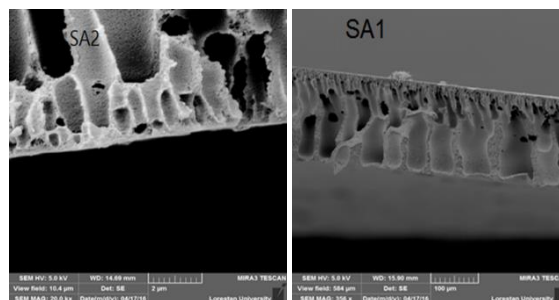
متوکسی فنوزاید

در این پژوهش، برای بررسی عملکرد غشاهای نانو فیلتراسیون، آزمایش فیلتراسیون خوراک آفت‌کش متوکسی فنوزاید و محاسبه درصد حذف انجام می‌شود. آفت‌کش متوکسی فنوزاید خوراک با حل کردن ۱۰۰ ppm در یک لیتر آب دیونیزه آماده می‌گردد همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تمام غشاهای اصلاح‌شده دارای شار خروجی بیشتری در آزمایش فیلتراسیون خوراک نسبت به پلی اتر سولفون خالص هستند که می‌تواند به علت حضور نانو ذرات در ماتریس غشا و حفره‌دار بودن سطح بالایی و دیواره‌ها و واکنش شیمیایی بین سطح بالایی غشا و متوکسی فنوزاید مربوط شود.



شکل ۳- عملکرد نانو فیلتراسیون در حذف آفت‌کش متوکسی فنوزاید

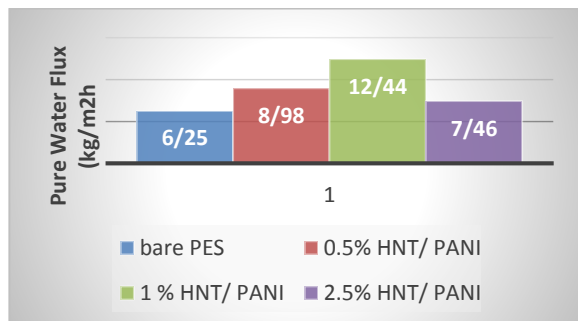
آزمایش جداسازی با استفاده از دستگاه HPLC مورد بررسی قرار گرفت، طبق نمودارهای مشاهده شده در شکل ۴ تمامی طیف‌ها نشان می‌دهد که در pH خنثی جذب بیشتر بوده که این مربوط به pKa ترکیب متوکسی فنوزاید می‌باشد و در محدوده اسیدی و بازی ترکیب جذب پایین‌تر و حتی تخریب ترکیب شده، همچنین در ۲/۵٪ وزنی غشای اصلاح‌شده با نانوذره



شکل ۱- تصاویر FE-SEM مقطع عرضی غشاهای نانو کامپوزیت: (SA1) پلی اتر سولفون خالص، (SA2) ۰/۵ درصد وزنی هالوسیت/ پلی آنیلین، (SA3) ۱٪ وزنی هالوسیت/ پلی آنیلین، (SA4) ۲/۵٪ وزنی هالوسیت/ پلی آنیلین

ارزیابی عملکرد غشاها در شار آب خالص

شکل ۲- نتایج آزمایش شار آب خالص غشاهای نانو کامپوزیت هالوسیت / پلی آنیلین را نشان می‌دهد. غشای دارای ۱٪ وزنی بالاترین شار آب خالص به خود اختصاص داده است. بالاتر بودن شار آب خالص با بررسی خواص سطحی و برتری آب‌دوستی غشا قابل توجه می‌باشد. بنابراین، تأثیر بهتر ساختار هالوسیت/ پلی آنیلین برافزایش آب‌دوستی سطح و به طبع شار خروجی غشا کاملاً مشخص است.



شکل ۲- شار آب خالص غشای نانو کامپوزیت در فشار ۴ بار

خواص ضد گرفتگی آن‌ها در کنار حذف قابل قبول آلوده‌کننده‌ها صورت گرفته است. در این پژوهش، اصلاح غشای نانو فیلتراسیون پلی اتر سولفون با تغییر در محتوای محلول اولیه و استفاده از مواد افزودنی (نانو ذرات هالوسیت/ پلی آنیلین) انجام گردیده و نتایج زیر با بررسی خواص نانو ذات سنتز شده و عملکرد غشاها حاصل شده است.

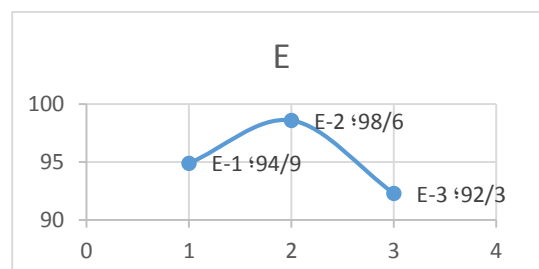
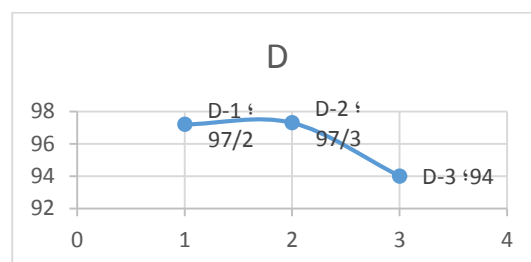
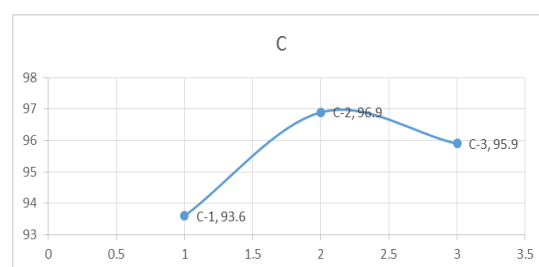
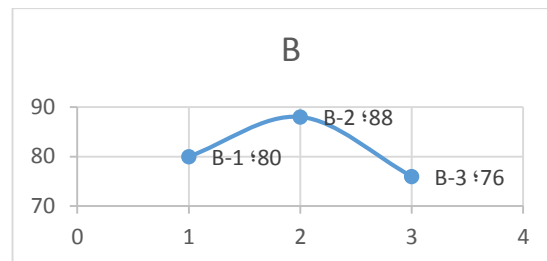
تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه مراغه بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی اعلام می‌دارد.

منابع

- [1] H. Yu, Y. Zhang, X. Sun, J. Liu, H. Zhang, *Improving the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of dextran grafted halloysite nanotubes*, Chemical Engineering Journal, **2014**, 237, 322-328
- [2] Z. Wang, H. Wang, J. Liu, Y. Zhang, *Preparation and antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes grafted with MPC via RATRP method*, Desalination, **2014**, 344, 313-320
- [3] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, *Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite*, Progress in Polymer Science, **2014**, 39, 1498-1525
- [4] M. Ghanbari, D. Emadzadeh, W. Lau, T. Matsuura, M. Davoody, A. Ismail, *Super hydrophilic TiO₂/HNT nanocomposites as a new approach for fabrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application*, Desalination, **2015**, 371, 104-114
- [5] S. Pineda, A.-M. Martínez, J.-I. Figueroa, M.-I. Schneider, P. Del Estal, E. Viñuela, B. Gómez, G. Smagghe, F. Budia, *Influence of azadirachtin and methoxyfenozide on life parameters of Spodoptera littoralis (Lepidoptera: Noctuidae)*, Journal of Economic Entomology, **2009**, 102, 1490-1496

هالوسیت/ پلی آنیلین بیشترین درصد حذف را دارد که حدود ۹۸/۲٪ می‌باشد



شکل ۵- نتایج حذف متوکسی فنوزاید در سه pH خنثی، اسیدی و بازی که به ترتیب، گروه B مربوط به پرمیت خروجی PES خالص، گروه C مربوط به پرمیت خروجی غشا نانو کامپوزیتی ۰/۵ درصد وزنی، گروه D مربوط به پرمیت خروجی غشا نانو کامپوزیتی ۱ درصد وزنی، گروه E مربوط به پرمیت خروجی ۲/۵ درصد وزنی غشای نانو کامپوزیتی

نتیجه‌گیری

غشاهای نانو فیلتراسیون از جمله فناوری‌های نوین در فرآیندهای جداسازی هستند که مطالعات فراوانی جهت بهبود

Preparation of polyethersulfone membrane modified with halloysite/polyaniline for the removal methoxyfenozide pesticide

Elham Emami^a, Saba Chaman Azad^a, Mehdi Abolghasemi^{a*}

^a Research Laboratory, Department of Analytical Chemistry, University of Maragheh, Maragheh, Iran

Abstract:

In the present project, composition of polyethersulfone membrane was used to modify with halloysite/ polyaniline for the removal methoxyfenozide pesticide pollutant. To elucidate the chemical composition, morphology and porosity nanofiltration membrane treated with halloysite/ polyaniline with 0.5, 1, 2.5 percent a thorough characterization such as SEM were performed. The obtained scanning electron microscopy (SEM) images of treated with halloysite/ polyaniline illustrated that nanofiltration treated with halloysite/ polyaniline can converted the morphology to nanoparticle. Also, nanofiltration membrane treated with halloysite/ polyaniline performance was considered for the removal of methoxyfenozide pollutant. Results demonstrate that nanofiltration membrane treated with 1 percent halloysite/ polyaniline enhanced the removal efficiency to 92 percent at comparison with untreated nanofiltration.

Keywords: Membrane; Polyethersulfone; Halloysite; Polyaniline; Methoxyfenozide

*Corresponding author: Mehdiabolghasemi@gmail.com

حذف سریع مس از محلول های آبی با استفاده از نانولوله های کربنی - خاک

دیاتومه مغناطیسی سنتز شده به روش تک مرحله ای

مصطفی حسین بیکی^{۱*}، محمد هادی قاسمی^۲

۱- دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

۲- سازمان جهاد دانشگاهی - دانشگاه تهران (ACECR)، گروه پژوهشی شیمی کاربردی

چکیده: در این تحقیق روشی آسان و سریع برای حذف مس از محیطهای آبی توسعه داده شد. برای این منظور نانولوله های کربنی چند دیواره سنتز شده با روش ترسیب بخارشیمیایی و به کمک کاتالیست آهن - خاک دیاتومه مورد استفاده قرار گرفت. به منظور ایجاد گروههای عاملی اسیدی و هیدروکسی در ساختار نانولوله ها و همچنین حذف کربن آمورف از ساختار نانولوله ها از اسید نیتریک غلیظ به عنوان اکسنده استفاده شد. شناسایی ساختار نانوکامپوزیت با تکنیک طیفسنجی مادون قرمز (FTIR) و آنالیز حرارتی وزنسنجی (TGA) انجام گرفت. زمان تعادل برای حذف مس در مدت ۱۰ دقیقه بدست آمد و در شرایط بهینه ($pH=8$) زمان ۱۰ دقیقه و مقدار جذب برابر با ۲۰ میلی گرم) ماکسیمم ظرفیت جذب معادل ۹۱ میلی گرم به ازای یک گرم جذب بدست آمد. بازیابی جذب به کمک محلول ۳ مولار هیدروکلریک اسید انجام گرفت و جذب قابلیت ۵ بار استفاده مجدد برای حذف مس را با کارایی بیش از ۹۰٪ از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: نانولوله های کربنی، فلزات سنگین، مس، خاک دیاتومه، جذب مغناطیسی

مقدمه

جویی در زمان و مصرف انرژی خواهد شد. عبارت دیگر روش متداول سنتز نانولوله های کربنی شامل روش ترسیب بخار شیمیایی^۱ (CVD) است که عبارت از تجزیه هیدروکربنها بر روی یک بستر کاتالیستی در حضور کاتالیستهای آهن، کبالت و نیکل می باشد [۳]. بر اساس موارد بیان شده در این تحقیق نانولوله های کربنی چند دیواره به کمک کاتالیست آهن دوپه شده در ساختار خاک دیاتومه و به روش CVD سنتز گردید. انتخاب خاک دیاتومه به دلیل دارا بودن مساحت سطح بالا، ساختار حفره مانند و ارزان بودن صورت پذیرفت [۴]. عبارت دیگر خاک دیاتومه به عنوان یک سوبسترا مانع تجمع کاتالیست و باعث توزیع یکنواخت کاتالیست آهن شده و در نهایت

قرار گرفتن طولانی مدت در معرض فلزات سنگین، به ویژه مس، باعث مشکلات تنفسی، آسیب کبد و کلیه و حتی مرگ می شود. از این رو حذف آن از محیطهای آبی از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۱]. فرآیند جذب سطحی به دلیل سادگی، مصرف کم حلال آلی، انعطاف پذیری در انتخاب جذب، و قابلیت استفاده مجدد از جذب، از کارآیی بیشتری نسبت به سایر تکنیک ها برخوردار است. از بین جاذبه های گوناگون مورد استفاده در حذف فلزات سنگین استفاده از نانولوله های کربنی و کامپوزیتهای مغناطیسی آن به دلیل خواص ویژه شیمیایی و فیزیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲]. تهیه نانولوله های کربنی مغناطیسی به روشهای متعددی می تواند انجام گیرد اما استفاده از روش در محل برای سنتز این ترکیب باعث صرفه

* نویسنده مسئول: hosseinbakim@gmail.com

¹ Chemical vapor deposition

از آن به ۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ اضافه شد و بمدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم زده شد و در پایان با کاغذ صافی جمع آوری و شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید.

بحث و نتیجه گیری

مغناطیس اشباع (M_s) برای کامپوزیت برابر 15.3 emu/g می باشد. خاصیت مغناطیسی ناشی از احیای آهن توسط هیدروژن در فرآیند CVD می باشد [۵]. نتایج نشان می دهد نانوکامپوزیت از خاصیت مغناطیسی مناسبی برخوردار است و می تواند به عنوان جاذب مغناطیسی بکار گرفته شود. طیف آنالیز حرارتی در شکل ۱ - الف نشان داده شده است. طیف یک مرحله کاهش وزن در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد که مربوط به نانولوله ها می باشد طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت قبل و بعد از فعالسازی با اسید در شکل ۱ - ب نشان داده شده است. در طیف نانوکامپوزیت قبل از فعالسازی با اسید پیک های مشاهده شده در ناحیه ۵۶۹، ۴۰۰ - ۸۰۰، ۱۰۶۰ و cm^{-1} مربوط به ارتعاش $Fe - O$ ، $Al - O$ و $Si - O$ می باشد [۶]. بعد از اکسیداسیون با اسید پیکهای جدیدی در ناحیه ۲۵۰۰ - ۳۵۰۰، ۲۹۱۹ و ۱۶۸۵ ظاهر شده است که مربوط به گروه $C - OH$ ، CH و $C=O$ می باشند [۷].

اثر pH

به منظور انتخاب pH بهینه، ۵۰ میلی لیتر از محلولهای مس با غلظت پنج میلی گرم بر لیتر و حاوی ۲۰ میلی گرم از جاذب در pH های مختلف (۱ - ۹) مورد آزمایش قرار گرفت. بعد از هم زدن به مدت پنج دقیقه جاذب به کمک آهنربا جدا گردید و غلظت مس در محلول جدا شده اندازه گیری شد و درصد حذف از معادله زیر محاسبه گردید.

$$\%R = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad (1)$$

کارایی روش سنتز را افزایش خواهد داد. نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده برای حذف مس مورد استفاده قرار گرفت. عوامل موثر بر راندمان حذف شامل pH، زمان و نوع شوینده برای بازیابی سامانه بهینه سازی شدند و ایزوترمهای جذبی لنگمویر و فروندلیچ نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

بخش تجربی

مواد و دستگاههای مورد نیاز

نیترات آهن ۹ آبه برای تهیه کاتالیست استفاده گردید. محلول استاندارد مس با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از انحلال مقدار مناسب از نمک نیترات مس ۵ آبه (شرکت مرک)، در مقدار کمی از اسد نیتریک غلیظ و سپس با به حجم رساندن در بالون ژوژه ۲۵ میلی لیتری تهیه گردید. طیف بینی زیر قرمز با استفاده از روش بازتابش کلی و با دستگاه Equinox 55 ساخت بروکر در محدوده ۴۰۰ - ۴۰۰۰ cm^{-1} ثبت گردید. ثبت آنالیز حرارتی با دستگاه TA-Q-50 انجام گرفت. برای اندازه گیری مس از اسپکتروفوتومتر جذب اتمی واریان ۴۰۰ مجهز به لامپ دوتریوم برای تصحیح زمینه و لامپ کاتدی تو خالی استفاده گردید. از یک دستگاه pH متر دیجیتال ساخت شرکت مترواوم - سوئیس مدل ۶۹۲ جهت اندازه گیری pH استفاده گردید.

سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی

به منظور آماده سازی خاک دیاتومه دوپه شده با آهن، ۲،۱۶ گرم از نیترات آهن درون ۱۰۰ میلی لیتر اتانول حل شد و سپس ۱،۰ گرم خاک دیاتومه به آن اضافه گردید. بعد از هم زدن به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق، ترکیب حاصل در دمای ۲۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت خشک گردید و سپس در دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. به منظور سنتز نانولوله های کربنی، ۰،۴ گرم از کاتالیست درون یک قایق سرامیکی قرار داده شد و به کوره گرافیتی افقی منتقل گردید. گاز آرگون به مدت ۱۰ دقیقه از آن عبور داده شد سپس جریان گاز متان برقرار شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد واکنش انجام شد. بعد از سرد شدن محصولات تا دمای اتاق، یک گرم

² Magnetic saturation

اثر زمان بر جذب مس

زمان هم زدن فاکتور مهمی در روش ناپیوسته است. زمان باید به حد کافی طولانی باشد تا استخراج کامل صورت گیرد، از طرف دیگر زمان استخراج باید در حد معقول باشد تا روش مورد نظر کاربرد عملی داشته باشد. برای بررسی اثر زمان بر کارایی استخراج مس، زمان برهم کنش بین ۲ تا ۱۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیش از ۹۵٪ جذب بعد از ۵ دقیقه صورت می گیرد و بعد از آن راندمان به آرامی افزایش می یابد بنابراین زمان ۱۰ دقیقه انتخاب گردید.

انتخاب محلول شوینده

همان طور که از منحنی اثر pH بر استخراج می توان دید، جذب مس روی جاذب در pH های کمتر از ۳ ناچیز است بنابراین انتظار می رود که واجد بی مس جذب شده، توسط محلول اسیدی امکانپذیر باشد. بنابراین محلولهای مختلفی از هیدروکلریک اسید با غلظتهای مختلف مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان می دهد که با استفاده از ۵ میلی لیتر از محلول ۳ مولار هیدروکلریک اسید واجد بی بهتری صورت می گیرد. بعلاوه استفاده مجدد از جاذب نیز بررسی شد و نتایج بیانگر آن است که جاذب قابلیت ۵ بار استفاده مجدد برای حذف مس با کارایی بیش از ۹۰٪ را دارا می باشد.

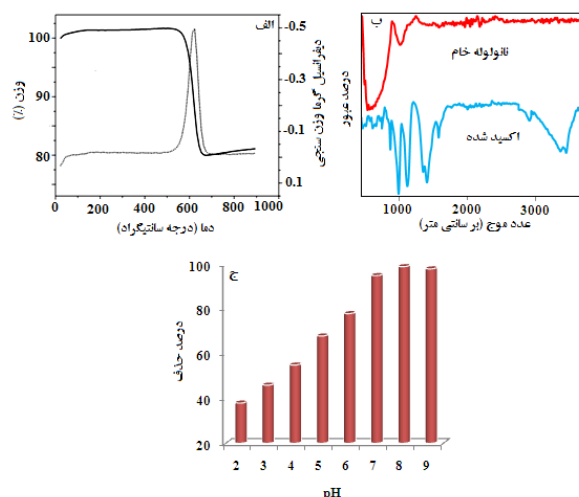
ایزوترم جذبی

همدماهای جذبی برای طراحی سیستم جذبی و توصیف برهمکنش جاذب و محلول مهم می باشند. معادله لنگمویر به صورت زیر بیان می شود.

$$Ce/Q_e = 1/(b q_m) + (1/q_m) Ce \quad (2)$$

در این معادله C_e بیانگر غلظت تعادلی جذب شونده در فاز مایع و Q_e (میلی گرم بر گرم) غلظت جذب شونده در فاز جامد می باشد، b و Q_m ضرایب لنگمویر هستند که به ترتیب بیانگر

در این معادله C_0 بیانگر غلظت اولیه و C_e (میلی گرم بر لیتر) بیانگر غلظت یونهای باقیمانده در محلول است.



شکل ۱ - آنالیز حرارتی (الف)، طیف زیرقرمز (ب) و اثر pH (ج) بر جذب مس

نتایج مربوط به اثر pH بر جذب مس بر روی جاذب در شکل ۱-ج نشان داده شده است. براساس نتایج با افزایش pH مقدار جذب افزایش می یابد و در $pH=8$ بیشترین راندمان بدست می آید. بعبارت دیگر با کاهش pH محلول گروههای هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید در سطح جاذب پروتونه شده و قابلیت کمتری برای جذب مس دارند. در pH کمتر از هفت جذب مس بیشتر همراه با یونهای دو ظرفیتی است و در pH بالاتر از هفت جذب گونه های هیدروکسی چند هسته ای ($Cu(OH)^+$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$, $Cu_3(OH)_4^{2+}$, $Cu_4(OH)_4^{4+}$) صورت میگیرد. عامل دیگر در کاهش جذب مس در محیط اسیدی انحراف یان - تدر برای کمپلکس هشت وجهی مس با مولکولهای آب می باشد. در pH های پایین، کمپلکس $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ به دلیل کشیدگی پیوند در راستای محور Z، و نزدیکی جفت الکترون پیوندی به اتم مرکزی، اتم مس در این راستا غنی از الکترون خواهد بود و تنها از دو محور x و y برهمکنش موثری با سطح جاذب خواهد داشت بنابراین کمتر روی سطح باز داری می شود [۸،۹].

نتیجه گیری

نانولوله کربنی مغناطیسی به روش یک مرحله ای با تکنیک CVD و به کمک کاتالیست آهن دوپه شده در ماتریس خاک دیاتومه سنتز شدو برای حذف مس استفاده گردید. زمان جذب ۱۰ دقیقه و ماکسیم ظرفیت ۹۱ میلی گرم بر گرم بدست آمد. بعلاوه جذب مس از مدل فروندلیچ تبعیت می کند.

منابع

- [1] J. Fawell., M.J. Nieuwenhuijsen, British Medical Bulletin 68 (2003) 199–208.
- [2] M.A. Karimi., M.H. Ghasemi., M.J. Aghagoli., M.H. Beyki, Microchimica Acta 183 (2016) 1–7.
- [3] Y.A. B. Hu, B. Fugetsu, H. Yu, Journal of Hazardous Materials 217 (2012) 85–91.
- [4] H.P. P. Yuan, D. Liu, D.Y. Tan, K.K. Liu, H.G. Yu, Y.H. Zhong, A.H. Yuan, W.B. Yu., He, Microporous and Mesoporous Materials 170 (2013) 9–19.
- [5] K. Konno., K. Onoe., Y. Takiguchi., T. Yamaguchi, Green and Sustainable Chemistry 3(2013) 19–25.
- [6] Z.S. Kardar., M.H. Beyki., F. Shemirani, Food Chemistry 209 (2016) 241–247.
- [7] M. Hossein Beyki., M.H. Ghasemi., A. Jamali., F. Shemirani, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 46 (2017) 165–174.
- [8] M.H. Beyki., F. Shemirani., R. Khani, Journal of AOAC International 97(5) (2014) 1426–1433.
- [9] J.D. Cuppett., S.E. Duncan., A.M. Dietrich, Chemical Senses 31(7) (2006) 689–697.
- [10] K.Y. Foo., B.H. Hameed, Chemical Engineering Journal 156(1) (2010) 2–10.
- [11] Z. Ezzeddine., I. Batonneau-Gener., Y. Pouilloux., H. Hamad, Journal of Molecular Liquids 223 (2016) 763–770.

ثابت تعادل و ظرفیت تک لایه برای جذب می باشند. همدمای فروندلیچ از معادله زیر بدست می آید.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

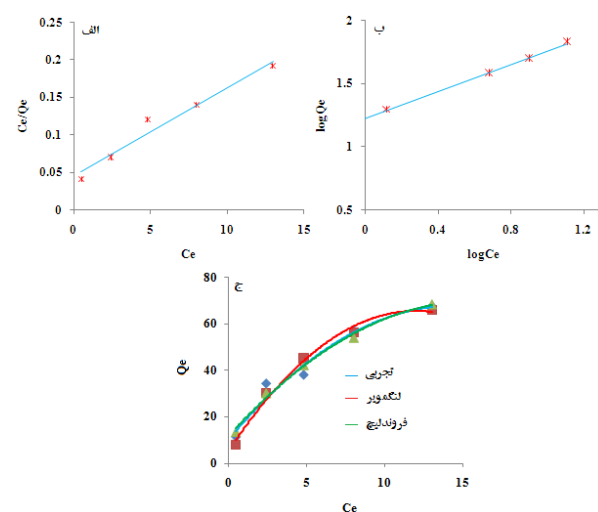
در این معادله K_f و n ضرایب فروندلیچ هستند. برای انتخاب بهترین مدل جذبی از آزمون مربع خی (χ^2) استفاده شد.

$$\chi^2 = \sum [(Q_{e, exp} - Q_{e, cal})^2 / Q_{e, cal}] \quad (4)$$

در این معادله Q_{exp} برابر ظرفیت جذب بدست آمده از آزمایش و Q_c ظرفیت پیش بینی شده بر اساس آزمون بیان شده است [۱۰، ۱۱]. بر اساس نتایج جدول ۱ و شکل ۲ منحنی فروندلیچ حالت خطی بهتری دارد بعلاوه این مدل χ^2 کوچکتری نیز دارد بنابراین جذب مس از مدل فروندلیچ تبعیت می کند.

جدول ۱: نتایج ایزوترم لنگمویر و فروندلیچ

مقدار	ضرایب	مدل
0.96	R^2	مدل
91.0	$Q_m(\text{mg/g})$	لنگمویر
0.24	b	لنگمویر
3.06	χ^2	لنگمویر
0.99	R^2	فروندلیچ
1.88	n	فروندلیچ
16.60	K_f	فروندلیچ
1.54	χ^2	فروندلیچ



شکل ۲ - مدل خطی ایزوترم لنگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و مدل غیر خطی (ج)